



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Efeito da fusão selectiva por laser(SLM) no processamento de pós de aço com alótropos de carbono

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Effect of Selective laser melting(SLM) in powder steel with carbon allotropes processing

Autor

João Manuel Carvalho Pinheiro

Orientador

Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira

Presidente	
Vogais	
Orientador	Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira
	Professora Catedrática da Universidade de Coimbra

Setembro, 2017

Citação

Agradecimentos

A realização pessoal e profissional não se concretiza, de uma maneira mais ou menos presente, sem a ajuda por partes de outras pessoas. Antes de particularizar, quero agradecer a todos o apoio que permitiu conclusão dos meus estudos.

À Professora Doutora Teresa Vieira que com a seu imensurável conhecimento e paciência para me guiar ao longo desta dissertação.

À Doutora Sofia Ramos, pela ajuda na máquina de pulverização catódica e por estar sempre disponível para ajudar.

Ao Daniel Gatões por me ter ajudado não só em todos os passos na utilização da maquina de fabricação aditiva, mas também ao longo deste trabalho.

Ao CDRsp por me permitido utilizar o equipamento de Fusão Selectiva por Laser.

À minha família por me darem todas as condições para concluir os estudos no ensino superior e por sempre me sentir acarinhado ao longo da vida. Sem eles eu não seria esta pessoa e muito lhes agradeço.

À Joana que incansavelmente sempre me motivou ao longo destes últimos anos. A tua amizade e companhia permitiram, nos bons e maus momentos, superar as minhas dificuldades.

Aos meus companheiros de mestrado: Fábio Cerejo, Rodrigo Coelho, Rafael Braga, Daniel Samec, Simone Tonicchia, Beata Sigeda, Ayesha Imran Qazi, Anais Gonçalves, Belisa Grilo, Celina Tempka, pela amizade que espero vindoura.

A todo o pessoal de laboratório que sempre me ajudou no que foi preciso.

Resumo

A necessidade de implementação de medidas mais amigas do ambiente é essencial em processos industriais do séc. XXI. O aproveitamento dos resíduos de eléctrodos de grafite dos processos de electroerosão da indústria de moldes foi um tema abordado neste trabalho. A utilização de grafite e de um dos seus produtos da exfoliação, o grafeno, em processos de fabrico aditivo, nomeadamente fusão selectiva por laser, foi o foco principal abordado. Aliar o reaproveitamento da grafite no processo de fusão selectiva por laser pode constituir uma nova oportunidade de negócio. Numa primeira instância grafite moída revestida com cobre por pulverização catódica, foi misturada com pó de aço ferramenta H13 para a produção de pastilhas em SLM. Os parâmetros utilizados foram otimizados em trabalhos anteriores para a produção de componentes deste tipo de aço. A segunda parte prendeu-se com a utilização de grafeno juntamente com pó de aço austenítico 316L, em que foi produzido um grupo de testes para optimização de parâmetros e, escolhidos os melhores valores, foram produzidas duas pastilhas. Por fim procedeu-se à caracterização das pastilhas com o intuito de perceber a presença de grafite revestida e grafeno e também análises de conductividade térmica para descortinar as propriedades térmicas das mesmas.

Palavras chaves:

Grafite revestida com cobre, Grafeno multi-camadas, Aço inoxidável 316L pós, Aço ferramenta H13 pós, Fusão selectiva por laser, Propriedades térmicas

Abstract

The need to implement environmentally friendly measures is essential in the industrial processes of the 20th century. The use of the graphite electrode residues from the EDM processes of the mold industry was an issue addressed in this work. The use of graphite and one of its exfoliation products, graphene, in additive manufacturing processes, namely Selective laser melting, was the main focus. Aligning the reuse of graphite in the process of selective laser fusion can be a new business opportunity. In a first instance ground graphite coated with copper by cathodic sputtering, it was mixed with H13 tool steel powder for the production of SLM parts. The parameters used were optimized in previous works for the production of components of this type of steel. The second part was with graphene mixed with austenitic steel powder 316L, in which a test group was produced for optimization of parameters and, with the best values chosen, two pellets were produced. Finally, we proceeded to the characterization of the pellets in order to perceive the presence of coated graphite and graphene and also analysis of thermal conductivity to uncover the thermal properties of the same.

Keywords:

Coated graphite with copper, multi-layer graphene, Stainless Steel 316L powders, Tool Steel H13 powders, Selective laser melting, Thermal properties

Índice de figuras

Figura 1.1. – Estruturas atômicas do diamante(a) e da grafite(b) ^[1]	4
Figura 1.2. - Esquema das força aplicadas numa exfoliação mecânica ^[4]	5
Figura 1.3. - Processo de clivagem micromecânica ^[4]	6
Figura 1.4. - Mecanismo de exfoliação pelo método de Sonificação ^[4]	6
Figura 1.5. - Fenômenos envolvidos no método de exfoliação num moinho de bolas ^[4]	8
Figura 1.6. - Publicações sobre grafeno desde a sua descoberta até ao ano de 2013 ^[33]	11
Figura 1.7. - Decomposição da grafite e as suas várias formas. No topo grafite(3D), do lado esquerdo fulereno(0D), ao centro nanutubo(1D) e do lado direito grafeno(2D) ^[34]	11
Figura 1.8. - Resumo das etapas envolvidas em fabricação aditiva ^[42]	13
Figura 1.9. - Esquema com os principais parâmetros do processo de SLM ^{[55][56]}	15
Figura 1.10. – Efeito “balling” em SLM ^[59]	16
Figura 1.11. – Mecanismo de formação de fissuras por gradientes térmicos ^[62]	17
Figura 1.11. – Análise de raios X do pó de aço inoxidável 316L ^[67]	24
Figura 2.16. – Equipamento utilizado em fabricação aditiva ^[72]	28
Figura 2.17. – Esquema da vista de cima com as posições do grupo de testes.....	30
Figura 3.18 – Distribuição granulométrica do pó de aço H13 com grafite revestida.	32
Figura 19 - Distribuição granulométrica do pó de aço 316L com grafeno.	32
Figura 20– Morfologia do pó de aço H13 com grafite revestida.....	33
Figura 21 - Morfologia do pó de aço 316L com grafeno.	33
Figura 22 – Pastilha de aço ferramenta H13 com grafite revestida.	35
Figura 23 - Análise por SEM do componente: a) ampliação 1000x; b) ampliação 5000x; c) ampliação 10.000x e d) 20.000x.	36
Figura 24 - Termogravimetria da pastilha de aço ferramenta H13 com grafite revestida. .	37
Figura 25 - Análise térmica(preto) e DSC(azul) da grafite revestida.....	38
Figura 26 - Análise de termogravimetria de alótropos de carbono entre outros ^[2]	38
Figura 27 – Grupo de testes fabricado por SLM.	39
Figura 28 – Observação em SEM da amostra A4.....	40
Figura 29 – Análise por difracção de raios x da amostra A4.....	41
Figura 30 – Análise termogravimétrica ao componente A4.	41
Figura 31 - Imagens em SEM da superfície da amostra B4 com ampliações: a) 1000x; b) 1500x.....	42
Figura 32 - Análise por difracção de raios x da amostra B4.....	43
Figura 33 - Análise termogravimétrica ao componente B4.	43
Figura 34 - Comparação de análises térmicas entre a amostra A4 e B4.....	44

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades gerais do grafeno.	21
Tabela 2 – Composição química do pó de aço ferramenta H13.	21
Tabela 3 – Composição química que compõe o pó de aço austenítico 316L.	23
Tabela 4 - Características do equipamento de SLM.	28
Tabela 5 – Valores dos parâmetros mantidos constantes ao longo da construção.	29
Tabela 6 – Valores dos parâmetros utilizados no fabrico dos suportes.	29
Tabela 7 – Valores dos parâmetros utilizados para o fabrico do corpo da peça.	29
Tabela 8 – Valores dos parâmetros utilizados para o contorno da peça.	29
Tabela 9 – Parâmetros utilizados na produção do grupo de testes.....	30

Índice

Índice de figuras	viii
Índice de Tabelas	ix
Siglas	xii
Símbolo	xii
Introdução.....	1
1. Estado da Arte	3
1.1. Materiais de origem do carbono	3
1.2. Grafeno, o material promissor	10
1.3. Processo aditivo.....	11
1.4. Fusão selectiva por laser	13
1.5. Fenómenos envolvidos na fusão do metal.....	15
1.6. Incorporação de grafeno em matrizes metálicas	17
2. Matérias-primas e métodos experimentais	18
2.0.1 Grafite.....	18
2.0.2. Grafeno	20
2.0.3 Pó de aço inoxidável ferramenta H13	21
2.0.4 Pó de aço inoxidável austenítico 316L.....	23
2.1. Técnicas de caracterização dos pós e componentes	24
2.1.1. Espectrometria por difracção laser	24
2.1.2. Microscopia electrónica de varrimento	25
2.1.3. Difracção de raios x.....	25
2.1.4. Termogravimetria.....	26
2.2. Técnica de revestimento de pós.....	26
2.2.1 Pulverização catódica com magnetrão	26
2.3. Técnica de processamento de pós	27
2.3.1 Fusão selectiva por laser.....	27
2.4. Caracterização dos componentes produzidos.....	30
2.4.1. Ensaio de condutividade térmica	31
3. Resultados e conclusões	31
3.1. Caracterização dos pós pelo método dos 4S's.....	31
3.1.1. Distribuição granulométrica e tamanho de partículas	31
3.1.2. Factor de forma	32
3.1.3 Estrutura	34

3.2. Caracterização das pastilhas	34
3.2.1. Pastilha de pó de aço H13 com grafite revestida.....	34
3.2.2. Pastilha de aço 316L com grafeno.....	39
Referências bibliográficas	46

Siglas

2D Two Dimension

AM Additive manufacturing

3D-CAD Three Dimension- Computer aided design

STL Stereolithography

SLM Selective laser melting

PBF Powder bed fusion

SPS Spark plasma sintering

DSC Diferential scanning calorimetry

Símbolo

E_a Densidade de energia

P Potência do laser

h Distância entre linhas de varrimento do laser

v Velocidade de varrimento

d Espessura de camada

n Número inteiro natural

λ Comprimento de onda

d Distância interplanar

θ Ângulo de difracção

k Conductividade térmica

Q Calor transmitido

L Espessura

A Área

ΔT Variação de temperatura

Δt Intervalo de tempo

Introdução

A necessidade de reaproveitamento de resíduos das mais variadas indústrias torna-se um tema de maior importância, no que toca à busca de maiores eficiências e tecnologias capazes de serem cada vez mais amigas do ambiente. Não só o reaproveitamento traz benefícios da ordem ambiental, como pode ser uma oportunidade de implementação de novos negócios, tornando o que de outra maneira era considerado como lixo, uma fonte de rendimento extra.

Com este intuito, uma das matérias-primas utilizadas neste trabalho surge da necessidade de aproveitamento de resíduos de eléctrodos de grafite utilizados na electroerosão nas indústrias electromecânica e de moldes. Devido ao processo de electroerosão grande parte da grafite é gasta, mas uma parte não é aproveitada e, normalmente, é entregue a empresas de tratamento de resíduos.

A grafite é composta por camadas sucessivas de átomos de carbono com forças atractivas de van der Waals entre elas. Se estas forças que compõe a matriz da grafite forem superadas, é possível decompor as camadas em novas estruturas como o fulereno, nanotubos, grafeno, entre outras, que contêm propriedades muito interessantes. O grafeno, entre as estruturas enunciadas, é a que se destaca pelas suas elevadas propriedades mecânicas, eléctricas e térmicas. A capacidade de decomposição da grafite é outra das potencialidades de negócio que o reaproveitamento dos eléctrodos pode introduzir.

A fabricação aditiva é uma das novas tendências para a produção industrial devido à sua capacidade de produção de componentes com as formas mais complexas sem que seja necessário recorrer a outras tecnologias. Entre as mais variadas técnicas de fabricação aditiva a que se mais destaca é a fusão selectiva por laser. Através da deposição de pós metálicos e com sucessivos varrimentos por laser, é possível a construção de peças previamente desenhadas em software.

O principal objectivo deste trabalho prendeu-se com a tentativa de conciliar a grafite reciclada e um dos seus alótropos (grafeno) com pós de aço, nomeadamente aço austenítico 316L e aço ferramenta H13, num processo de fusão selectiva por laser com a intenção de melhorar as propriedades térmicas das peças finais. Os vários parâmetros de construção foram testados para perceber quais se adequavam à mistura de pós. Por fim várias análises de caracterização foram realizadas aos componentes produzidos por SLM de modo a avaliar a presença do reforço (grafite e grafeno) na matriz metálica de aço.

A dissertação está dividida em três capítulos principais. O primeiro capítulo está dividido em duas partes, onde surge uma introdução aos alótropos de carbono, nomeadamente a grafite e grafeno, propriedades e algumas aplicações; é também feita uma análise detalhada aos métodos de exfoliação da grafite na obtenção de grafeno. A segunda parte do primeiro capítulo contempla o processamento por fusão selectiva por laser, a sua origem e trabalhos efectuados nesta área em que alótropos de carbono são parte fundamental. O segundo capítulo é composto pela descrição das matérias-primas e as várias técnicas de caracterização, revestimento e processamento. Por fim, o capítulo três descreve os resultados e conclusões, de acordo com as matérias-primas utilizadas.

1. Estado da Arte

1.1. Materiais de origem do carbono

O carbono é um dos elementos químicos mais comuns no Universo e pode se encontrar nos mais variados locais do nosso planeta sob várias formas e estados físicos. Carbono é o sexto elemento da tabela periódica e contém 4 electrões na última camada de valência. Esta característica permite combinar-se com vários tipos de elementos diferentes e consigo próprio.

No estado natural é possível encontrar quatro tipos de substâncias de carbono, com designação de alótropos de carbono, o carbono amorfo, diamante, grafite e, descoberto mais recentemente, fulereno (C_{60})^[1]. Apesar de serem compostos apenas por átomos de carbono as suas propriedades são bastante diferentes, enquanto que em relação ao diamante é possível obter durezas elevadas, a grafite já não possui a gama de valores do anterior. A diferença está, principalmente, relacionada com a forma(estrutura) com que os átomos de carbono se ligam entre si. No diamante a distância interatómica entre os átomos de carbono é de 0.154 nm e cada átomo apresenta uma ligação covalente do tipo sp^3 , com quatro outros átomos formando um tetraedro. Enquanto que a grafite apresenta átomos de carbono ligados com hibridizações do tipo sp^2 , em forma hexagonal com uma distância interatómica de 0.142 nm, em camadas paralelas sucessivas e apenas 3 dos átomos da camada de valência foram ligações covalentes. O electrão que não está ligado por forças covalentes, mas sim por forças de van der Waals, encontra-se distribuído entre estrutura e a camada de valência dos átomos de carbono^[2].

A grafite é composta por camadas sucessivas de planos de átomos de carbono ligados hexagonalmente. O espaço entre as sucessivas camadas dos átomos de carbono é de cerca de 0.335nm^[2] sendo uma distância relativamente grande e existindo apenas forças de van der Waals entre os electrões da camada seguinte, tornando a grafite mais susceptível a fracturas entre os planos de átomos de carbono (figura 1.1).

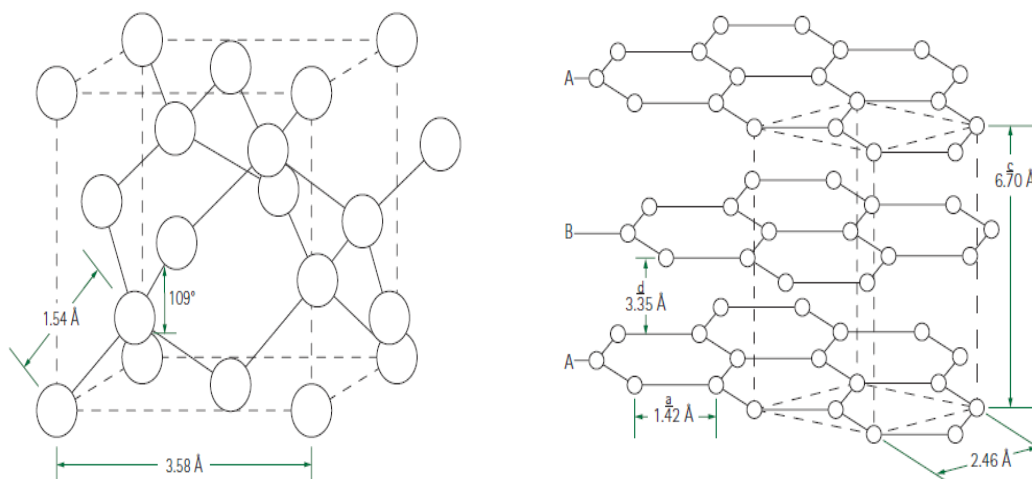


Figura 1.1. – Estruturas atômicas do diamante(a) e da grafite(b) [1].

Existem duas formas principais de como os planos de átomos de carbono na grafite se organizam. A forma mais comum é chamada de hexagonal em que existe uma sequência de planos segundo a ordem –ABAB-, ou seja, os átomos de carbono encontram-se sobrepostos sobre outras camadas. Uma das características deste tipo de grafite é a sua estabilidade termodinâmica [2]. A segunda forma é chamada de organização romboédrica. Para esta forma o cristal de grafite os electrões de valência das terceiras camadas encontram-se sobrepostos e apresentam uma sequência do tipo –ABCABC-. Esta forma da grafite é mais instável termodinamicamente e pode ser considerada tendo origem em defeitos no emparelhamento das camadas dos átomos de carbono. Não se encontra na forma natural, mas é possível encontrar presente na grafite hexagonal [1] [2].

