

PROJETO DE PESQUISA

**CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE PEEK PROCESSADO POR
MANUFATURA ADITIVA EM TECNOLOGIA FFF E SUA INFLUÊNCIA NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS**

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco
Candidata: Pedro Rafael Della Ricco Figueiredo
pedrorafaeldellaricco@gmail.com

Início: outubro de 2024
Conclusão prevista: setembro de 2026

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM
Área de concentração: Materiais e Processos
Centro Universitário FEI

RESUMO DO PROJETO

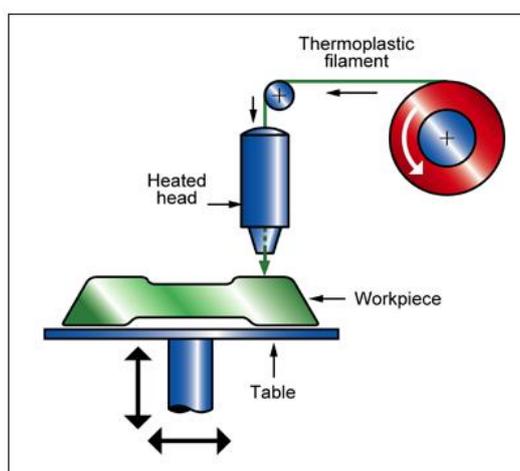
A manufatura aditiva, comumente conhecida como impressão 3D, é um dos processos de fabricação mais inovadores e versáteis para a obtenção de peças de geometrias complexas a partir de arquivos digitais de projetos em 3 dimensões (3D). O objetivo deste projeto é mensurar as diferenças de comportamento mecânico de corpos de prova de PEEK produzido por manufatura aditiva no método de fabricação por filamento fundido (FFF), variando as condições de tratamento térmico de cristalização, a ser avaliada por medidas de cristalinidade por DRX e DSC. Deste modo, pretende-se otimizar o tratamento de cristalização, escolhendo a melhor combinação de tempo e temperatura de patamar de cristalização para a melhor combinação de propriedades mecânicas. Como objetivo específico, pretende-se avaliar a possibilidade de determinação da energia de ativação para cristalização, relacionando-a à transformação de fase que resulta na cristalização do referido polímero.

Palavras-chave:

1. Manufatura aditiva
2. Impressão 3D
3. PEEK
4. Transformação de fases
5. Cinética de cristalização
6. Comportamento mecânico

Introdução

A manufatura aditiva, comumente conhecida como impressão 3D, é um dos processos de fabricação mais inovadores e versáteis para a obtenção de peças de geometrias complexas a partir de arquivos digitais de projetos em 3 dimensões (3D). Os processos consistem na deposição de material camada a camada, a partir de código de linguagem de máquina do tipo gcode, gerado em programas conhecidos como fatiadores, que transformam o projeto 3D (usualmente gerado em extensões .stl ou .obj) em linhas de comando que controlam os três eixos de deslocamento da máquina e a deposição de material [1]. Na Figura 1 é apresentada representação esquemática processos de manufatura aditiva mais comum para a produção de peças poliméricas, o de extrusão de material (também conhecido como FFF – Fused Filament Fabrication, ou FDM – Fused Deposition Modelling).



(a)

Figura 1. Representação esquemática método de manufatura aditiva por extrusão de material (também conhecido como FFF – Fused Filament Fabrication, ou FDM – Fused Deposition Modelling [2].

O processo FFF é o mais popular para a obtenção de peças por manufatura aditiva de polímeros termoplásticos. O material, na forma de filamento de diâmetro padronizado em 1,75 mm ou 2,85 mm, é extrudado por uma cabeça aquecida, que tem um bico de extrusão fabricado em latão ou aço inoxidável, e que tem orifício de extrusão de diâmetro variando entre 0,2 mm e 0,8 mm nos equipamentos mais comuns. O material fundido é pressionado contra a mesa de impressão e movimentos no plano da mesa permitem a deposição da primeira camada da peça, usualmente com espessura que não ultrapassa metade do diâmetro do orifício de extrusão utilizado. Após a deposição de todo o material da primeira camada, a mesa de impressão é deslocada com relação ao bico de extrusão na distância equivalente a espessura da próxima camada a ser depositada, e o processo então se repete, até que a peça final seja obtida.