Como foi mencionado anteriormente, a estrutura da grafite é bastante coesa nos planos de átomos de carbono, mas entre as sucessivas camadas destes, existe uma predominância de forças atractivas de van der Waals que, por norma, são mais fáceis de quebrar e assim tornam-se susceptíveis a rupturas quando sujeito a esforços mecânico. Esta característica permite que a grafite seja relativamente fácil de decompor em menor número de camadas e assim produzir pós e até de camadas com espessura de apenas um átomo de carbono(grafeno) [3].

Processos de exfoliação da grafite

Sendo a grafite constituída por um número, maior ou menor, de camadas de átomos de carbono, para se proceder ao desemparelhamento das mesmas é necessário superar as forças atractivas de van der Waals. Para tal acontecer podem ser utilizadas

técnicas de várias origens ^[4]^[5]. A utilização de técnicas mecânicas reside na aplicação de dois tipos de esforços no material grafítico: esforços com forças de corte e/ou forças normais ^[4] (figura 1.2).

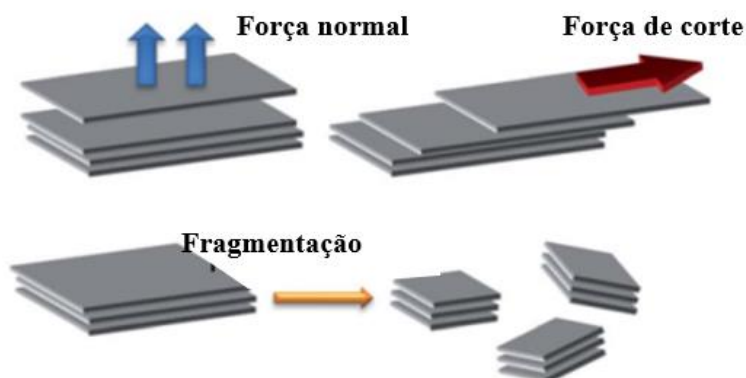


Figura 1.2. - Esquema das forças aplicadas numa exfoliação mecânica ^[4].

Por outro lado, existe a opção de uma expansão entre as camadas da grafite, que se irá traduzir em forças atractivas de menor magnitude, através de oxidação ou reacções químicas intercalares ^[5].

Ao aplicar uma força normal de intensidade superior às forças de atracção entre as camadas é possível remover folhas de carbono com espessuras até um único átomo de carbono. Para as forças de cortes, é possível promover o movimento das camadas através da capacidade de auto-lubrificação da grafite. De acordo com a figura 1.2, existe um terceiro método que se designa por fragmentação. Esta técnica permite que porções maiores do material sejam divididas em tamanhos menores através da aplicação dos esforços mecânicos. Com as partículas de menor tamanho, as forças de van der Waals entre as camadas serão mais reduzidas, tornando o processo de exfoliação mais eficiente. É possível obter grafeno com este método, mas este terá, invariavelmente, uma área lateral de pequenas dimensões, o que torna este processo não indicado para a produção de grafeno com áreas elevadas.

Clivagem micromecânica

A técnica que permitiu a obtenção da primeira folha de grafeno de mono-camada foi a clivagem micromecânica através do uso de uma fita cola adesiva (*Scotch tape*) ^[3]. O processo desta técnica é, em teoria, bastante simples. Uma porção de grafite é colada na fita adesiva e através de várias aplicações da superfície da fita na grafite são retiradas, sempre que se efectua o mesmo movimento, um menor número de camadas até que se

obtem grafeno de poucas camadas. A aplicação de forças normais é o responsável pela quebra de ligações de van der Waals entre as camadas (figura 3).

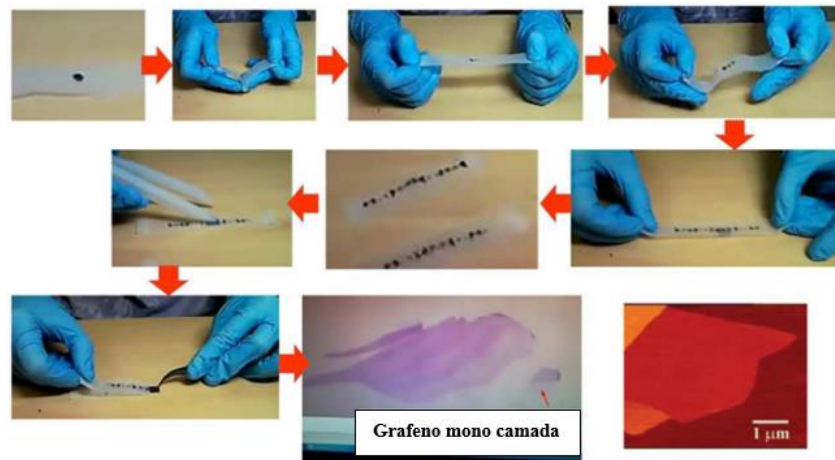


Figura 1.3. - Processo de clivagem micromecânica [4].

A introdução deste processo para a produção de grafeno é, no entanto, dificultada pela sua baixa reprodutibilidade em meios industriais, sendo usada, maioritariamente, em laboratório.

Sonificação

É um processo em que um sinal sonoro (ultrassons) é utilizado como meio de agitação de uma solução líquida. Um sinal eléctrico é convertido num sinal sonoro por um transdutor piezoeléctrico [6]. Existe semelhanças entre a exfoliação mecânica e a sonificação na medida em que são utilizadas forças mecânicas para separar as camadas, superando as forças de van der Waals, mas permite que a floculação não ocorra e assim obter um menor número de camadas e até grafeno mono-camada (figura 1.4).

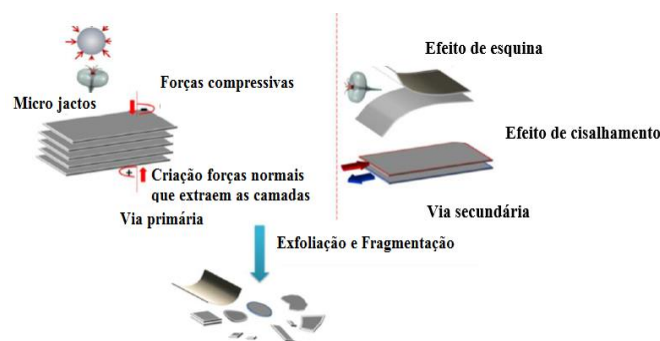


Figura 1.4. - Mecanismo de exfoliação pelo método de Sonificação [4].

Um dos métodos mais utilizados consiste na oxidação da grafite tornando-a hidrofílica e assim permite que moléculas de água se movam para a interface entre as camadas de grafite. Ao ser aplicada temperatura à grafite oxidada ocorre a evaporação da água e por consequência existe um aumento de volume que leva à expansão da interface,

sendo possível a produção de folhas de grafeno^[7]. Contudo a obtenção de grafeno por via de oxidação pode levar a defeitos na estrutura que pode tornar este material como não condutor em vez de semicondutor^{[8][9]}.

A utilização de solventes orgânicos, permite a obtenção de grafeno de poucas camadas e até mono-camada^{[7][10][11]}. As desvantagens deste método surgem no elevado preço dos solventes e a necessidade de serem manuseados com especial atenção.

A obtenção de grafeno através de sonificação num meio contínuo de água é especialmente difícil devido ao seu carácter hidrofílico. Um dos métodos utilizados para minimizar este problema é a introdução de surfactantes que permitem que as camadas de grafeno obtidas permaneçam em suspensão. Este método permite a obtenção de folhas de grafeno com menos de 5 camadas e com tamanhos laterais da ordem de várias centenas de nanómetros^[7]. Este método permite obter concentrações maiores de grafeno na solução do que utilizar sonificação com solventes orgânicos.^[12]

A utilização de líquidos iónicos para a exfoliação da grafite é outro dos métodos possíveis. Líquidos iónicos são sais inorgânicos ou semi-inorgânicos que se encontram na fase líquida a temperaturas inferiores a 100°C^{[5][13]}. Caracteriza-se por ser o método em que se consegue obter as maiores concentrações de grafeno em solução líquida, bem como grafeno com 6-7 camadas.^[13]

Exfoliação com recurso a temperatura

São processos em que a exfoliação ocorre devido a um aquecimento do meio. Para se superar as forças de atracção de van der Waals é necessário que se acumule pressões entre as camadas suficientemente intensas. Só é possível obter pressões se existir decomposição de grupos funcionais, presentes entre as camadas, em gases. Por esse motivo a utilização de grafite pura para este método não é viável, sendo necessário que a grafite esteja oxidada ou intercalada por compostos. Permitem velocidades elevadas de exfoliação^[14] e o uso de meio líquido para a exfoliação é evitado.

Moinho de bolas

Enquanto que nos métodos de clivagem micromecânica e sonificação são responsáveis pelas quebras das forças atractivas de van der Waals são as forças normais, quando se utiliza um moinho de bolas as principais forças a actuar na exfoliação são as de corte. As forças de corte em conjunto com o impacto das bolas presentes no moinho, podem levar a dois fenómenos (figura 1.5).

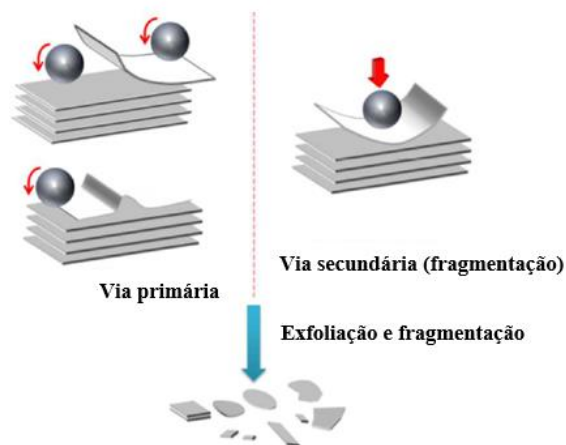


Figura 1.5. - Fenómenos envolvidos no método de exfoliação num moinho de bolas ^[4]. Enquanto que a exfoliação a partir das forças de corte é desejável, a fragmentação, através de forças de compressão, é um fenómeno que se deve evitar para obter um grafeno com menor número de defeitos possíveis.

É possível dividir os processos com o uso de moinho de bolas pelo meio contínuo e pelo tipo de instrumento utilizado. O modelo mais usado recentemente tem sido um moinho de bolas planetário, mas existem outros modelos como moinhos vibratórios. As vantagens do uso de moinho de bolas planetários passa pela alta funcionalização devido a altas energias de exfoliação ^[15] ^[16]. No entanto os grandes tempos de moagem (superiores a 24 horas) ^[15] e, em alguns casos, a necessidade de efectuar sonificação posteriormente ^[17], são algumas das desvantagens deste processo.

Segundo o meio continuo podemos classificar uma exfoliação com moinho de bolas como moagem em meio líquido e/ou meio seco.

A moagem em meio líquido teve como principais precursores do seu uso os trabalhos realizados por *Knieke et al.* ^[18] e *Zhao et al.* ^[19], em que grafite sólida foi exfoliada com recurso a solventes em meio aquoso. No caso de *Knieke et al.* foi usado um agente surfactante em água desionizada em moinho de bolas planetário enquanto que em *Zhao et al.* foi usado um moinho de bolas vibratórios com um solvente orgânico. Ambos reportaram a produção de grafeno com poucos defeitos e com boa dispersão na solução. Apesar de se designar por moagem em meio seco, a verdade é que são utilizados dispersantes sólidos ^[20], nomeadamente sais inorgânicos solúveis em água, pois a obtenção de grafeno sem recurso a solventes e/ou surfactantes ser menos eficiente ^[21].

Exfoliação electroquímica

Processo em que um meio condutivo na presença de um estímulo eléctrico, a grafite, que funciona como eléctrodo, vai ser corroída e é produzido grafeno funcionalizado através do solvente. *Liu et al.* ^[22] publicaram dos primeiros trabalhos de exfoliação electroquímica com recurso a líquidos iónicos, em que duas varas de grafite foram sujeitas a um potencial eléctrico de 15 V entre elas, num meio composto por água e um electrólito durante 6 horas. Terminado este período de tempo foi possível obter um precipitado de cor negra que, após sonificação, concluíram ser grafeno monocamada.

Posteriormente, *Sue et al.* ^[23] com recurso a ácido sulfúrico (H_2SO_4), hidróxido de potássio (KOH) e a um potencial eléctrico, conseguiram exfoliar grafite com sucesso e produzir, em poucos minutos, grafeno com cerca de 5 camadas. O recurso à exfoliação electroquímica com o uso de vários tipos de electrólitos e potenciais, é possível obter das mais variadas conformações de carbono. *Parvez et al.* ^[24] recorreram a sais inorgânicos (Sulfato de amónio ($(NH_4)_2SO_4$), sulfato de sódio (Na_2SO_4), e sulfato de potássio (K_2SO_4) como electrólitos e no fim do processo de exfoliação conseguiram obter, no total, cerca de 85% de grafeno com 1-3 camadas. Outras substâncias de carbono foram sintetizadas como nanofitas e nanopartículas ^[25] e nano grafite oxidada ^[26].

Exfoliação com recurso a detonação

Para se proceder à exfoliação da grafite por este tipo de método, é necessário que no decorrer de uma detonação o calor e a onda de choque produzida seja suficientemente grande para quebrar as forças van der Waals. *Sun et al.* ^[27] exfoliaram grafite com recurso a um explosivo líquido, numa câmara de detonação. Ao caracterizarem o produto da explosão foi possível identificar folhas de grafite nanométrica. Apesar de ser um método muito eficiente e com um custo relativamente baixo não foi possível, até ao momento em que esta dissertação foi escrita, produzir grafeno sem defeitos e/ou impurezas com recurso a explosões.

Exfoliação com recurso a fluídos supercríticos

A utilização de fluídos supercríticos na interface entre camadas da grafite e, ao depressurizar, o seu volume vai aumentar que por consequência torna o espaçamento entre camadas maior. Com um aumento de espaçamento entre camadas a magnitude das forças de van der Waals será menor, tornando a exfoliação da grafite mais fácil. *Pu et al.* ^[28] utilizou CO_2 supercrítico a 45°C e 100 bar durante 30 min e foi possível obter grafeno com cerca de 10 camadas.

Devido às altas difusividades é possível utilizar outros fluídos que, em regiões de Pressão e Temperatura supercríticas, difundem na interface entre as camadas de grafite e permitem uma exfoliação facilitada. *Hadi et al.* ^[29] reportam que o uso de etanol em regiões supercríticas a obtenção de grafeno de poucas camadas com espessuras na ordem de 0.78 nm. *Rangappa et al.* ^[30] utilizaram etanol, N-metil-2-pirrolidona (NMP) e N-Dimetilformamida (DMF) para a obtenção de grafeno, com menos de 10 camadas, de alta qualidade em 15 min.

1.2. Grafeno, o material promissor

Nesta era de procura por métodos cada vez mais amigos do ambiente e eficientes, o uso de novos materiais é cada vez mais uma área em desenvolvimento. Uma das possíveis soluções para uma otimização de eficiência pode residir no uso de materiais 2D, que devido às suas características, abrangem um largo leque de propriedades diferentes. É definido por material 2D um material em que a organização atômica e a resistência de ligações ao longo de duas dimensões são similares e muito mais fortes que numa terceira dimensão ^[31]. É esperado que as áreas de aplicação variem desde electrónica, armazenagem de gases, indústria automóvel, entre outras. Dentro desta categoria existem vários exemplos de materiais, mas aquele que se destaca, é o grafeno.

De entre as várias substâncias 2D, uma das que revela um maior interesse é o grafeno. O grafeno é um material estudado desde o séc. XX^[32] mas só no ano de 2004 é que os investigadores em conjunto com os seus colaboradores, da Universidade de Manchester(Reino Unido) e do Instituto de Tecnologia de Microelectrónica em Chernogolovka(Russia), conseguiram identificar, sintetizar e estudar algumas das propriedades do grafeno. Através de uma exfoliação mecânica de grafite pirolítica foi possível produzir filmes de grafeno com tamanho até 10 μm ^[3]. Desde a sua descoberta o número de artigos e de pesquisa sobre grafeno tem vindo a aumentar exponencialmente. A figura 1.6 mostra evolução do número de publicações até ao ano de 2013.

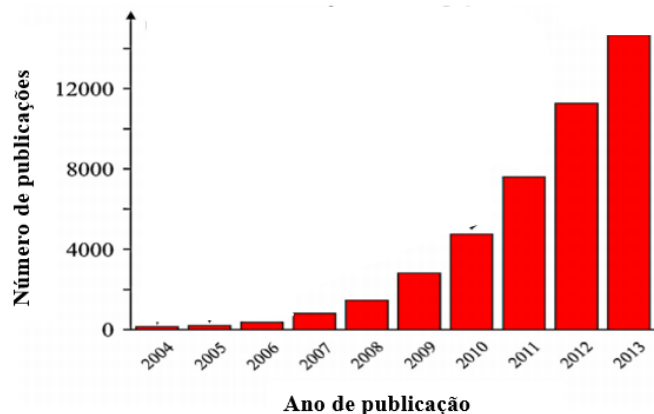


Figura 1.6. - Publicações sobre grafeno desde a sua descoberta até ao ano de 2013 [33].

Grafeno é definido como uma única camada de átomos de carbono numa rede hexagonal com a forma de um favo de mel com ligações do tipo sp^2 . A distância entre átomos de carbono é da ordem dos 0.142 nm. É a unidade básica da dos vários tipos de alótropos de carbono (figura 1.2).

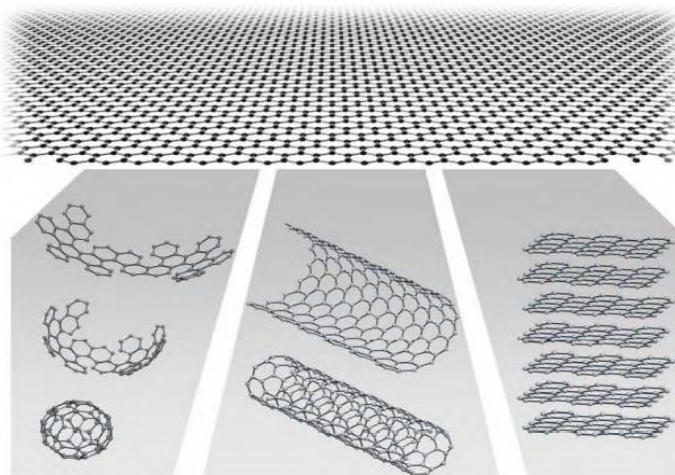


Figura 1.7. - Decomposição da grafite e as suas várias formas. No topo grafite(3D), do lado esquerdo fulereno(0D), ao centro nanutubo(1D) e do lado direito grafeno(2D) [34].

As propriedades deste tipo de material são, teoricamente, das melhores que existem à disposição. As suas propriedades mecânicas conseguem superar aços, com módulo de Young na ordem dos 1 TPa [35]. Possui uma condutividade térmica, na ordem dos $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [36], e mobilidade eléctrica, cerca de $(250\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$ [37] elevadas o que permite, por exemplo, um potencial enorme na utilização da indústria electrónica.

1.3. Processo aditivo

A necessidade de fomentar novos processos de transformação na industria levou a que inúmeras novas tecnologias sejam implementadas para tornar este sector cada vez mais competitivo e adaptado às pretensões do consumidor. Neste contexto surge a quarta

revolução industrial como o caminho a seguir para a total automatização e rápida adaptação do tecido empresarial existente. Segundo Kevin Schwab, director executivo do Fórum Económico Mundial, “*Existem três razões pelas quais as transformações actuais não representam uma extensão da terceira revolução industrial, mas a chegada de uma diferente: a velocidade, o alcance e o impacto nos sistemas. A velocidade dos avanços actuais não tem precedentes na história e interfere com quase todas as indústrias em todo o mundo*”. Uma possível resposta a esta nova “revolução” surge com a introdução de processos de fabrico aditivo para complementar, ou mesmo substituir, algumas linhas convencionais de fabrico de componentes.

Fabricação aditiva, do inglês *Additive Manufacturing* (AM), é definido como um grupo de tecnologias que são capazes de produzir objectos físicos directamente de ficheiros *3D-CAD* (*3 Dimension- Computer aided design*)^[38]. A utilização de fabricação aditiva permite que conceitos e/ou protótipos criados em *software* sejam rapidamente, de uma forma relativamente barata e eficiente, recriados em componentes físicos com as mais variadas geometrias. Para isto acontecer são adicionados materiais, desde pós metálicos a polímeros, camada a camada até à finalização da peça projectada.

Desde o fim do século XIX que métodos de construção camada a camada^[39] foram introduzidos, mas efectivamente só desde 1987 que foi desenvolvida tecnologia de fabrico aditivo quando um processo chamado de estereolitografia (do inglês *stereolithography* com sigla STL) em que um laser solidificou polímeros sensíveis à luz ultravioleta na construção de um componente^{[40] [41]}. Desde então a evolução tem se sucedido a um ritmo exponencial com a introdução da sinterização por laser na década de 90 e, já no século XXI a introdução de processos como a fusão selectiva por laser (do inglês *Selective laser melting* com a sigla SLM).

Mas quais são os verdadeiros benefícios da aplicação destas tecnologias? Em primeiro lugar o conceito de fabrico “rápido”. O início do processo ocorre no design em *software* CAD o que gera poupanças no que diz respeito à concepção dos componentes. Outro dos factores de interesse remonta à redução de passos no processo de produção. Numa indústria convencional com o aumento de complexidade dos componentes produzidos existe um aumento de processos e por consequência um aumento de custos. A fabricação aditiva permite que por maior que seja a complexidade o número de processos permaneça estável. A redução de desperdício, capacidade de produção de pequenos lotes economicamente viáveis são outros dos benefícios da aplicação destas tecnologias. Neste sentido a introdução de desenho assistido por computador aliada às

tecnologias de fabricação aditiva constitui um importante factor de competitividade. Um esquema, resumido, dos passos de processamento aditivo é representado na figura 1.8.

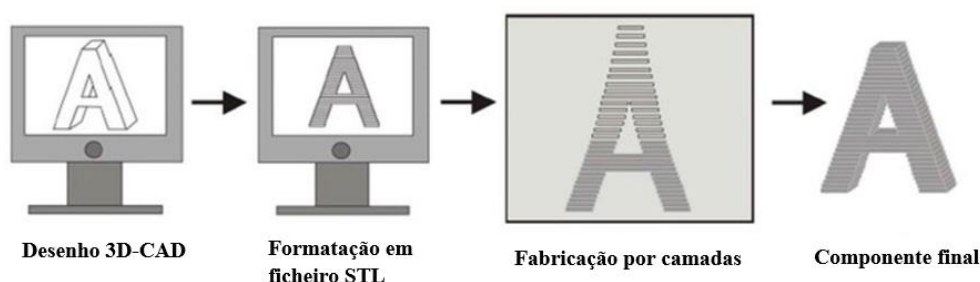


Figura 1.8. - Resumo das etapas envolvidas em fabricação aditiva [42].

De entre os mais variados tipos de processos dentro da família de fabricação aditiva aquele que revela ser das mais promissora são os que envolvem a fusão por energia térmica, em inglês *Powder bed fusion* com a sigla PBF, nomeadamente quando aplicados a materiais metálicos. Estes mecanismos partilham os mesmos princípios de funcionamento, uma fonte térmica para induzir as partículas do pó a fundirem, um mecanismo que permite controlar o pó fundido para uma zona específica e dispositivos para a adição do pó para formar novas camadas.

O mercado de fabricação aditiva tem subido gradualmente ao longo dos anos. Segundo um relatório produzido pela consultora *Ernst&Young* [43] a taxa de crescimento previsto para este ramo será de 25% até 2020. A figura 4 representa o crescimento do mercado nas primeiras duas décadas do século XXI.

Contudo, apesar deste crescimento no global ser positivo, a facturação no que diz respeito à produção de maquinaria que utilize polímeros tem vindo a diminuir. Em contrapartida as empresas que se baseiam em maquinaria e prestação de serviços em que o material utilizado é de origem metálica têm conhecido um aumento superior a 50% [43]. Este factor aliado à expiração de várias patentes dos princípios fundamentais da fabricação aditiva [44] permite que o futuro dos processos aditivos com base em materiais metálicos seja risonho e prometedor.

1.4. Fusão selectiva por laser

Nesta dissertação o processo escolhido para a produção de peças metálicas foi a fusão selectiva por laser, do inglês *Selective laser melting* com a sigla SLM. Esta tecnologia foi desenvolvida no *Fraunhofer-Institute for Laser Technology (ILT)* em Aachen, na Alemanha [45].

No que toca a processos PBF a tecnologia, para pós metálicos, que tem permitido um maior crescimento é o SLM ^[46]. Este processo permite produção de peças metálicas com as mais variadas geometrias e com propriedades similares ou melhoradas que partes fabricadas por métodos convencionais. A pouca necessidade de maquinaria antes e após a produção aliada a densidades finais muito elevadas são outras das vantagens da implementação desta tecnologia ^[47] ^[48]. As mais variadas aplicações são possíveis, desde aplicações na medicina geral e dentária ^[49] ^[50] devido à sua capacidade de produção individualizada para cada paciente, produção de canais conformais que permitem dissipação de calor em moldes utilizados em injeção ^[51].

Para se iniciar o processo de produção de um componente por SLM é necessário desenhar o que se pretende num programa de design computadorizado a três dimensões (3D-CAD), como por exemplo *Solidworks*. De seguida o ficheiro CAD é convertido em STL que descreve a superfície fechada e calcula as várias camadas do desenho CAD. Neste passo também são acrescentados os suportes, o componente é posicionado, orientado na base de construção e colocado os parâmetros de construção: densidade de energia, potência de laser, espessura de camada, distância entre linhas de varrimento e velocidade de varrimento do laser. Carregado o ficheiro no computador que incorpora o instrumento de fabricação aditiva, é adicionado um gás inerte, normalmente argon, para a câmara de construção estar sobre condições de atmosfera protectora, ou seja, com baixa percentagem de oxigénio. A atmosfera protectora permite que a formação de óxidos, prejudiciais para este tipo de processo ^[52], seja evitada.

Reunidas as condições para o início do processamento são depositadas camadas de pó, com tamanho normalmente inferior a 100 µm, na base de construção. Ao longo do tempo com as sucessivas deposições de pó e com os varrimentos do laser, de acordo com as indicações presentes no ficheiro STL carregado anteriormente, é formada a peça de maneira a que a fusão seja suficiente para ligar as partículas de pó. É criado um ciclo em que sempre que ocorre um varrimento do laser, a base é baixada e carregada com a camada seguinte de pó até que esteja concluído o processo. No fim do processo é retirado o vácuo presente na câmara de construção, retirado o pó e a peça produzida. O pó pode ser novamente peneirado e reutilizado, apenas se perde o pó queimado, o que torna o fabrico por SLM eficiente na utilização de matéria prima.

1.5. Fenómenos envolvidos na fusão do metal

A construção do componente por SLM é devido, essencialmente, aos fenómenos envolvidos na fusão das partículas de pó metálico aquando do varrimento do laser. Para ocorrer a fusão é necessária fornecer energia em quantidade suficiente para que as partículas sólidas de metal mudem para o estado líquido. O responsável pelo fornecimento de energia é um laser de fibra de Neodímio (Nd) ou Itérbio (Yb).

Em SLM a densidade de energia fornecida pelo laser é controlada, principalmente, por quatro parâmetros: Potência do laser, velocidade de varrimento, espessura de camada e distância entre linhas de varrimento do laser. A equação 1.1 demonstra a relação da densidade de energia (E_a) os restantes parâmetros:

$$E_a = \frac{P}{v \cdot h \cdot d} \quad (1.1)$$

com P sendo a potência do laser, h a distância entre linhas de varrimento do laser, v a velocidade de varrimento e d a espessura de camada. A figura 1.9 representa os parâmetros responsáveis pela fusão selectiva por laser.

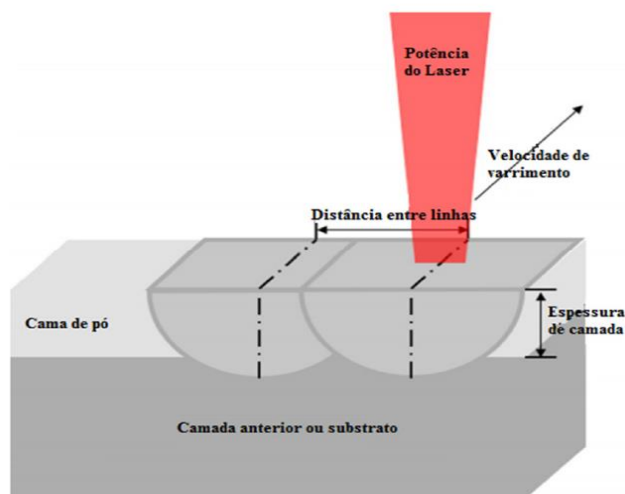


Figura 1.9. - Esquema com os principais parâmetros do processo de SLM [55] [56].

Os parâmetros acima referidos conjuntamente com a absorvância dos pós metálicos usados, vão afectar a quantidade de densidade de energia irradiada pelo laser na construção do componente.

Ao longo do processo de fabricação dos componentes são vários os fenómenos físicos, induzidos pelos parâmetros de processamento, que vão ditar as propriedades finais. *Gu et al.* [57] compararam a porosidade de peças produzidas com pó de aço inoxidável 17-4PH, com recurso a diferentes parâmetros de processamento. Para

densidades de energia iguais, mas com grandes velocidades de varrimento, a densidade da peça diminuiu. Esta redução é causada pelas elevadas tensões de superfície que são induzidas por forças de corte nas poças de fusão devido às altas velocidades de varrimento, que originam a formação de bolas quando se dá o arrefecimento. *Li et al.* [58] utilizaram pós de aço austenítico 316L para estudar o efeito da produção de bolas, do Inglês com o termo *balling*, em SLM. Segundo o seu trabalho a formação de bolas de grande tamanho que dificultam ou bloqueiam, a distribuição da camada de pó ao longo dos locais de construção das peças e assim, origina a ocorrência de defeitos na estrutura da peça. Estes efeitos podem ser minimizados com quantidades de oxigênio na ordem dos 0.1% na câmara de construção, baixas velocidades de varrimento que aumentem a molhabilidade, maiores potências de laser, menores espessuras de camada. O efeito “balling” é evidente na figura 1.10.



Figura 1.10. – Efeito “balling” em SLM [59].

A utilização de altas densidades de energia pode fomentar o aparecimento de defeitos na construção de componentes com recurso a esta tecnologia. Um dos estes defeitos denomina-se, em inglês, por *keyhole effect*, que é caracterizado pela formação de poros na estrutura do componente. Quando um laser com alta densidade de energia varre o pó metálico, este entra em estado líquido criando uma poça de fusão. Devido à alta densidade de energia algum material é vaporizado e por consequência, são formados vapores que, por influência do seu movimento, podem modificar a poça de fusão. Esses vapores vão criar porosidades quando o material arrefece [60] [61].

Ao longo do processo de fabrico de componentes por SLM, estes sofrem de vários ciclos de temperatura. Estes ciclos tendem a traduzir-se na formação de stress residuais, que são indesejáveis em processos de fabrico de qualidade. *Kenpen et al.* [62] reporta que

existem dois mecanismos que podem induzir stress térmicos no componente: stress induzido entre substrato e a camada que está a ser varrida pelo laser, e stress devido ao arrefecimento das camadas superiores fundidas. O primeiro fenómeno resulta de gradientes térmicos elevados aquando do varrimento laser, ou seja, devido às altas temperaturas nas camadas superiores vai ocorrer uma expansão que vai ser limitada devido às camadas inferiores se encontrarem solidificadas. Esta restrição induz tensões compressivas (σ_{comp}) e se ultrapassarem o limite de elasticidade, as camadas superiores entram no regime plástico. Quando estas camadas que se encontram na região plástica arrefecem, os stresses compressivos são convertidos em tensões residuais (σ_{tens}) que podem induzir em fissuras no material. Para o caso do arrefecimento das camadas superiores, quando se encontram fundidas tendem a encolher devido a contracções térmicas. Como as camadas subjacentes estão em estado líquido, limitam a contracção induzindo stress nas camadas superiores (figura 1.11).

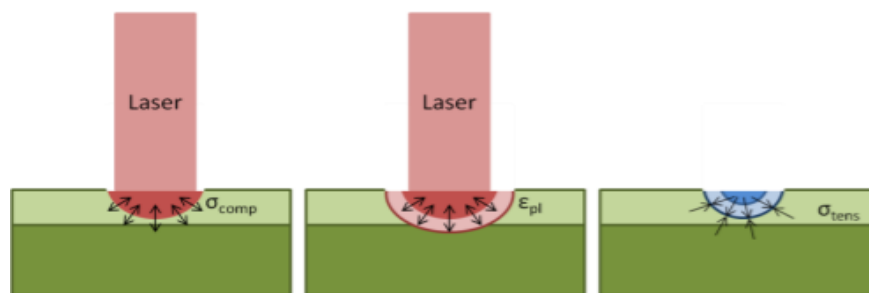


Figura 1.11. – Mecanismo de formação de fissuras por gradientes térmicos [62].

1.6. Incorporação de grafeno em matrizes metálicas

A adição de materiais a matrizes de diferente composição, é uma técnica desde há muito tempo utilizada para permitir que um conjunto de propriedades se conjuguem num só objecto para conseguir extrair todas as vantagens dessas adições. Neste sentido a produção de compósitos e ou incorporação de materiais diferentes por SLM, é um campo que pode reunir grandes potencialidades de inovação e investigação.

Face às variadas propriedades do grafeno era expectável que a sua utilização em processo aditivo, nomeadamente SLM, fosse um foco de grande investigação. Essa realidade ainda não acontece, mas já existem alguns trabalhos realizados com sucesso. Um dos motivos para a aparente falta de trabalhos, é a dificuldade em obter uma boa dispersão do grafeno na matriz metálica devido à sua elevada área específica e à tendência de se aglomerar facilmente [63] [64].