Na Figura 2, é apresentado exemplo de peça sendo produzida em PLA (Poli Ácido Lático, um polímero termoplástico de origem vegetal), onde é possível ver as camadas depositadas, neste caso de 0,18 mm de altura cada, sendo usado um bico de extrusão de orifício com 0,4 mm de diâmetro.

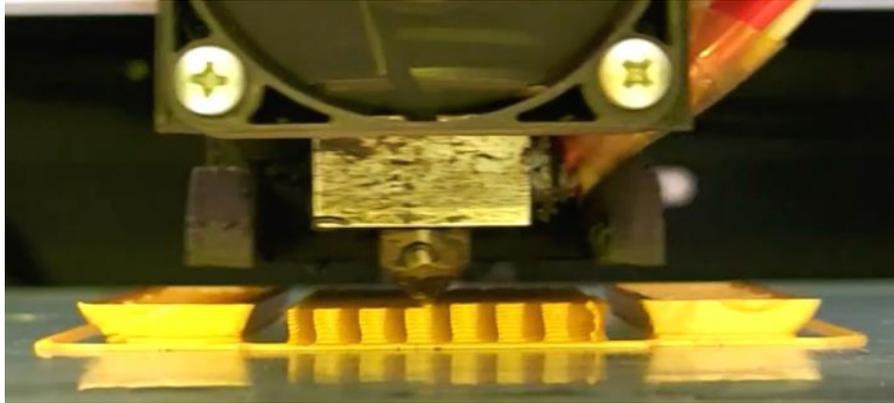


Figura 2. Deposição de PLA pelo processo FFF (fonte: autor).

Existem no mercado desde equipamentos simples de impressão FFF, que tem volume de impressão de 200x200x200 mm, com custo inicial de aquisição de aproximadamente R\$ 2.500,00, e que podem processar PLA, ABS (Acrilonitrila-Butadieno-Estireno) e PETG (Poli Etileno Tereftalato Glicol), com custo de aquisição da ordem de R\$ 100,00 o kg. Apesar da facilidade de acesso a equipamentos e materiais para o processo FFF, a Figura 2 ilustra o principal problema desta técnica: como a extrusão ocorre em camadas, pressionando o fluxo extrudado de polímero fundido contra o plano de impressão, criam-se estrias horizontais, que podem gerar concentradores de tensão perpendiculares ao eixo da altura das peças, levando a diminuição da resistência mecânica nesta direção. Além disso, sendo o material fundido depositado continuamente numa camada sobre a outra, pode ocorrer má adesão entre as camadas, prejudicando resistência e ductilidade na direção da altura da peça, o que ocasiona grande anisotropia de propriedades mecânicas nas peças assim produzidas, e tem sido objeto de estudos recentes [3-7].

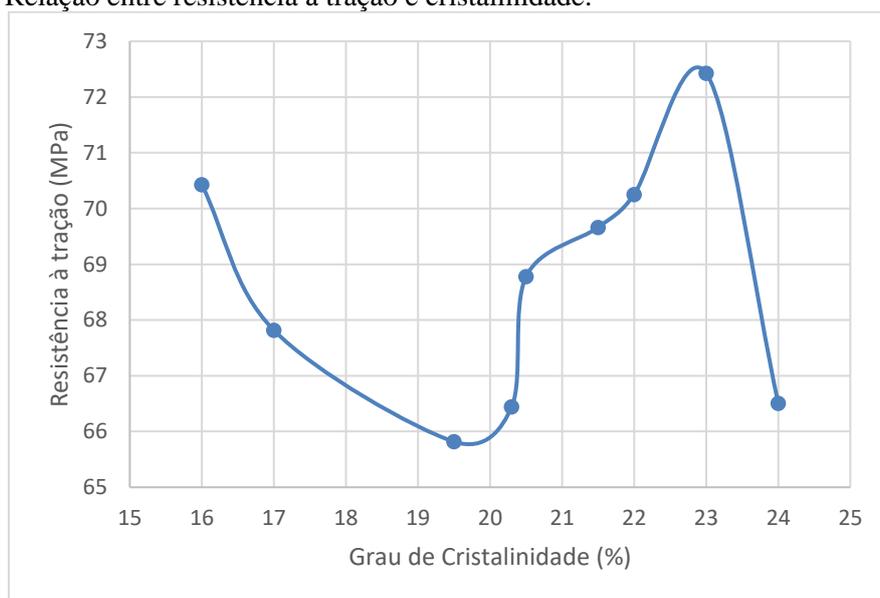
ABS produzido por FFF apresentou limites de escoamento de 27,7 MPa quando as camadas foram depositadas paralelas ao sentido de tração, e 21,2 MPa quando as camadas foram depositadas a 45° com relação a direção de tração [3]. No entanto, outro trabalho com ABS [4] indica que há menores rigidez, resistência mecânica e ductilidade a tração quando as linhas de deposição principais são depositadas paralelas à direção de tração, sem a existência das camadas de perímetro nas peças, o que seria padrão nos processos FDM, e que foi usado em [3] e nas demais referências consultadas.