Recentemente têm sido utilizados vários métodos para a incorporação de grafeno em matrizes metálicas. *Wang et al.* ^[65] reportaram um novo método de produção de um compósito de Alumínio e grafeno a partir de uma técnica chamada de *Flake powder metallurgy*, que consiste na utilização de pós com forma de “flocos” após preparação em moinho de bolas. Após sinterização e extrusão os componentes produzidos foram analisados e permitiu verificar um aumento significativo de resistência à tracção e alongamento com apenas 0.3% de grafeno em massa. Um outro método utilizado por *Tang et al.* ^[66], frisou o uso de sinterização por plasma, em Inglês *Spark plasma sintering* com a sigla SPS, no fabrico de um compósito de matriz de cobre com incorporação de grafeno com nano partículas de níquel. Este processo permitiu um aumento de cerca de 61% no módulo de elasticidade com adição de 1% em massa de grafeno.

O único trabalho publicado com recurso a SLM, até ao momento da escrita desta dissertação, foi realizado por *Wang et al.* ^[63], em que grafeno multi-camada e uma liga de Níquel-Crómio, mais especificamente *Inconel 718*, foram usados para o fabrico de um provete. Ao utilizar diferentes percentagens em massa de grafeno na mistura total do pó, foi possível construir vários provetes para ensaios de tracção. Os resultados indicam que várias propriedades mecânicas do componente final com grafeno aumentam significativamente consoante o aumento da percentagem do mesmo, em comparação com o provete produzido apenas com a liga metálica.

2. Matérias-primas e métodos experimentais

Neste capítulo são referidos como as matérias-primas utilizadas foram obtidas, ou adquiridas, e também análises de caracterização realizadas às mesmas.

2.0.1 Grafite

A grafite utilizada provém de eléctrodos usados em processo de electroerosão que não são totalmente aproveitados devido ao desgaste causado ao longo do processo. A figura 2.1 contém um exemplo de eléctrodos de grafite.



Figura 2.1 – Électrodos usados para a obtenção de pó de grafite.

O pó de grafite utilizado nesta dissertação, foi obtido através da moagem destes eléctrodos. A partir de uma fresadora com uma velocidade de rotação de 600 rpm a 20 mm/min, foi possível obter pó com tamanho de partículas grosseiro. Após a colheita do pó, este foi peneirado para remover quaisquer restos de grafite grosseira não moída.



Figura 2.2. – Pó de grafite após moagem.

Para uma melhor compreensão dos resultados era necessário a realização de várias análises de caracterização dos pós obtidos. A figura 2.3 apresenta uma análise granulométrica bimodal por espectroscopia de difracção laser, em que a dimensão média(d_{50}) observada foi de 8,92 μm .

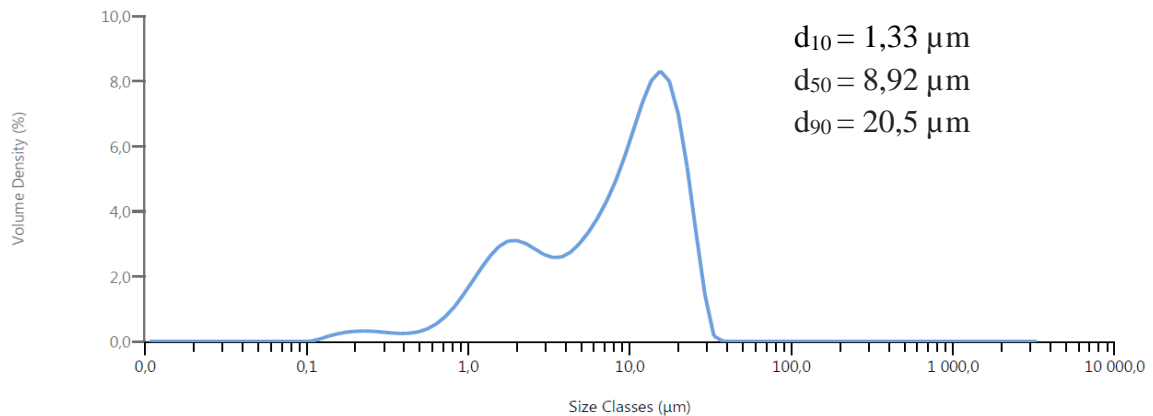


Figura 2.3. – Análise granulométrica do pó de grafite moído.

Para caracterizar as fases cristalográficas a técnica utilizada foi a difracção por raios x. A análise não foi realizada nesta dissertação por já ter sido elaborada por outras dissertações. Apesar de eléctrodos semelhantes, o equipamento utilizado continha um anti-cátodo diferente a outras análises de difracção de raios x presentes nesta dissertação, o que torna os valores dos picos diferentes. Os resultados em várias zonas de eléctrodos semelhantes e comparação com uma referência estão presentes na figura (número 2.4).

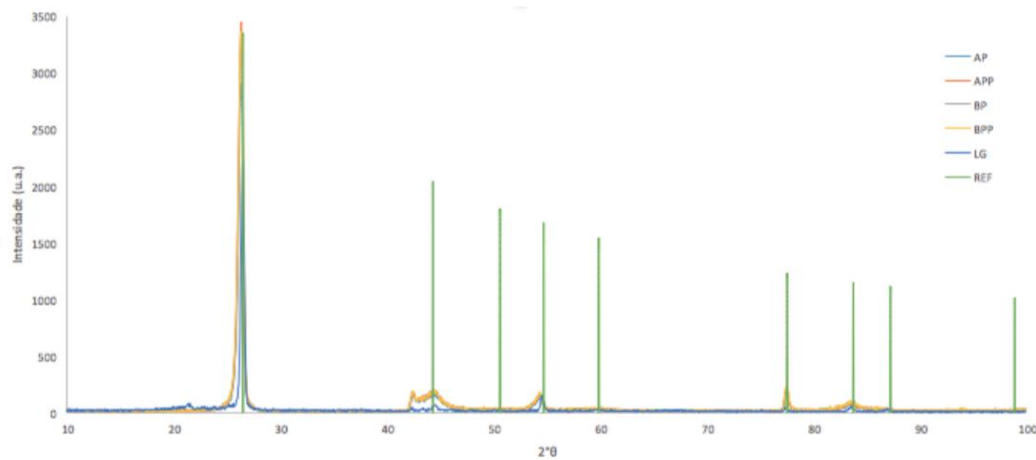


Figura 2.4. – Caracterização por raios x de grafite moída e comparação com uma referência [64].

Como indicam os resultados, a grafite utilizada apresenta, em maioria, os mesmos picos que a referência, o que indica um baixo nível de contaminação.

2.0.2. Grafeno

Uma das adições à matriz metálica dos componentes produzidos foi o grafeno, adquirido a uma empresa alemã, a *Graphene supermarkets*. De acordo com as indicações técnicas este é composto por 3 a 10 camadas, tornando-o grafeno multi-camada (figura 2.5).

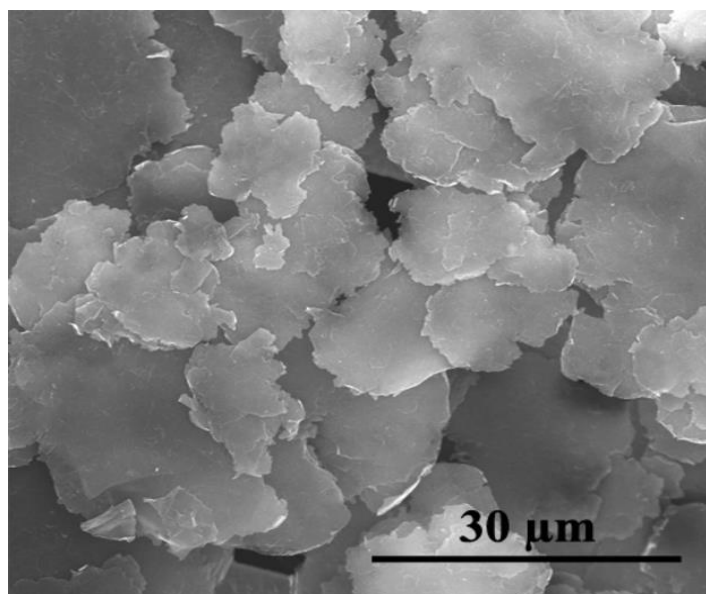


Figura 2.5. – Imagem ampliada do grafeno multi-camada [65].

As várias propriedades anunciadas pelo fabricante encontram-se na tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades gerais do grafeno.

Área específica (m/g ²)	60
Pureza (%)	97
Espessura média (nm)	5-30
Área lateral média (μm)	5-25

2.0.3 Pó de aço inoxidável ferramenta H13

Os primeiros ensaios para a fabricação de pastilhas por SLM tiveram como matriz metálica um aço ferramenta H13. As composições químicas do pó metálico são apresentadas na tabela 2.

Tabela 2 – Composição química do pó de aço ferramenta H13.

Elemento	Cr	Mo	Si	V	C	Mn
% ponderal	5,50-4,75	1,75-1,10	1,20-0,8	1,20-0,8	0,45-0,32	0,5-0,20

A análise do factor de tamanho do pó aço H13 está representado na figura 2.6. A distribuição de tamanhos é unimodal e com média de tamanho (d_{50}) na ordem dos 31,90 μm.

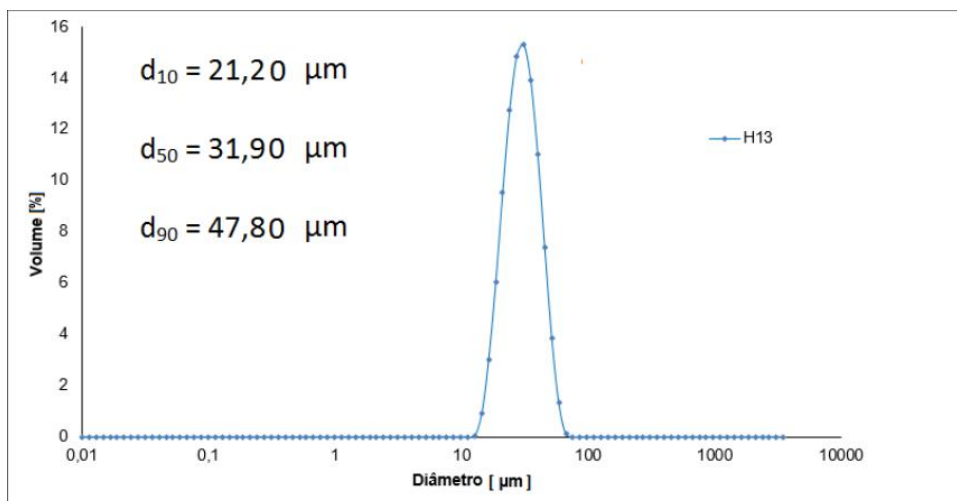


Figura 2.6. – Distribuição de tamanhos do pó de Aço H13 [66].

A forma das partículas de pó de aço ferramenta H13 usado para SLM nesta dissertação encontra-se na figura 2.7. De acordo com a figura apresentada é evidente que a configuração esférica compõe a maioria das partículas observadas, por este motivo o factor de forma tende para o valor 1.

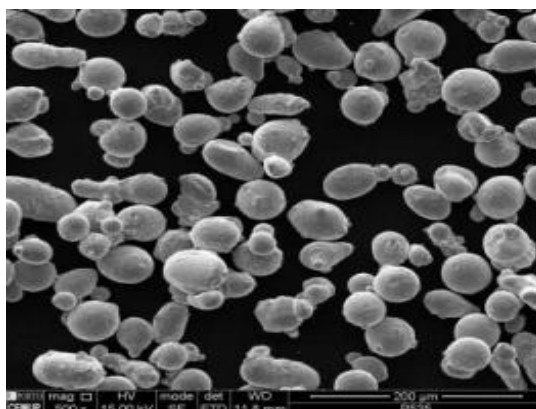


Figura 2.7. – Análise ao factor de forma das partículas de pó do aço ferramenta H13 [66].

Para aferir as fases que compunham o pó de aço utilizado, uma análise por difracção de raios x foi efectuada (figura 2.8). Os vários picos presentes foram identificados como sendo fases martensíticas e austeníticas.

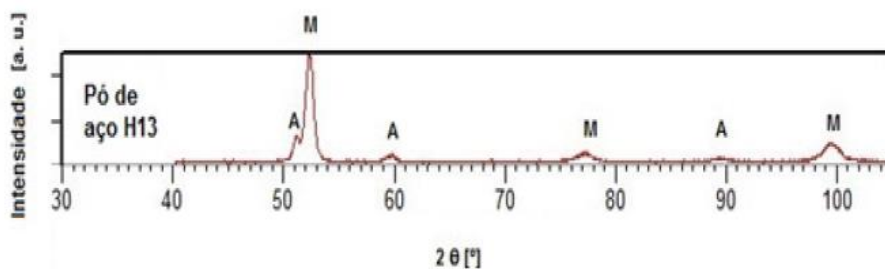


Figura 2.8. – Análise ao factor estrutura do pó de aço ferramenta H13 [66].

2.0.4 Pó de aço inoxidável austenítico 316L

Num segundo grupo de amostras, o metal em pó escolhido para compor a matriz metálica das pastilhas foi um pó de aço inoxidável austenítico 316L adquirido à SLM *solutions GmbH*, a composição química está presente na tabela 3.

Tabela 3 – Composição química que compõe o pó de aço austenítico 316L.

Elemento	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	C
% ponderal	18-16	14-10	3-2	2	1	0,04	0,03	0,03

Em primeiro lugar foi realizada uma análise do tamanho e distribuição granulométrica das partículas do pó de aço austenítico 316L (figura 2.9).

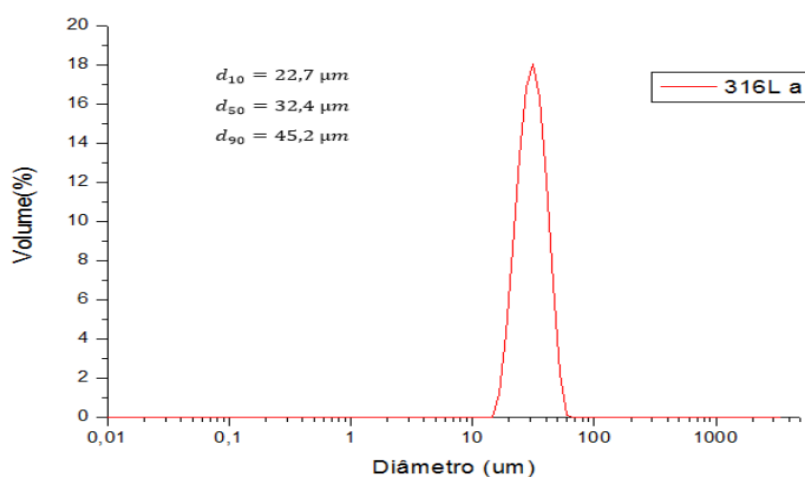


Figura 2.9. – Distribuição granulométrica das partículas de pó de aço 316L [67].

A distribuição de tamanho é, pela análise à figura 2.10, unimodal e que o tamanho médio das partículas (d_{50}) é inferior a $32,4 \mu m$.

A figura 2.10 representa a ampliação por microscopia electrónica de varrimento do pó de aço 316L. Ao avaliar as partículas do pó de aço 316L, verifica-se que a conformação predominantemente é esférica, indicando um factor de forma próximo de 1.

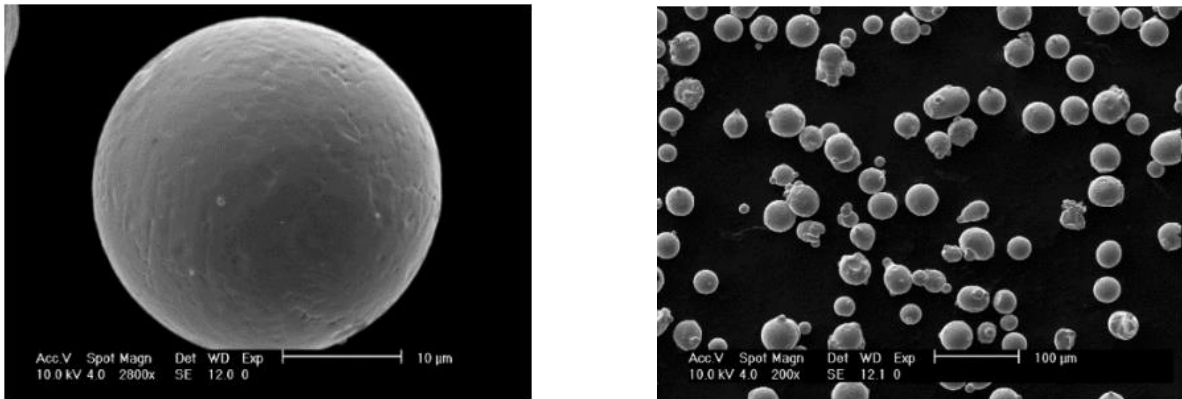


Figura 2.10. – Análise ao factor de forma dos pós de aço 316L [67].

Para analisar a fase dos componentes do pó de aço inoxidável austenítico foi efectuada uma análise com recurso a difracção de raios X e posterior comparação com fichas técnicas ICDD (figura 2.11). Resultante da análise, provou-se a presença de várias fases no aço, nomeadamente austenite (em maioria) e ferrite.

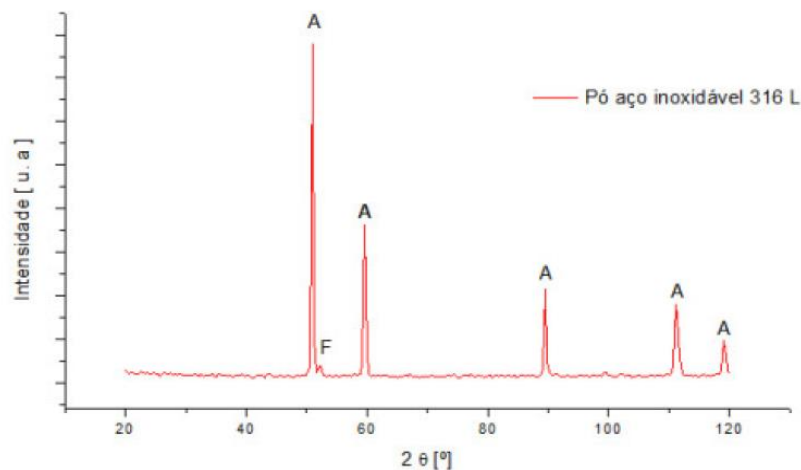


Figura 12.11. – Análise de raios X do pó de aço inoxidável 316L [67].

2.1. Técnicas de caracterização dos pós e componentes

2.1.1. Espectrometria por difracção laser

Para se obter uma análise granulométrica de pós é necessário determinar o tamanho e distribuição de tamanhos das partículas. Esta técnica é baseada na determinação da variação do ângulo que um feixe de luz adquire ao incidir sobre as

partículas. Um receptor capta a variação do ângulo da luz difratada e analisa o espectro de difracção. Com recurso a uma teoria, Mie ou Fraunhofer, é possível determinar o tamanho das partículas dos pós [68].

O equipamento utilizado nesta dissertação foi um analisador da marca *Malvern*, modelo *Mastersizer 3000*. Como meio dispersante líquido foi utilizado água.

2.1.2. Microscopia electrónica de varrimento

A obtenção de uma análise detalhada da morfologia da superfície de uma amostra pode ser conseguida a partir do uso de um microscópio electrónico de varrimento, em inglês esta análise é designada pela sigla SEM (*Scanning Electron Microscopy*). Esta técnica consiste num feixe de electrões gerado que vai incidir sobre a amostra. Esse feixe ao incidir na amostra vai provocar emissão de vários tipos de electrões: secundários, retrodifundidos e de Auger, de acordo com a região do volume de interacção [69]. Em análises de morfologia os electrões mais importantes são os secundários.

Nesta dissertação foi utilizado um SEM marca *FEI*, modelo *Quanta 400 FEG ESEM*, equipado com sistema *EDS, EDAX Genesis X4M*. A tensão do feixe utilizado foi de 2 kV.

2.1.3. Difracção de raios x

Quando se pretende conhecer a composição física de uma amostra a técnica mais utilizada é a difracção de raios x, em inglês *X-ray diffraction* com sigla XRD. Nesta análise são gerados raios x, com um determinado comprimento de onda, através do bombardeamento de um alvo metálico (anticátodo) por um feixe de electrões. Da interacção dos raios x com a amostra, alguma da radiação é difractada. Este fenómeno dá origem à difracção que é calculada com base na lei de Bragg (equação 2.1). É possível obter um difractograma da amostra com a representação da intensidade da radiação difractada em função do ângulo de difracção (2θ).

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.1)$$

em que n é um número inteiro natural, λ comprimento de onda, d a distância interplanar e θ o ângulo de difracção.

O equipamento utilizado nesta dissertação foi um XRD da marca *Phillips*, modelo *X'Pert MPD*. O anticátodo era de Cobalto λ ($K_{\alpha 1}=0,178896$ Å). Na análise dos pós foram utilizadas as seguintes condições de aquisição no difratómetro: passo de $0.025^\circ/\text{s}$.

2.1.4. Termogravimetria

Análise de Termogravimetria é uma técnica destrutiva que permite relacionar a perda ou ganho de massa em função de temperatura ou tempo, através de uma balança de alta precisão. A realização do ensaio é efectuado em temperatura e atmosfera controlado. O estudo desta técnica permite inferir sobre alterações de composição como por exemplo oxidação, redução, perda de água, entre outras.

O equipamento utilizado foi da marca *Setaram*, modelo *Setsys Evolution 1750*, capaz de operar numa gama de temperatura que pode chegar aos 1600°C , em diferentes atmosferas e a taxas de aquecimento e arrefecimento controlado até $50^\circ\text{C}/\text{min}$.

Neste estudo foram efectuadas várias análises termogravimétricas com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e a temperaturas até 1500°C com recurso a Árgon para controlar a atmosfera.

2.2. Técnica de revestimento de pós

2.2.1 Pulverização catódica com magnetão

Para o revestimento dos pós de grafite foi utilizada uma técnica de deposição física, mais concretamente pulverização catódica em corrente contínua com magnetão. Quando se aplica uma diferença de potencial, numa câmara com atmosfera rarefeita com a introdução de Árgon, entre o alvo (cátodo) e o porta-amostras (ânodo), surge uma descarga eléctrica com efeitos luminosos (plasma). Nestas condições é possível acelerar os iões originados pela descarga eléctrica do plasma e orientá-los no sentido do alvo, recorrendo-se ao efeito do campo eléctrico induzido. Inversamente, os electrões dirigem-se para o ânodo e, eventualmente ao colidirem com os átomos do gás ionizam-nos positivamente. Os iões ao chocarem com o alvo, transferem a sua quantidade de movimento e se sua energia for maior que o potencial de superfície do material do alvo, ejectam átomos do alvo em todas as direcções, depositando-se subsequentemente em todos os obstáculos que encontrem. Simultaneamente libertam ainda mais electrões que fomentam a ionização do Árgon.

A utilização de magnetos no alvo permite que se crie um campo magnético que, através das linhas de campo, induzem os electrões a descrever orbitas perto do alvo o que origina por sua vez um aumento significativo na probabilidade de ocorrência de uma colisão entre os electrões e os átomos do gás e posterior ionização.

O equipamento utilizado foi desenvolvido pelo Grupo de Nanomateriais e Microfabricação(CEMUC®) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra (figura 2.12). O equipamento para o revestimento de pós é, na sua maioria, um aparelho semelhante a outros que existem a laborar por todo o mundo, mas possui um sistema vibratório no porta-amostras. Este sistema vibratório permite que durante as deposições o material seja revestido uniformemente devido à deslocação das partículas no porta-substrato.



Figura 2.12– Aparelho de pulverização catódica do CEMUC.

(meter condições de deposição)

2.3.Técnica de processamento de pós

2.3.1 Fusão selectiva por laser

No processo de fabrico aditivo, para o estudo desta dissertação, foi utilizado um equipamento de fusão selectiva por laser, sendo a sigla em inglês SLM (*Selective laser melting*), *SLM 125 HL* da empresa alemã *SLM Solutions GmbH* (figura 2.13).

Este equipamento permite a obtenção de peças metálicas de grande qualidade que são previamente construídas em software *3D-CAD* (*Computer-aided design*).

Numa primeira instância são preparados os pós utilizados. É necessário que se proceda a uma crivagem, pois o tamanho de partículas influencia as peças obtidas ^[70]^[71], secagem e mistura, com grafite revestida e grafeno, dos pós metálicos. Os pós preparados,

normalmente, são colocados num recipiente que se encontra no topo do equipamento, mas como na composição dos pós existem outros elementos, que se podem perder ao longo das tubagens, foi necessário a colocação dos pós directamente no *recoater*. Posteriormente é necessária uma calibração e nivelagem do pó na base onde se efectua a construção da peça.

Para iniciar a construção da peça é necessário a introdução do ficheiro CAD no computador do equipamento. De seguida a câmara é fechada hermeticamente e é introduzido um gás real, neste caso Árgon, para se proceder aos trabalhos de construção do componente com atmosfera controlada (até níveis de Oxigénio inferiores a 0.1 %). Na construção de peças de aço H13 com grafite revestida a base de construção foi aquecida até cerca de 200°C, ao contrário das pastilhas de aço 316L com grafeno em que a base foi mantida à temperatura ambiente (cerca de 30°C).



Figura 2.13. – Equipamento utilizado em fabricação aditiva [72].

As principais características do equipamento de fusão selectiva por laser estão expostas na tabela 4.

Tabela 4 - Características do equipamento de SLM.

Componente	Característica	Equipamento
Laser	Tipo de laser	Laser de fibra de Itérbio (Yb)
	Potência máxima	400 W
	Comprimento de onda	1070 nm
	Diâmetro do feixe laser	70-100 µm
Base para aço H13	Tamanho	50 x 50 (mm x mm)
	Temperatura de pré-aquecimento	200°C

	Materiais de base	Aço H13
Base para aço 316L	Tamanho	50 x 50 (mm x mm)
	Temperatura de pré-aquecimento	30°C
	Materiais de base	Aço 316L
Fabricação	Espessura de camada	20- 75 µm
	Velocidade de construção	25 cm ³ /h
	Tamanho mínimo de parede	140 µm
Atmosfera	Tipo	Árgon (99,992%)
	O ₂	<0.1%
	Pressão relativa	1-1.2 kPa

Condições de processamento

A utilização de fabrico aditivo neste trabalho teve como primeiro momento a construção de pastilhas de aço ferramenta H13 com a adição de grafite revestida com cobre (tabelas 5-8).

Tabela 5 – Valores dos parâmetros mantidos constantes ao longo da construção.

Parâmetros (Gerais)	Condições
Tempo entre varrimentos	10-15 s
Espessura de camada	30 µm
Distância entre linhas de varrimento	120 µm
Ângulo de varrimento	45° inicial com incremento de 90° por camada
Ângulo de construção	90° em relação ao alimentador
Densidade estrutural	Elevada

Tabela 6 – Valores dos parâmetros utilizados no fabrico dos suportes.

Parâmetros (Suportes)	Condições
Potência de laser	100 W
Velocidade de varrimento	660 mm/s
Densidade de energia	42 J/mm ³

Tabela 7 – Valores dos parâmetros utilizados para o fabrico do corpo da peça.

Parâmetros (Peça)	Condições
Potência de laser	175 W
Velocidade de varrimento	720 mm/s
Densidade de energia	68 J/mm ³

Tabela 8 – Valores dos parâmetros utilizados para o contorno da peça.

Parâmetros (Contorno)	Condições
Potência de laser	100 W
Velocidade de varrimento	300 mm/s

Densidade de energia	93 J/mm ³
----------------------	----------------------

Num segundo processo de fabrico, um grupo de testes foi produzido para se averiguar quais as melhores condições de produção de pastilhas de aço austenítico 316L com grafeno (figura 2.12).

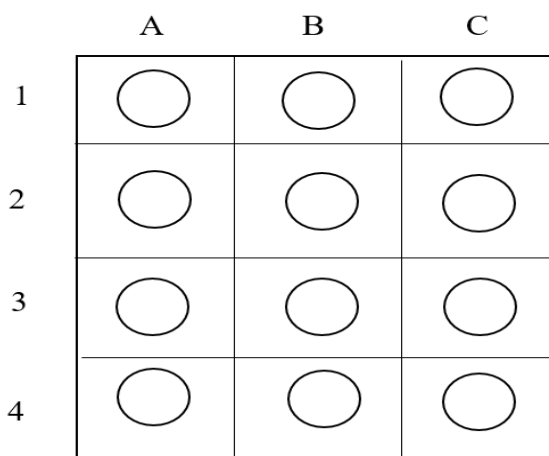


Figura 2.14. – Esquema da vista de cima com as posições do grupo de testes.

A tabela 9 seguinte resume os parâmetros que foram usados para o grupo de testes. Os únicos parâmetros constantes para todos foram a espessura de camada a 30 µm e a distância entre linhas de varrimento a 0.12 µm.

Tabela 9 – Parâmetros utilizados na produção do grupo de testes.

	A	B	C
1	P= 200 W v= 1388 mm/s E _a = 40 J/mm ³	P= 300 W v= 2777 mm/s E _a = 30 J/mm ³	P= 400 W v= 5555 mm/s E _a = 20 J/mm ³
2	P= 200 W v= 1111 mm/s E _a = 50 J/mm ³	P= 300 W v= 2083 mm/s E _a = 40 J/mm ³	P= 400 W v= 3703 mm/s E _a = 30 J/mm ³
3	P= 200 W v= 925 mm/s E _a = 60 J/mm ³	P= 300 W v= 1666 mm/s E _a = 50 J/mm ³	P= 400 W v= 2777 mm/s E _a = 40 J/mm ³
4	P= 200 W v= 794 mm/s E _a = 70 J/mm ³	P= 300 W v= 1388 mm/s E _a = 60 J/mm ³	P= 400 W v= 2222 mm/s E _a = 50 J/mm ³

2.4.Caracterização dos componentes produzidos

As análises aos componentes produzidos por SLM são semelhantes às realizadas aos pós metálicos. A única diferença prendeu-se com a avaliação de condutividade térmica das pastilhas produzidas.

2.4.1. Ensaio de condutividade térmica

Após produção das pastilhas, estas foram sujeitas a análise da sua condutividade térmica. A condutividade térmica (k) quantifica a quantidade de calor que cada material é capaz de conduzir. Equivale a uma quantidade de calor Q transmitida através de uma espessura L , numa direção normal à superfície de área A , devido a uma variação de temperatura ΔT , num determinado intervalo de tempo Δt (equação 1.2).

$$k = \frac{\Delta Q}{A \cdot \Delta t} \frac{L}{\Delta T} \quad (1.2.)$$

No decorrer desta análise o equipamento utilizado era da marca *Hot Disk*, com o modelo TPS2500. O equipamento possui capacidade para medir condutividade térmica numa gama de valores compreendida entre os 0.005 – 1800 W m⁻¹ K⁻¹ e tem a capacidade de avaliar vários tipos de materiais, incluindo cerâmicos, polímeros, metais e compósitos, na forma de sólidos, líquidos, pastas ou pós.

3. Resultados e conclusões

3.1. Caracterização dos pós pelo método dos 4S's

Em qualquer estudo que envolva a utilização de pós como base de construção, é essencial um estudo pormenorizado das características do mesmo. Ao ter em conta esta factor o método dos 4S's (tamanho de partícula, em inglês *particle Size*, distribuição do tamanho de partículas, do inglês *Size particle distribution*, forma, em inglês *Shape* e estrutura, ou seja, *Structure* em inglês).

3.1.1. Distribuição granulométrica e tamanho de partículas

Com recurso à técnica de espectroscopia por difracção laser, os pós que compunham os ensaios foram submetidos a análise do tamanho e distribuição granulométrica.

Pó de aço H13 mais grafite revestida com cobre

A análise ao pó de aço ferramenta H13 mais grafite revestida revelou uma distribuição unimodal com um tamanho médio (d_{50}) de 29,5 μm (figura 3.1).

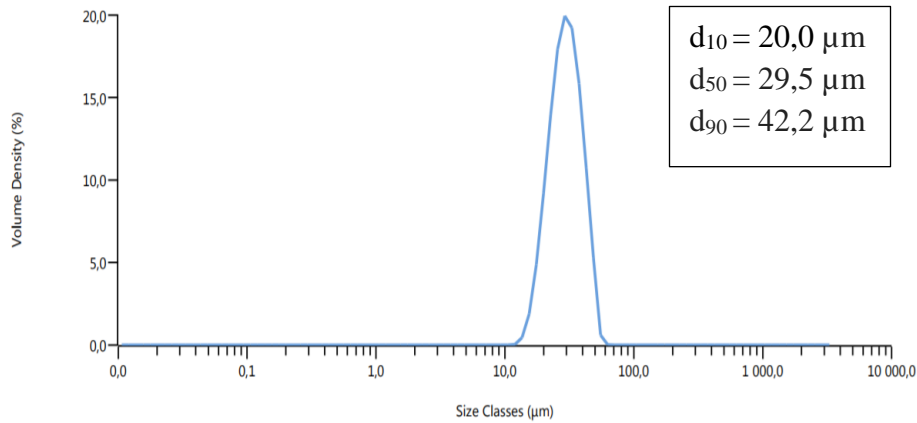


Figura 3.1. – Distribuição granulométrica do pó de aço H13 com grafite revestida.

Pó de aço 316L mais grafeno

O segundo ensaio envolveu a utilização de pó de aço austenítico 316L com 3% em massa de grafeno. A distribuição é do tipo unimodal e o tamanho médio (d_{50}) encontra-se na casa dos 29,5 μm (figura 3.2).

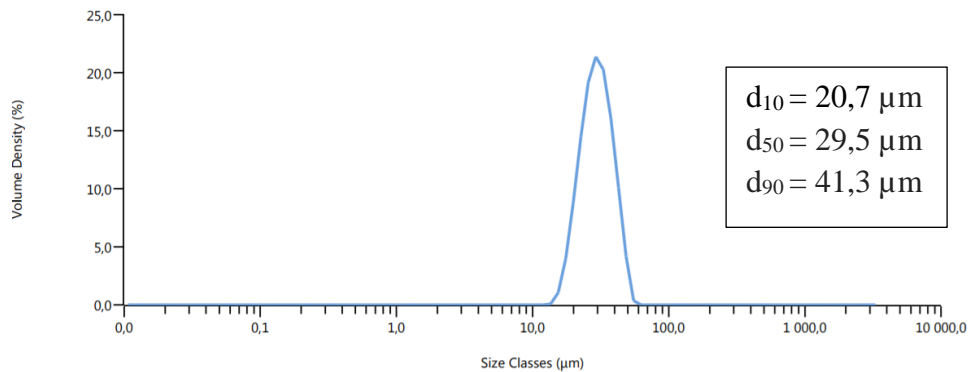


Figura 3.2. - Distribuição granulométrica do pó de aço 316L com grafeno.