A existência ou não de perímetros de contorno no processo FFF, bem como outras variáveis de produção, como fração de preenchimento interno as camadas de perímetro, geometria e orientação de preenchimento, temperaturas de extrusão e de manutenção da mesa de manufatura, e ocorrência de sobre- ou sub extrusão, levando a maior ou menor aderência entre camadas, são variáveis importantes de processamento e que precisam ser investigadas. Em [4] e [5] há revisão sobre trabalhos que enfocam as diferentes influências destas variáveis nas propriedades mecânicas. Indicações sobre a anisotropia de propriedades relacionada a diferentes orientações de deposição de perímetros e preenchimentos em relação a direção de solicitação são amplamente discutidas em [5,6], mas os corpos de prova de tração sempre estão posicionados com o seu comprimento ou paralelamente à mesa de impressão, ou perpendiculares a esta (com seu comprimento no sentido da altura de impressão). Peças onde o sentido principal de solicitação esteja

localizado num ângulo diferente de 0 ou 90° com relação à mesa de impressão não são discutidos.

Outro ponto que influencia as propriedades mecânicas de polímeros termoplásticos é a fração cristalina decorrente dos processos térmicos a que os materiais são submetidos, quer seja durante a etapa de fabricação, ou em tratamentos térmicos posteriores. Em trabalho recente [8] a cristalinidade de PEEK produzido por manufatura aditiva variou de 66 a 72 MPa, sem relação monotônica direta entre grau de cristalinidade e resistência a tração, como mostra a Figura 3.

Figura 3 - Relação entre resistência à tração e cristalinidade.



Fonte: Adaptado de [8]