Ambas as análises de tamanho demonstram que a distribuição de partículas tem um intervalo de valores pequeno e tamanho são muito semelhantes, com valores abaixo dos 100 μm , que é considerado o valor ideal para uma melhor fluidez do pó na produção em fabricação aditiva [70].

3.1.2. Factor de forma

A morfologia dos pós usados é analisada pelo factor forma. Saber a forma das partículas que os compõe torna-se essencial para perceber alguns fenómenos no processo de fabricação.

H13 mais grafite revestida

A imagem por SEM do pó de aço ferramenta H13 com grafite revestida (figura 3.3) é perentório a presença de esferas bem definidas (aço H13) e por partículas com morfologia mais irregular (grafite revestida).

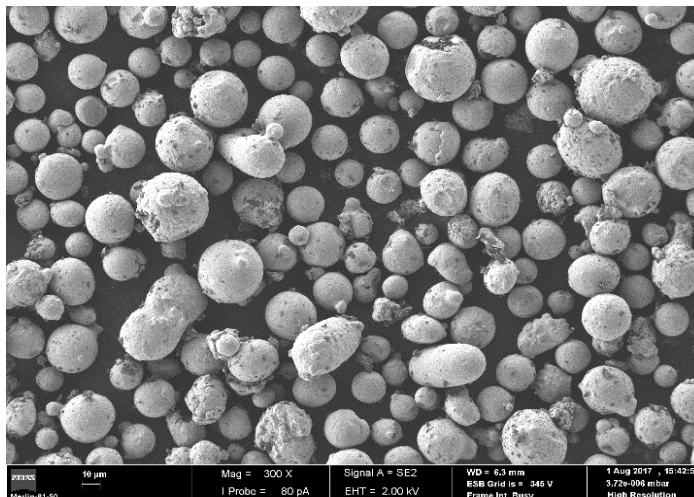


Figura 3.3. – Morfologia do pó de aço H13 com grafite revestida.

316L mais grafeno

No caso do aço 316L com grafeno a diferença na morfologia é por mais evidente (figura 3.4). Enquanto que as partículas de aço apresentam uma forma claramente esférica, o grafeno não apresenta uma conformação regular.

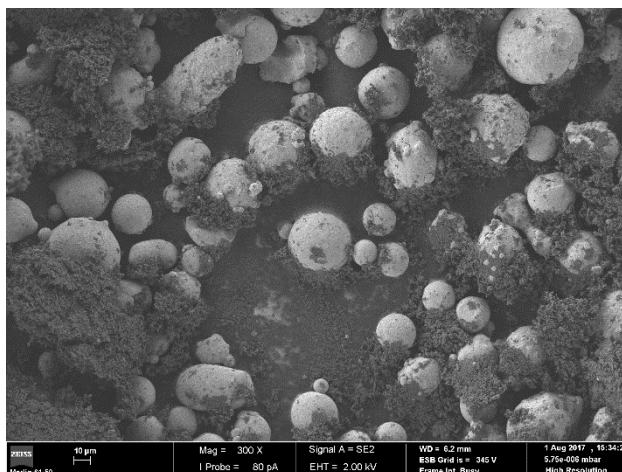


Figura 3.4. - Morfologia do pó de aço 316L com grafeno.

As diferentes formas que os constituintes dos dois pós usados podem influenciar várias propriedades finais do componente, entre elas uma menor molhabilidade e densidade final [73] [74].

3.1.3 Estrutura

H13 mais grafite revestida

316L mais grafeno

3.2. Caracterização das pastilhas

A caracterização dos componentes fabricados foi realizada com técnicas antes mencionadas como difracção de raios x ou *SEM*. Estas análises tiveram como principal objectivo detectar a presença ou não, dos materiais adicionados a uma matriz de cariz metálica.

Os trabalhos de fabrico aditivo para esta dissertação foram divididos consoante os materiais utilizados, a única semelhança prendeu-se com a forma final dos componentes produzidos. Para ambos a forma final pretendida foi uma pastilha com 3 mm de espessura e 2 cm de diâmetro, com o intuito de realizar uma análise de condutividade térmica.

Como foi referido em capítulos anteriores, foram utilizados parâmetros otimizados no SLM de acordo com os constituintes do pó para que o componente final fosse produzido correctamente, mas outro aspecto a ter em conta foi a tentativa de reter os materiais adicionados à matriz metálica. Enquanto que para a produção de peças em aço por SLM a literatura existe é extensa, no caso da adição de grafeno ou grafite a este processo os trabalhos são nulos ou praticamente inexistentes.

3.2.1. Pastilha de pó de aço H13 com grafite revestida

No caso do aço ferramenta H13 as pastilhas produzidas tiveram como escolha de parâmetros o trabalho efectuado pelo Daniel Gatões na sua dissertação ^[75]. Os valores encontram-se expostos no capítulo anterior.

Numa primeira tentativa foram misturados, durante cerca de 5 min, 400 g de pó de aço ferramenta H13 com 1% de grafite revestida (4 g no total). Logo que se iniciou a construção foi perentório que uma mistura mais homogénea seria necessária. Partículas com tamanho grosseiro surgiam quando o *recoater* adicionava a camada seguinte o que causou que as pastilhas, logo numa fase inicial, saltassem para fora do seu lugar na base de construção. Foi decidido que seria necessária uma melhor mistura e peneirar a grafite para evitar que partículas mais grosseiras fizessem parte do pó.

Num segundo ensaio utilizou-se uma mistura de cerca de 2% de grafite revestida em 500 g totais de pó, perfazendo aproximadamente 8 g de grafite. Com os mesmos parâmetros, foi iniciada a construção de pastilhas em atmosfera rarefeita. Mais uma vez

com poucos varrimentos, as peças saltaram da sua posição e com o surgimento de focos mais intensos de luz aquando do varrimento, mesmo com percentagens de 0.03% de oxigénio dentro da câmara de construção, existiu combustão da grafite.

Uma terceira e última tentativa para a construção de pastilhas foi tentada com o pó peneirado das tentativas anteriores. Desta vez foi iniciada a construção da pastilha só com pó de aço H13 até 0.9 mm, após atingir a espessura pretendida foi introduzido o pó de H13 misturado com grafite revestida. Com este procedimento foi possível produzir uma pastilha (figura número).



Figura 15 – Pastilha de aço ferramenta H13 com grafite revestida.

Microscopia electrónica de varrimento

O principal objectivo desta dissertação prende-se com a incorporação bem sucedida, ou não, de um reforço, neste caso grafite revestida, a uma matriz metálica de aço. A primeira tentativa de identificação da grafite partiu da utilização de SEM para uma análise topográfica da superfície superior da pastilha (figura 19).

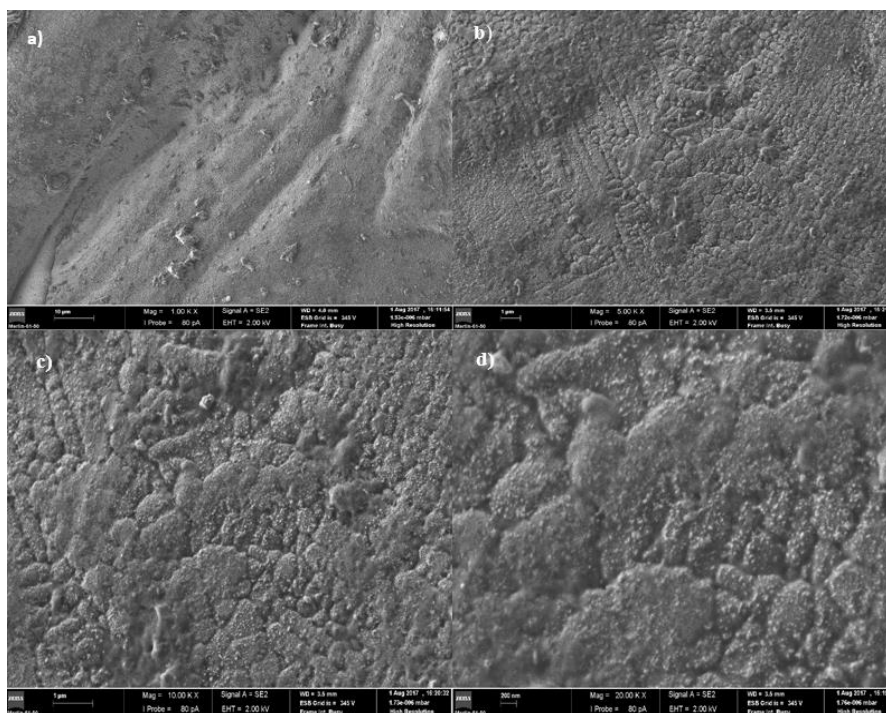
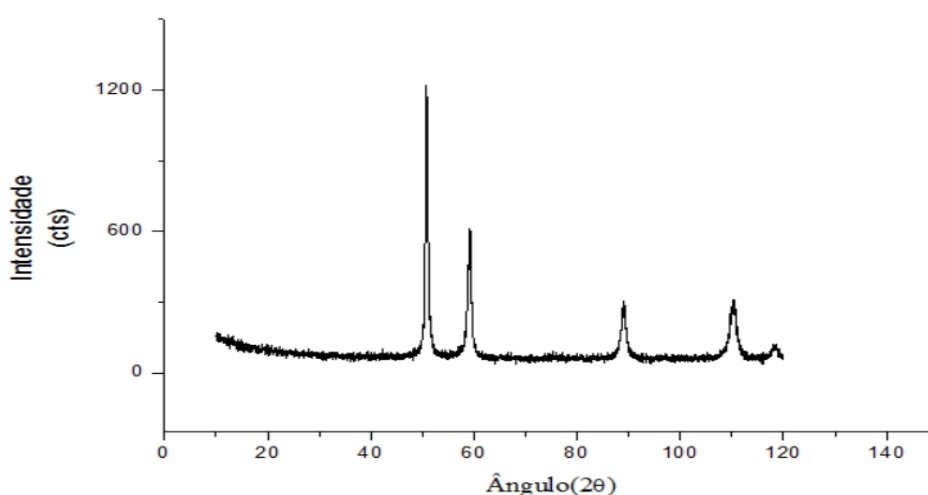


Figura 16 - Análise por SEM do componente: a) ampliação 1000x; b) ampliação 5000x; c) ampliação 10.000x e d) 20.000x.

Após visualização de vários locais da superfície da peça e com várias ampliações, não foram encontrados quaisquer sinais da presença da grafite revestida. A este facto pode estar aliado a dispersão não homogénea de grafite na etapa de mistura dos pós, o que pode explicar a pouca presença visível deste material. Com recurso às imagens obtidas por SEM não é possível observar a presença de grafite.

Difracção de raios x



Termogravimetria

Com o objectivo de perceber se existiam perdas de massa com o aumento de temperatura, foi efectuada uma análise térmica de termogravimetria. Devido ao ponto de

fusão do aço ferramenta H13 ser cerca de 1427°C [76], o ensaio foi realizado até 1500°C . A figura 6 representa o ensaio realizado à peça de aço ferramenta H13 com grafite revestida.

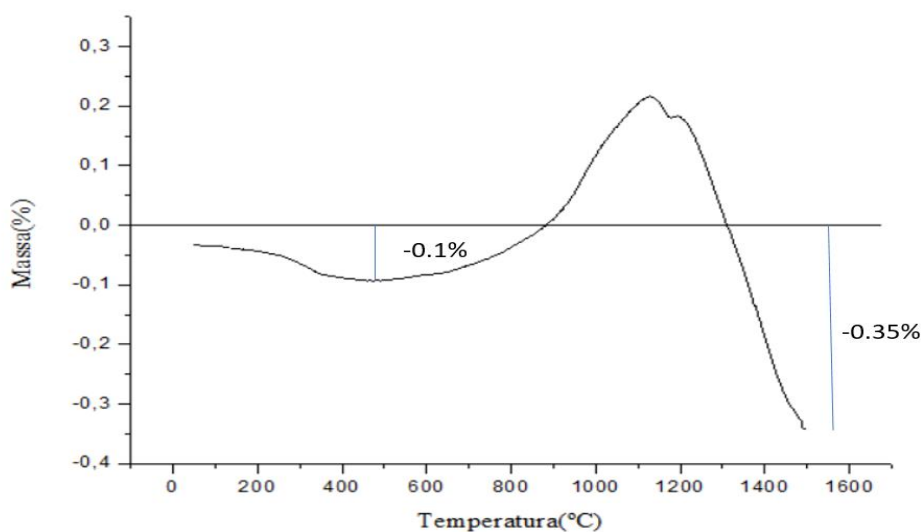


Figura 17 - Termogravimetria da pastilha de aço ferramenta H13 com grafite revestida.

Desde o início do ensaio que se evidencia perda de massa sendo que, numa fase inicial, o máximo de perda encontra-se na casa dos 0.1% a 500°C . Tal comportamento pode ser explicado com evaporação de água até aos 100°C , mas para temperaturas superiores, apesar de em termos de percentagem ser um valor muito pequeno, a perda de massa é mais acentuada. O sentido de perda de massa com o aumento de temperatura pode ser explicado por algum tipo de impureza ou pela presença, mesmo que residual, de grafite revestida com cobre. Após a perda de massa inicial ocorre uma inversão de sentido e foi evidente um ganho de massa que pode ser explicado pela ocorrência de oxidação anterior ao início da fusão do aço 316L.

Paralelamente à análise térmica do componente final, o pó de grafite revestido com cobre também foi sujeito a termogravimetria e calorimetria diferencial de varrimento, com a sigla em inglês DSC. O intuito seria perceber como reagia a grafite e se o cobre estava realmente presente e a revestir as partículas.

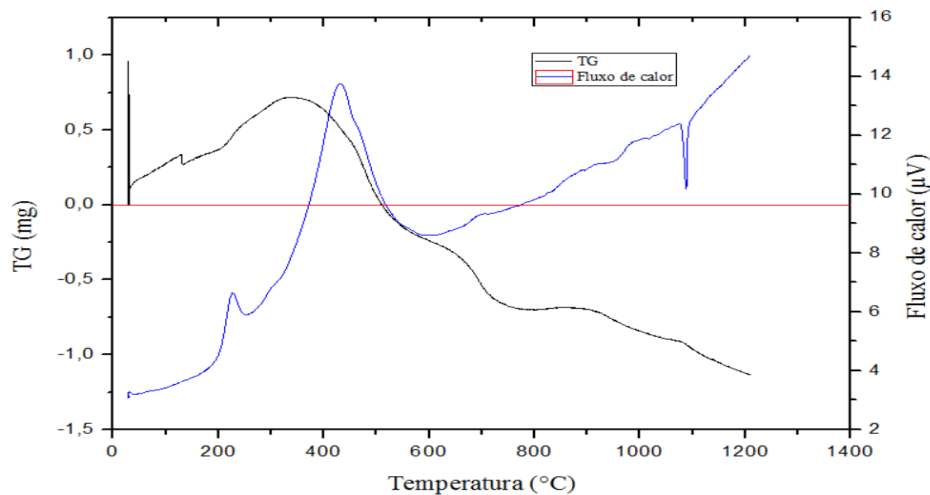


Figura 18 - Análise térmica(preto) e DSC(azul) da grafite revestida.

Ao comparar as duas figuras, é possível fazer um paralelismo com a perda de massa que ocorre na grafite revestida com a peça final construída. A partir de 350°C em ambos os casos existe perda de massa. A perda de massa pode ser resultante de alguma perda de ligação entre o carbono e oxigénio(desoxigenação) e para mais altas temperaturas, a continuação do sentido negativo tem como responsável a perdas de ligações entre o carbono da grafite e os grupos hidroxilos, fenómeno chamado de desidroxilação. *Song et al.* [2] analisaram termicamente a perda de massa para a grafite pura, grafite oxidada e grafeno, segundo a figura 5 a perda de massa, para a grafite pura, só acontece a entre os 400-500°C e com cerca de 4.8% de perda de massa aos 600°C. Para a grafite oxidada a região de perda de massa é substancialmente maior devido à presença de grupos que contêm oxigénio na grafite.

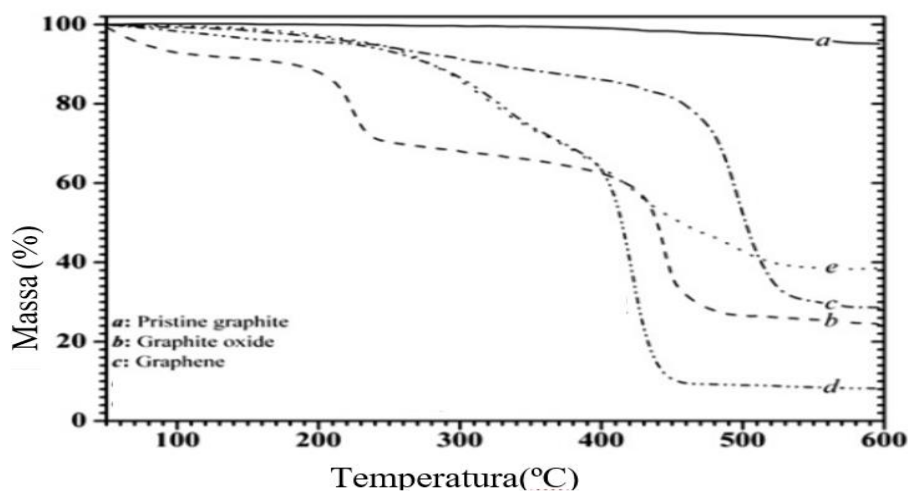


Figura 19 - Análise de termogravimetria de alótropos de carbono entre outros [2].

(TG do pó só)

3.2.2. Pastilha de aço 316L com grafeno

Para o estudo de incorporação de grafeno multi-camada foi misturado cerca de 400 g no total com 3 % em massa de grafeno. Num primeiro momento foi projectado um grupo de testes (pastilhas de 1 cm de diâmetro e 6 mm de espessura) com diferentes parâmetros para otimizar as melhores condições de construção das pastilhas (figura número).

Durante a construção o componente C1 do grupo de testes foi cancelado devido a varrimentos cada vez mais inconstantes, o que pode ter sido responsável pela elevada velocidade de varrimento empreendida a este componente.

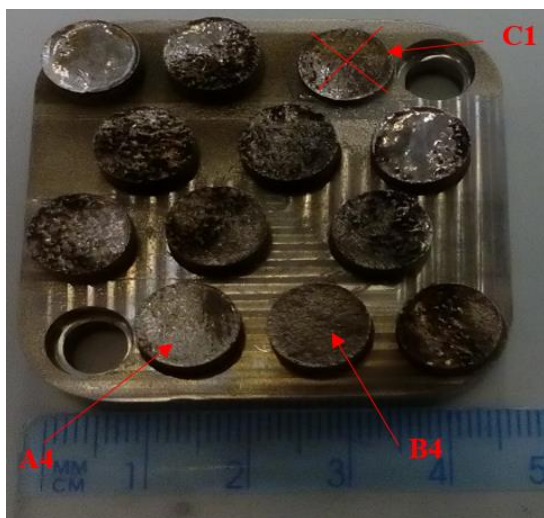


Figura 20 – Grupo de testes fabricado por SLM.

Depois de uma análise visual ao grupo de teste foi concluído que os parâmetros presentes nas amostras A4 e B4 representam as melhores condições para a produção de uma pastilha.

Os parâmetros das amostras A4 e B4 foram introduzidas na produção de duas pastilhas com 2 cm de diâmetro e 3 mm de espessura. A massa total do pó introduzido foi de 400 g com 3% em massa de grafeno multi-camada. A tabela 6 indica os valores dos parâmetros utilizados na produção, com a espessura de camada e distância entre linhas de varrimento iguais ao grupo de testes:

Tabela 1 – Parâmetros da construção das amostras A4 e B4.

A4	B4
P= 200 W	P= 300 W
v= 794 mm/s	v= 1388 mm/s
E _a = 70 J/mm ³	E _a = 60 J/mm ³

As pastilhas produzidas apesar de conterem o mesmo material, os parâmetros de fabrico são diferentes, com o intuito de apenas variar as condições para se perceber se o grafeno era retido nas pastilhas. Para isso, as pastilhas foram sujeitas às mesmas técnicas de caracterização com o intuito de verificar qual das pastilhas com melhor acabamento, poderia conter grafeno.

Amostra A4

Microscopia electrónica de varrimento

A figura número representa a análise por SEM à superfície polida da pastilha de aço austenítico 316L com grafeno.

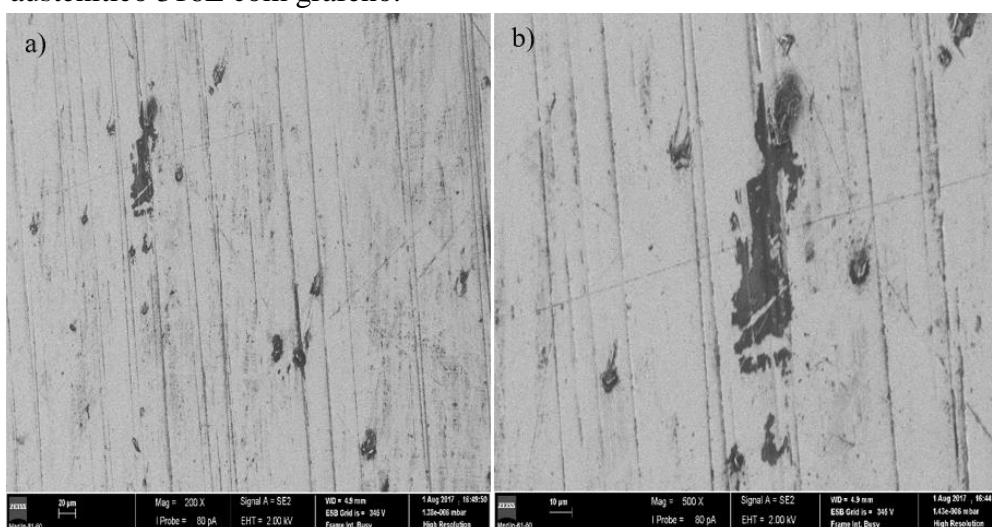


Figura 21 – Observação em SEM da amostra A4.

Recorrendo à figura 8 a) e b) é possível observar pequenas manchas pretas, mas sem que seja possível, meramente com o uso de imagens da superfície, concluir que estejamos na presença de algum grafeno. **Seria interessante recorrer a um corte transversal e assim tentar perceber se é possível identificar a presença do mesmo na peça.**

Difracção de raios x

A segunda análise ao componente foi de difracção raios x (figura número). O objectivo desta análise prendeu-se com o facto de que a presença de grafeno poderia não ser detectada.

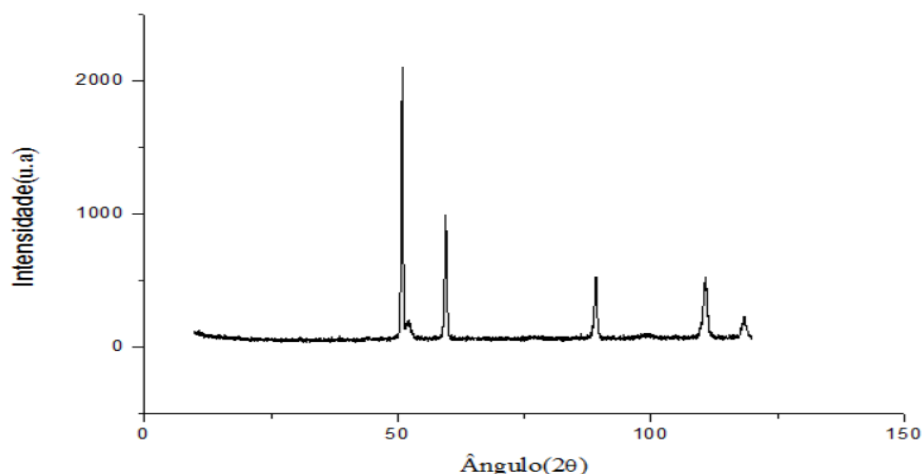


Figura 22 – Análise por difracção de raios x da amostra A4.
(comparar com o raio x dos pós)

Termogravimetria

A figura 9 contém a percentagem de massa perdida ou ganha, com o aumento de temperatura para a amostra A4 por análise de termogravimetria.

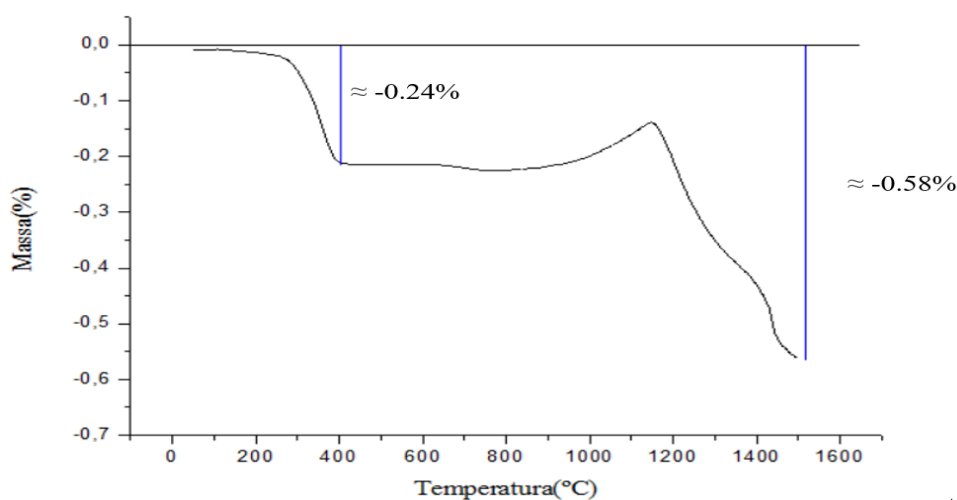


Figura 23 – Análise termogravimétrica ao componente A4.

É notório que existiu sempre mais perda de massa do que ganho. Perto dos 200°C a perda de massa começa a acentuar, mas é na casa dos 300°C que a descida é mais evidente com aproximadamente 0.24% de perda, mantendo-se estável até perto de 800°C. Aos 1200°C ocorre o ganho de massa máximo devido a oxidação perto do ponto de fusão do aço. Depois deste pico a perda de massa chega a aproximadamente 0.58%.

São possíveis várias explicações para a perda de massa entre 200-700°C. Recorrendo ao trabalho de de Song et al. ^[2], mais uma vez uma das razões pode se dever com a presença de grupos que contém oxigénio (carboxílicos, hidroxílicos, carbono ligado a um oxigénio, grupos carbonílicos) no grafeno, que com o aumento de temperatura tendem a ser rompidas as ligações com o carbono, provocando vários

fenómenos como a desoxigenação e desidroxilação [2] [3] [4]. Não obstante a curva termogravimétrica ter este comportamento, não é expectável que ocorra perda de massa a estas temperaturas para este tipo de aço, tornando possível que algum grafeno, mesmo de forma residual, esteja presente no componente. (tirar essa conclusão com TG dos pós)

Amostra B4

Para uma comparação precisa as análises que foram realizadas para a amostra A4 também serviram de caracterização à amostra B4.

Microscopia electrónica de varrimento

A figura 27 mostra algumas fotografias tiradas à superfície da peça B4 com várias ampliações.

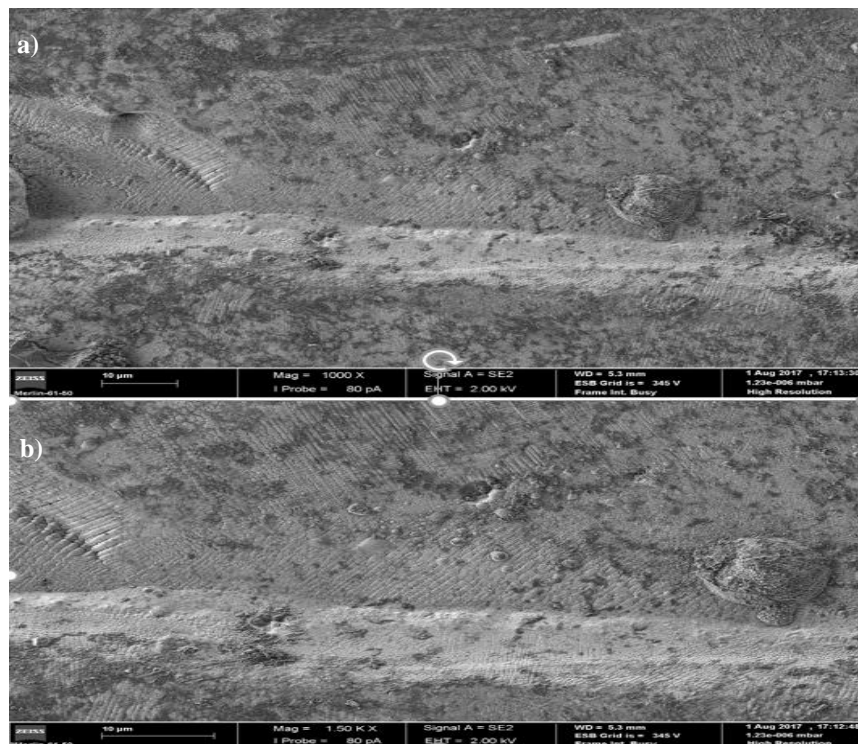


Figura 24 - Imagens em SEM da superfície da amostra B4 com ampliações: a) 1000x; b) 1500x.

(meto as outras imagens de SEM?)

Difracção de raios x

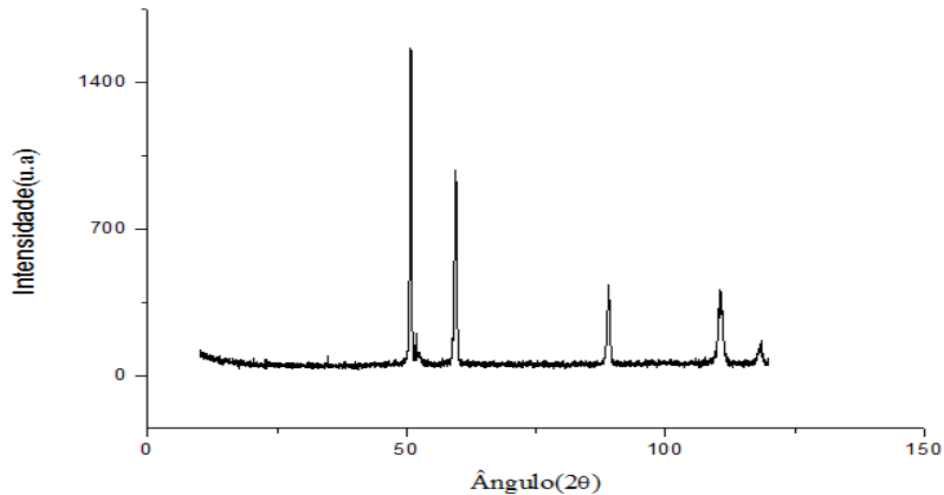


Figura 25 - Análise por difração de raios x da amostra B4.

(comparar com o raio x dos pós)

Termogravimetria

À semelhança das amostras anteriores, uma porção da peça produzida foi removida e sujeita a termogravimetria até 1500°C para perceber o seu comportamento (figura 29).

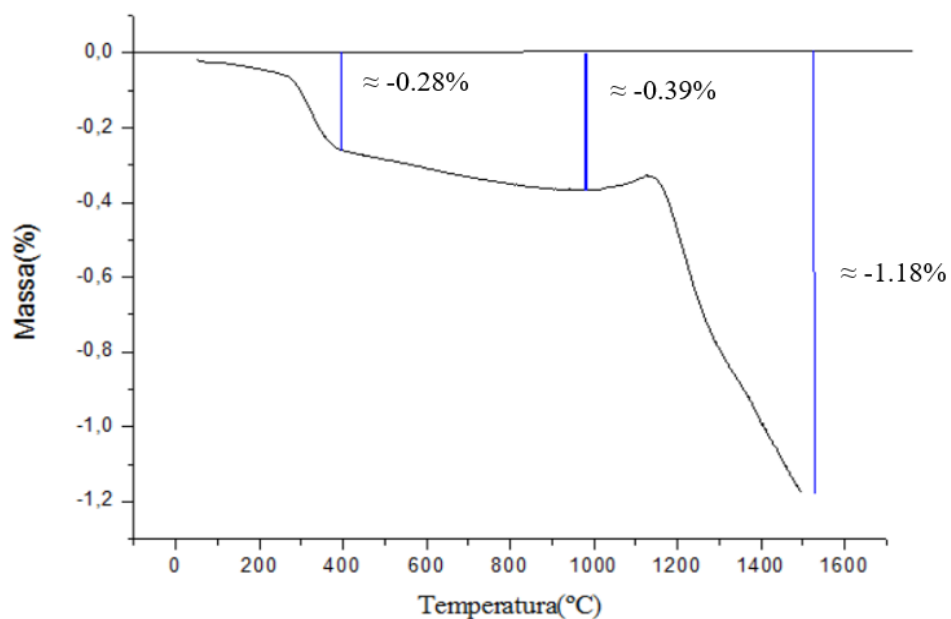


Figura 26 - Análise termogravimétrica ao componente B4.

Analogamente à amostra A4, o comportamento evidenciado pela análise termogravimétrica à pastilha B4 é, de certo modo, parecido. A perda de massa inicial mais significativa acontece por volta dos 300°C, com valores de perda a chegar a cerca de 0.28%.

Com a continuação do aumento de temperatura, o sentido de perda é acentuado até cerca de 0.39% a 900°C. Outro dado interessante é a perda de massa final em que chega a aproximadamente 1.18%.

Se ambas as análises térmicas das duas peças produzidas forem colocadas no mesmo gráfico o comportamento semelhante é visível (figura 30).