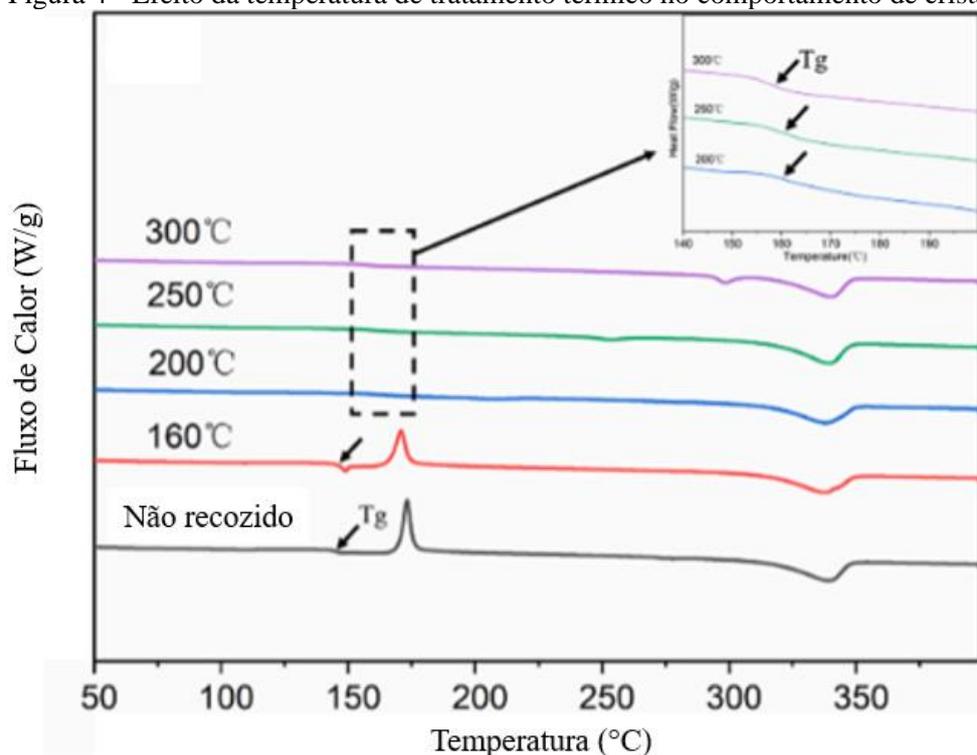
No mesmo trabalho [8] investigou-se o efeito de tratamento de recozimento pós-impressão no grau de cristalinidade. Na Figura 4 tem-se as curvas obtidas por DSC para a amostra não recozida, e para amostras tratadas em temperaturas entre 160 e 300°C. Já a Tabela 1 mostra o resultado grau de cristalinidade em função da temperatura de recozimento. Nota-se que há redução da cristalinidade de 250°C a 300°C, podendo indicar efeitos de diferentes cinéticas de cristalização, ou tamanho de cristais formados, e, portanto, o estudo para encontrar as melhores condições de tratamento pós-impressão para otimizar propriedades mecânicas e grau de cristalinidade se faz necessário.

Tabela 1 - Resultados do grau de cristalinidade de acordo com a condição de recozimento.

Condição de recozimento	T_g (°C)	T_M (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	ΔH_{m2} (J/g)	Grau de cristalinidade (%)
Não recozido	145,72	338,47	-	40,43	15,84
160°C	148,21	336,83	-	39,66	16,57
200°C	160,94	337,60	-	36,26	27,89
250°C	161,62	338,54	2,245	41,94	33,99
300°C	155,96	339,31	3,929	30,08	26,16

Fonte: Adaptado de [8].

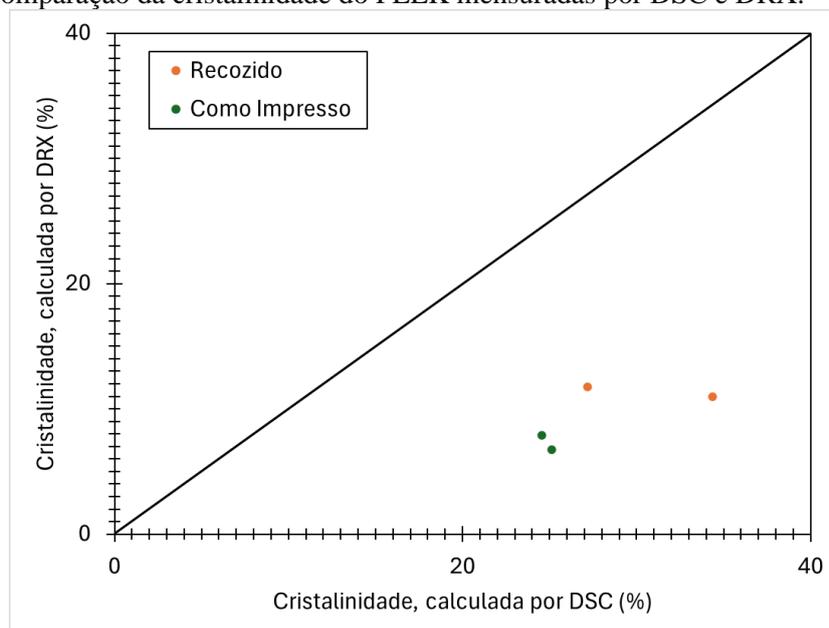
Figura 4 - Efeito da temperatura de tratamento térmico no comportamento de cristalização.



Fonte: Adaptado de [8].