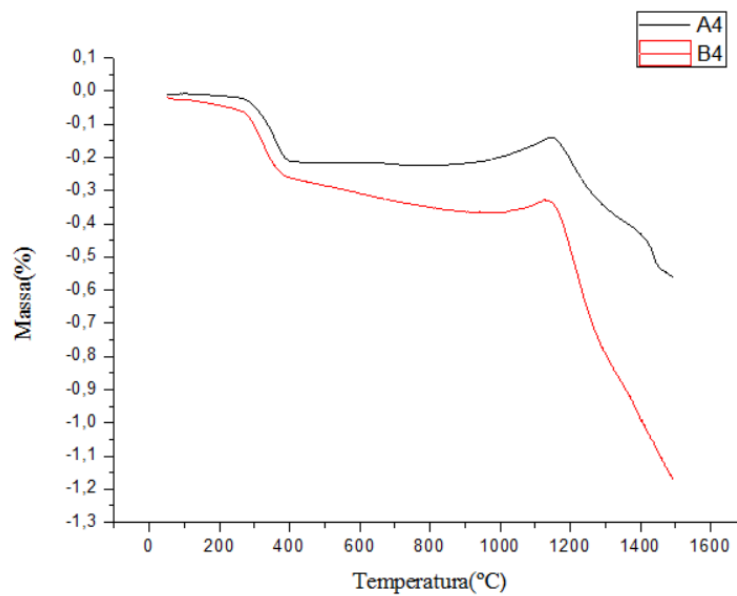


Figura 27 - Comparação de análises térmicas entre a amostra A4 e B4.

Apesar do comportamento ser, na sua maioria, semelhante entre as duas amostras existem diferenças de realçar. Enquanto que para a amostra A4 a região entre as temperaturas 350-1000°C a perda de massa é relativamente estável, para a amostra B4 esse comportamento não se verifica, ou seja, existe sempre perda de massa até à temperatura onde se dá oxidação. Após oxidação, a perda de massa verificada é mais acentuada, especialmente na amostra B4. **Esta perda de massa de maior valor pode significar que os parâmetros de construção da amostra B4 podem reter uma maior quantidade de grafeno.**

Conclusões

Referências bibliográficas

- [1] “*Properties and characteristics of graphite*”, POCO graphite report.
- [2] H.O. Pierson, “*Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*”, Noyes Publications (1993).
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, “*Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*” (2004), vol. 306.
- [4] M. Yi, Z. Shen, “*A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene*”, Journal of Materials Chemistry A (2015), vol. 00, pp.1-3.
- [5] M. Cai, D. Thorpe, D.H. Adamson, H. C. Schniepp, “*Methods of graphite exfoliation*”, Journal of Materials Chemistry (2012), vol. 22, pp. 24992–25002.
- [6] “How does a Sonicator work?”, [Online].
Available: <http://www.sonicator.com/literature/how-it-works.shtml>
- [7] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, “*Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*”, Carbon (2007), vol 45, pp. 1558–1565.
- [8] M. Lotya, Y. Hernandez, P.J. King, R.J. Smith, V. Nicolosi, L.S. Karlsson, F.M. Blighe, S. De, Z. Wang, I.T. McGovern, G.S. Duesberg, J.N. Coleman, “*Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions*”, JACS Articles (2009), vol. 131, pp. 3611–3620.
- [9] J.N. Coleman, “*Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene*”, Accounts of Chemical research (2012), vol. 46, pp. 14–22.
- [10] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Y. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari and J. N. Coleman, “*High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*”, Nature Nanotechnology (2008), vol. 3, pp. 563–568.
- [11] C. E. Hamilton, J. R. Lomeda, Z. Sun, J. M. Tour and A. R. Barron, “*High-Yield Organic Dispersions of Unfunctionalized Graphene*”, Nano Letters (2009), vol. 9, pp. 3460–3462.
- [12] L. Guardia, M. J. Fernandez-Merino, J. I. Paredes, P. Solis-Fernandez, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, “*High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants*”, Carbon (2010), vol. 49, pp. 1653-1662.
- [13] D. Nuvoli, L. Valentini, V. Alzari, S. Scognamillo, S. B. Bon, M. Piccinini, J. Illescas, A. Mariani, “*High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid*”, Journal of Materials Chemistry (2010), vol. 21, pp. 3428–3431.
- [14] M. J. McAllister, J. L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, “*Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite*”, Chemical Materials (2007) vol. 19, pp. 4396–4404.
- [15] A. Al-Sherbini, M. Bakr, I. Ghoneim, M. Saad, “*Exfoliation of graphene sheets via high energy wet milling of graphite in 2-ethylhexanol and querosene*”, Journal of Advanced Research (2017), vol. 8, pp. 209–215.
- [16] R. Aparna, N. Sivakumar, A. Balakrishnan, A. S. Nair, S. V. Nair, K. R. V. Subramanian, “*An effective route to produce few-layer graphene using combinatorial ball milling and strong aqueous exfoliants*”, Journal of Renewable Sustainable Energy (2013), vol. 5, 033123.
- [17] O. Yu, Posudievsky, O. A. Khazieieva, V.V. Cherepanov, V. G. Koshechko, V.D. Pokhodenko, “*High yield of graphene by dispersantfree liquid exfoliation of mechanochemically delaminated graphite*”, Journal of Nanoparticles Research (2013).
- [18] C. Knieke, A. Berger, M. Voigt, R. N. K. Taylor, J. Röhrli, W. Peukert, “*Scalable production of graphene sheets by mechanical delamination*”, Carbon (2010), 48, pp. 3196-3204.
- [19] W. Zhao, M. Fang, F. Wu, H. Wu, L. Wang, G. Chen, “*Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling*”, Journal of Materials Chemistry (2010), vol. 20, pp. 5817–5819.

- [20] O.Y. Posudievsky, O.A. Khazieieva, V.V. Cherepanov, V.G. Koshechko, V.D. Pokhodenko, “High yield of graphene by dispersant-free liquid exfoliation of mechanochemically delaminated grafite”, *Journal of Nanoparticles Research* (2013), vol. 15, 2046.
- [21] O.Y. Posudievsky, O.A. Khazieieva, V.G. Koshechko, V.D. Pokhodenko, “Preparation of graphene oxide by solvent-free mechanochemical oxidation of grafite”, *Journal of Materials Chemistry* (2012), vol. 22, pp. 12465–12467.
- [22] N. Liu, F. Luo, H. Wu, Y. Liu, C. Zhang, J. Chen, “One-Step Ionic-Liquid-Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic-Liquid-Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite”, *Advanced Functional Materials* (2008), vol. 18, pp. 1518–1525.
- [23] C.Su, A. Lu, Y. Xu, F. Chen, A. N. Khlobystov, L. Li, “High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation”, *American Chemical Society* (2011), vol. 5, pp. 2332–2339.
- [24] K. Parvez, Z.Wu, R. Li, X. Liu, R. Graf, X. Feng, K. Müllen, “Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts”, *Journal of the American Chemical Society* (2014), vol. 136, pp. 6083–6091.
- [25] J. Lu, J. Yang, J. Wang, A. Lim, S. Wang, K. P. Loh, “One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids”, *American Chemical Society Nanoparticles* (2009), vol. 3.
- [26] Y.Li, S.Chen, W.Lai, Y.Sheng, H.Tsao, “Superhydrophilic graphite surfaces and water-dispersible graphite colloids by electrochemical exfoliation”, *Journal of Chemical Physics* (2013), vol. 139.
- [27] G. Sun, X. Li, Y. Qu, X. Wang, H. Yan, Y. Zhang, “Preparation and characterization of graphite nanosheets from detonation technique”, *Materials Letters* (2008), vol. 62, pp. 703–706.
- [28] N.Pu, C. Wang, Y. Sung, Y. Liu, M. Ger, “Production of few-layer graphene by supercritical CO₂ exfoliation of grafite”, *Materials Letters* (2009), vol. 63, pp. 1987–1989.
- [29] A. Hadi, J. Karimi-Sabet, S. M. A. Moosavian, S. Ghorbanian, “Effect of graphite oxidation on the yield and quality of graphene synthesized by supercritical exfoliation and its application in photocatalytic degradation of methylene blue”, *Iranian Journal of Chemical Engineering* (2015), vol. 12, No. 4.
- [30] D. Rangappa, K. Sone, M. S. Wang, U. K. Gautam, D. Golberg, H. Itoh, M. Ichihara, I. Honma, “Rapid and Direct Conversion of Graphite Crystals into High-Yielding, Good-Quality Graphene by Supercritical Fluid Exfoliation”, *Chemistry a European Journal* (2010), vol. 16, pp. 6488 – 6494.
- [31] S.H. Butler et al., “Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene”, *ACS Nano* (2013), vol. 7, pp. 2898–2926.
- [32] P. R. Wallace, *Physical Review*, 1947, vol. 71, pp. 476.
- [33] E.P. Randviir, D. A.C. Brownson, C. E. Banks, “A decade of graphene research: production, applications and Outlook”, *Materials Today* (2014), Vol. 17, pp. 426-432.
- [34] J.R. Gong, “Graphene – synthesis, characterization, properties and applications”, *Intech*, 2011.
- [35] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, “Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene”, *Science* (2008), Vol. 321, pp. 385-387.
- [36] A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, “Superior thermal conductivity of single-layer graphene”, *Nano Letters* (2008), vol. 8, pp. 902–907.
- [37] M. Orlita, C. Faugeras, P. Plochocka, P. Neugebauer, G. Martinez, D. K. Maude, “Approaching the dirac point in high-mobility multilayer epitaxial graphene”, *Physical Review Letters* (2008), vol. 101, pp. 1–5.
- [38] Comissão Europeia, “Additive Manufacturing in FP7 and Horizon 2020”, 2014.
- [39] J.E. Blather, “Manufacture of Contour Relief Maps”, *US Patent #473,901*, 1892.
- [40] T. Wohlers, T. Gornet, “History of Additive Manufacturing”, *Wohlers Report* 2014.
- [41] “The history of additive layer manufacturing.” [Online]. Available: <http://emps.exeter.ac.uk/engineering/research/calm/whatis/history/>. [Accessed: 20/07/2017].
- [42] “Additive manufacturing process.” [Online]. Available: http://www.esa.int/spaceimages/Images/2014/04/Additive_Manufacturing_process [Accessed: 21/07/2017].

- [43] Ernst & Young Global 3D printing Report 2016, “How will 3D printing make your company the strongest link in the value chain?”.
- [44] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, “*Additive Manufacturing Technologies 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing*”, Springer, Second edition, 2015.
- [45] H. Schleifenbaum, W. Meiners, K. Wissenbach, C. Hinke, “*Individualized production by means of high power Selective Laser Melting*”, CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology (2010), 2, pp. 161–169.
- [46] Context, “Powder Bed 3D Printing Solutions on the Rise.” [Online]. Available: https://www.contextworld.com/documents/20182/367799/CONTEXTQ2_16+Powder+Bed+Fusion+on+the+rise+Sept2016.pdf/4a7ab03c-c80f-451b-8352-8ca89da2b5bf
- [47] A. B. Spierings, G. Levy, “*Comparison of density of stainless steel 316L parts produced with selective laser melting using different powder grades*”, SFF Symposium (2009).
- [48] C. Kamath, Bassem El-dasher, Gilbert F. Gallegos, Wayne E. King, Aaron Sisto, “*Density of additively-manufactured, 316L SS parts using laser powder-bed fusion at powers up to 400 W*”, International Journal of Advanced Manufacturing Technology (2014).
- [49] P. Kruth, B. Vandenbroucke, J. Van Vaerenbergh, I. Naert, “*Digital Manufacturing of Biocompatible Metal Frameworks for Complex Dental Prostheses by Means of SLS/SLM*”, Taylor & Francis (2005), pp. 139–145.
- [50] G. X. Chen, X. Y. Zeng, Z. M. Wang, K. Guan, C. W. Peng, “*Fabrication of Removable Partial Denture Framework by Selective Laser Melting*”, Advanced Materials Research (2011), 317-319, pp. 174-178.
- [51] I. Yadroitsev, I. Yadroitsava, I. Smurov, “*Strategy of fabrication of complex shape parts based on the stability of single laser melted track*”, Laser-based Micro and Nanopackaging and Assembly V (2011).
- [51] M. Simonelli, C. Tuck, N. T. Aboulkhair, I. Maskery, I. Ashcroft, R. D. Wildman, R. Hague, “*A Study on the Laser Spatter and the Oxidation Reactions During Selective Laser Melting of 316L Stainless Steel, Al-Si10-Mg, and Ti-6Al-4V*”, Metallurgical and Materials Transactions (2015).
- [52] C. Y. Yap, C. K. Chua, Z. L. Dong, Z. H. Liu, D. Q. Zhang, L. E. Loh, S. L. Sing, “*Review of selective laser melting: Materials and applications*”, Applied Physics Reviews (2015), 2.
- [53] H. Gu, H. Gong, D. Pal, K. Rafi, T. Starr, B. Stucker, “*Influences of Energy Density on Porosity and Microstructure of Selective Laser Melted 17- 4PH Stainless Steel* “ (2013).
- [54] R. Li, J. Liu, Y. Shi, L. Wang, W. Jiang, “*Balling behavior of stainless steel and nickel powder during selective laser melting process*”, International Journal of Advanced Manufacturing Technology (2012), 59, pp. 1025–1035.
- [55] W. J. Sames, F. A. List, S. Pannala, R. R. Dehoff, S. S. Babu, “*The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing*”, International Materials Reviews (2016).
- [56] H. Gong, H. Gu, K. Zeng, J.J.S. Dilip, D. Pal, B. Stucker, D. Christiansen, J. Beuth, J. J. Lewandowski, “*Melt Pool Characterization for Selective Laser Melting of Ti-6Al-4V Pre-alloyed Powder*”, Conference paper (2014).
- [57] D. Dai, D. Gua, “*Effect of metal vaporization behavior on keyhole-mode surface morphology of selective laser melted composites using different protective atmospheres*”, Applied Surface Science (2015), 355, pp.310–319.
- [58] K. Kempen, L. Thijs, B. Vrancken, S. Buls, J. Van Humbeeck, J.-P. Kruth, “*Producing crack-free, high density M2 HSS parts by Selective laser melting: pre-heating the baseplate*”, (2016).
- [59] Y. Wang, J. Shi, S. Lu, Y. Wang, “*Selective laser melting of graphene reinforced Inconel 718 superalloy*”, ASME 2016 International Manufacturing Science and Engineering Conference (2016).
- [60] L. Chen, H. Konishi, A. Fehrenbacher, C. Ma, J. Xu, H. Choi, H. Xu, F. E. Pfefferkorn, X. Lia, “*Novel nanoprocessing route for bulk graphene nanoplatelets reinforced metal matrix nanocomposites*”, Scripta Materialia (2012), 67, pp. 29–32.
- [61] J. Wang, Z. Li, G. Fan, H. Pan, Z. Chen, D. Zhanga, “*Reinforcement with graphene nanosheets in aluminum matrix composites*”, Scripta Materialia (2012), 66, pp. 594–597.
- [62] Y. Tang, X. Yang, R. Wang, M. Li, “*Enhancement of the mechanical properties of graphene–copper composites with graphene–nickel hybrids*”, Materials Science & Engineering A (2014), 599, pp. 247–254.
- [63] C. Azevedo, “*A moagem e a produção de derivados de grafite a partir de elétrodos, para aplicações em Engenharia Mecânica*”, 2016
- [64] “*Graphene Nanopowder: Grade C1*”, [Online] Available: <https://graphene-supermarket.com/Graphene-Nanopowder-Grade-C1.html> [Accessed: 23/07/2017].
- [65] L. F. Dias, A. R. Farinha, T. Vieira, “*Para o fabrico de estruturas alveolares por processos aditivos*,” 2015.

- [67] A. C. Machado and T. Vieira, “Influência das condições de processamento da fusão seletiva por laser (SLM) nas propriedades mecânicas do aço 316 L,” 2014.
- [68] C. Sá, “*Caracterização morfológica, microestrutural e microanalítica de materiais por: microscopia electrónica de varrimento-SEM e microanálise por raios X*”, (2006).
- [69] K. D. Vernon-Parry, “*Scanning Electron Microscopy: an introduction*”, Elsevier Science (2000), 13, No. 4.
- [70] B. Liu, R. Wildman, C. Tuck, I. Ashcroft, R.Hague, “*Investigation the effect of particle size distribution on processing parameters optimisation in selective laser melting*”.
- [71] A. B. Spierings, N. Herres, G. Levy, “*Influence of the particle size distribution on surface quality and mechanical properties in additive manufactured stainless steel parts*”, Rapid Prototyping Journal (2010), vol. 17, pp.195-202.
- [72] SLM Solutions, “Selective laser melting machine SLM 125.” [Online]. Available: <http://slmsolutions.com/products/machines/slmr125hl>. [Accessed: 20/07/2017]
- [73] H. Attar, K. G. Prashanth, L. Zhang, M. Calin, I. V. Okulov, S. Scudino, C. Yang, J. Eckert, “*Effect of Powder Particle Shape on the Properties of In Situ Ti–TiB Composite Materials Produced by Selective Laser Melting*”, Journal of Materials Science & Technology (2015), 31, pp. 1001-1005.
- [74] S. Zhanga, Q. Weib, G. Lin, X. Zhao, Y. Shi, “*Effects of Powder Characteristics on Selective Laser Melting of 316L Stainless Steel Powder*”, Advanced Materials Research Volumes (2011), pp. 189-193.
- [75] D. Gatões, “Implementação de processos step-by-step para a produção de componentes metálicos com geometrias complexas”, 2016.
- [76] “H13 Tool Steel - Chromium Hot-Work Steels”, [Online]. Available: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9107> [Accessed: 23/07/2017]