No trabalho de conclusão de curso de engenharia de materiais do candidato desta proposta [9] explorou-se a diferença de comportamento mecânico de PEEK produzido por manufatura aditiva no método FFF com e sem tratamento térmico de solubilização com patamar a 200 °C por 8 h, e ciclos de aquecimento e resfriamento que protegem o molde de gesso usado para evitar distorções e permitam o correto encharque térmico do conjunto, seguindo recomendações do fabricante do filamento usado. Notou-se que o módulo de elasticidade em flexão aumenta de 2,5 GPa na condição como impressa para 3,4 GPa na condição após tratamento térmico, e que o limite de escoamento a flexão em 0,2% de deformação passa de 80 MPa para 110 MPa em média. Todavia, as medições de fração cristalina (Figura 5) obtidas por difração de raios-X (DRX) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC), apesar de mostrarem aumento da cristalinidade pós tratamento (o que explicaria o aumento das propriedades mecânica mencionado) não dão indícios das reais transformações ocorridas nos corpos de prova tratados, e nem da cinética de tal transformação. Além disso, há divergências entre as determinações de cristalinidade por DSC e DRX, o que também sugere a necessidade de estudos para compreender as diferenças auferidas.

Figura 5 - Comparação da cristalinidade do PEEK mensuradas por DSC e DRX.



Fonte: Adaptado de [9].

PROJETO DE PESQUISA

Objetivos

O objetivo deste projeto é mensurar as diferenças de comportamento mecânico de corpos de prova de PEEK produzido por método FFF com 100% de preenchimento, em ensaios de flexão e impacto Charpy (seguindo as normas ASTM D790-17 [10] e ASTM D6110-18 [11] respectivamente), variando as condições de tratamento térmico de cristalização, a ser avaliada por medidas de cristalinidade por DRX e DSC. Deste modo, pretende-se otimizar o tratamento de cristalização, escolhendo a melhor combinação de tempo e temperatura de patamar de cristalização para a melhor combinação de propriedades mecânicas. Como objetivo específico, pretende-se avaliar a possibilidade de determinação da energia de ativação para cristalização, relacionando-a à transformação de fase que resulta na cristalização do referido polímero.

Metodologia

Além da dedicação do professor-proponente como orientador (que trabalha em regime de tempo integral nesta Instituição), será necessária uma bolsa de mestrado, pelo período de dois anos, para o candidato pré-selecionado e aprovado no processo seletivo do PPGEM.

O material (PEEK na forma de filamento com 1,75 mm de diâmetro, na cor natural, sem a adição de pigmentação e já de posse do Laboratório de Manufatura Aditiva Avançada – LMAA-FEI) será processado na forma de corpos-de-prova para os mencionados ensaios de flexão e impacto com 3,2 mm de espessura, 12,7 mm de largura e 127 mm de comprimento, em impressora FFF FUNMAT-HT disponível no LMAA-FEI, nas seguintes configurações:

- 1) 100% de preenchimento, concêntrico
- 2) diâmetro do orifício do bico de extrusão: 0,4 mm
- 3) altura da camada de 0,2 mm
- 4) Temperatura da câmara de impressão: 90 °C
- 5) Temperatura da mesa: 130 °C
- 6) Temperatura de extrusão: 400 °C
- 7) Velocidade padrão de extrusão: 40 mm/s

Os corpos-de-prova serão impressos em grupos de 7 peças, sendo que para cada grupo 3 corpos serão usados nos ensaios de impacto, 3 nos ensaios de flexão, e um dedicado para análise de cristalinidade por DRX (não destrutivo) e outro para ensaio de cristalinidade por DSC (destrutivo). Os ensaios mecânicos serão conduzidos no laboratório de materiais do Centro Universitário FEI.

Para os ensaios de DRX no difratômetro Shimadzu XRD-7000 do laboratório de materiais do Centro Universitário FEI, serão empregados os seguintes parâmetros: variação do ângulo de varredura de 5° a 40°, com uma velocidade de varredura de 1° por minuto, com passo de 0,02°, corrente e tensão de aceleração de 30 mA e de 40 kV respectivamente.

A análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) será conduzida utilizando um calorímetro TA Q20, do Laboratório de Materiais do Centro Universitário

FEI. Os parâmetros operacionais para os ensaios de DSC serão: taxa de aquecimento de 10°C/min numa de temperatura entre 25°C e 400°C.

Serão produzidos inicialmente 5 grupos de corpos-de-prova de 4 peças cada, sendo um grupo para o registro das propriedades como impressas, e os demais 4 grupos serão usados para o tratamento isotérmico a 200 °C com tempos de 1 h, 2 h, 8 h e 24 h. A análise dos resultados de propriedades mecânicas e grau de cristalinidade destes testes permitirá avaliar se estes dados permitirão a determinação de equação do tipo JMAK (do modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov [12-15] para previsão da fração cristalina em função do tempo e temperatura. Após esta análise, novos testes em novos grupos de corpos de prova podem ser necessários, em diferentes tempos a 200 °C, ou em diferentes tempos e temperaturas (por exemplo 175, 225 e 250 °C), determinado a cinética de cristalização, as transformações associadas, e as condições ótimas de tratamento visando otimizar as propriedades mecânicas.

Plano de trabalho e cronograma

O trabalho será dividido conforme descreve o cronograma mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Cronograma global de atividades do projeto.

Atividade	Bimestres											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>Obtenção de créditos</i>	■	■	■	■	■	■						
<i>Revisão da literatura</i>	■	■	■				■	■	■	■		
<i>Impressão e tratamentos das amostras grupo 1</i>			■									
<i>Ensaio mecânicos grupo 1</i>				■								
<i>DRX e DSC – grupo 1</i>					■							
<i>Elaboração de exame de qualificação</i>						■	■					
<i>Exame de qualificação</i>								*				
<i>Impressão e tratamentos das amostras grupo 2</i>							■	■				
<i>Ensaio mecânicos grupo 2</i>								■	■			
<i>DRX e DSC – grupo 2</i>									■	■		
<i>Elaboração da dissertação</i>										■	■	■
<i>Defesa da dissertação</i>												*

REFERÊNCIAS

1. B. Redwood, F. Schöffler, B. Garret. *The 3D Printing Handbook*. 3D Hubs : Amsterdam, 2017, 289 p.
2. Granta EduPack database, base de dados de processos, nível 3, release 2021.
3. Ö. Keles et al. Effect of build orientation on the mechanical reliability of 3D printed ABS. *Rapid Prototyping Journal*, 23/2, 2017, p. 320–328.
4. H. R. Dana et al. Polymer additive manufacturing of ABS structure: Influence of printing direction on mechanical properties. *Journal of Manufacturing Processes* 44, 2019, p. 288–298.
5. T. J. Gordelier et al. Optimising the FDM additive manufacturing process to achieve maximum tensile strength: a state-of-the-art review. *Rapid Prototyping Journal*, 25/6, 2019, p. 953–971.
6. M. Samykano et al. Mechanical property of FDM printed ABS: influence of printing parameters. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 102, 2019, p. 2779–2796.
7. M. Schmitt et al. Additive manufacturing infill optimization for automotive 3D-printed ABS components. *Rapid Prototyping Journal*, 26/1, 2020, p. 89–99.
8. Yang He et al. Effects of FDM parameters and annealing on the mechanical and tribological properties of PEEK. *Composite Structures*, mar. 2023, 313(2):116901.
9. Pedro Rafael Della Ricco Figueiredo. *Propriedades mecânicas de componentes em PEEK produzidos por manufatura aditiva: uma investigação pré e pós-recozimento*. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Engenharia), FEI, 101 p., 2024.
10. ASTM D790-17, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, ASTM, 2017.
11. ASTM D6110-18, Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics, ASTM, 2018.
12. M. Avrami: *J. Chem. Phys.*, 1939, vol. 7, pp. 1103–12.
13. M. Avrami: *J. Chem. Phys.*, 1940, vol. 8, pp. 212–24.
14. W. Johnson and R. Mehl: *Trans. AIME*, 1939, vol. 135, pp. 416–41.
15. A. Kolmogorov: *Akad. Nauk SSSR, Izv. Ser. Mat.*, 1937, vol. 1, pp. 355–59.