



Universidade de Aveiro Departamento de Física
Ano 2015/2016

**Célia Marisa
Sampaio Freitas**

**Tecnologia laser para limpeza de moldes de matriz
polimérica**



**Célia Marisa
Sampaio Freitas**

Tecnologia laser para limpeza de moldes de matriz polimérica

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Doutor Nuno Miguel Freitas Ferreira, Estagiário de pós-doutoramento do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, Professora Doutora Florinda Mendes Costa, Professora Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e sob orientação empresarial do Engenheiro Bruno Cordeiro, Diretor de Manutenção da Ria Blades, SA.



Cofinanciado por:



Dedico este trabalho à minha família e amigos pelo apoio.

o júri

presidente

Prof. Doutora Manuel Almeida Valente

Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Vogal - Orientador

Doutor Nuno Miguel Freitas Ferreira

Estagiário de pós-doutoramento do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Vogal - Arguente

Doutor Shahed Vazeh Rasekh Modabberi

Estagiário de pós-doutoramento do Departamento de Ciências dos Materiais, Universidade de Saragoça

agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer ao Doutor Nuno Miguel Freitas Ferreira e Doutora Florinda Mentos Costa pela orientação, conselhos, apoio científico e rigor transmitido durante todas as fases desta dissertação de mestrado. À empresa Ria Blades SA pela disponibilidade para realizar os primeiros contactos em ambiente empresarial, em particular ao Eng.º Bruno Cordeiro.

Ao Doutor Filipe José Oliveira do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro pela disponibilidade e ajuda nas medidas de perfilometria para a realização deste projeto. Gostaria de agradecer à Universidade de Aveiro, em especial ao Departamento de Física e aos professores pela transmissão de conhecimento e pelo crescimento pessoal e profissional.

Um agradecimento especial aos meus pais, irmã e namorado pelo apoio incansável ao longo deste percurso, e a todos os meus amigos pelo apoio e ajuda a superar as dificuldades que surgiam ao longo destes anos.

palavras-chave

Tecnologia laser, tratamento de superfícies, molde polimérico, gel coat, resina epoxy, laser Nd:YAG

resumo

O presente trabalho teve como objetivo aplicar a tecnologia laser para desenvolver um método alternativo para limpeza da superfície dos moldes de matriz polimérica utilizados no processo de construção de pás eólicas na empresa Ria Blades SA. Tradicionalmente a empresa utiliza um processo de limpeza baseado na remoção e polimento manual dos resíduos. Este método além de moroso e dispendioso em termos de recursos humanos é muito agressivo e compromete a reutilização dos moldes.

O método aqui proposto é baseado na tecnologia laser, tendo-se usado para o efeito um laser de Nd:YAG com comprimento de onda de 1064 nm em modo pulsado, acoplado a uma cabeça galvanométrica de forma a permitir um varrimento em linha do feixe laser, sendo o movimento do molde controlado por uma mesa linear motorizada.

A primeira fase do trabalho consistiu no estudo da interação laser/molde, tendo sido explorados vários parâmetros de forma a garantir a preservação da superfície do molde, nomeadamente: a intensidade da corrente do laser, a velocidade de varrimento do feixe, a distância focal, a frequência do feixe, o comprimento de varrimento do feixe laser e a velocidade de deslocamento da amostra. Numa segunda fase foi estudada a interação laser/resina/molde com o objetivo de remover a resina preservando a superfície do molde. A caracterização das superfícies foi realizada por várias técnicas, designadamente perfilometria ótica, ângulo de contacto, espectroscopia de Raman, absorção, microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia de dispersão de energia (SEM-EDS).

O estudo realizado através da análise elementar EDS e por espectroscopia de Raman permitiu verificar que não existe diferença antes e depois da interação da radiação laser com o substrato, sendo a rugosidade após a remoção da resina epoxy da mesma ordem de grandeza da superfície antes da interação com laser ($S_a=0,34 \mu\text{m}$). A otimização deste estudo permitiu definir um conjunto de parâmetros adequados à limpeza deste tipo de resíduos: comprimento de varrimento do feixe laser de 1 cm; intensidade de corrente de 16A, velocidade de varrimento do feixe de 1000 mm/s, distância focal de 11,5 cm, frequência do feixe laser de 6 kHz e uma velocidade de deslocamento da amostra igual a 5 mm/s. É de salientar que este conjunto de parâmetros permite a remoção da resina por destacamento, isto é, sem promover a sua decomposição, o que é uma grande vantagem pois deste modo evita-se a formação de subprodutos tóxicos.

keywords

Laser technology, surface treatment, polymeric mould, gel coat, epoxy resin, laser Nd:YAG

abstract

The main objective of this work was to apply the laser technology to develop an alternative method to clean the surface of polymeric matrix moulds, used in the building process of wind blade in the Ria Blades SA company. Traditionally, the company use the manual polishing process to remove the materials (waste). This method takes a long time, it is expensive in terms of human resources, is very aggressive and compromises the reuse of moulds.

The method proposed is based on laser technology, using a Nd:YAG pulsed laser with a wavelength of 1064 nm coupled to a scan head in a line scan. The movement of the mould is controlled by motorized linear table.

The first phase of the work consisted in the study of the laser/mould interaction. Different parameters were explored namely: current intensity of laser, scan speed of pulse laser, focal distance, frequency, laser beam scan distance and speed of mould movement. In a second phase was studied the laser/resin/mould interaction to remove the epoxy resin preserving the surface of the mould. The surfaces were characterized by several techniques such as: optical profilometry, contact angle, Raman spectroscopy, absorption, scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS). EDS and Raman spectroscopies allowed to verify no changes after the laser radiation on the substrate. The roughness of mould surface after remove the epoxy resin is the same order of magnitude as before laser interaction ($S_a=0,34 \mu\text{m}$).

The study optimization allowed to define optimal parameters to clean this type of waste: 1 cm of laser beam scan distance; 16 A of electrical current intensity, 1000 mm/s scanning speed of beam, 11.5 cm of focal distance, 6 kHz frequency and a sample speed of 5 mm/s. It should be emphasised that these parameters allow to remove epoxy resin without promoting its decomposition, this is a great advantage because it prevents the formation of toxic sub products.

Índice

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	iv
1 Motivação e Enquadramento	1
2 Revisão da literatura	3
2.1 Laser	3
2.2 Laser Nd:YAG.....	4
2.3 Interação laser-matéria.....	5
2.4 Tratamento de superfície a laser	8
3 Processo de limpeza convencional e a laser.....	13
3.1 Constituição do molde	13
3.2 Processo convencional de limpeza do molde	15
3.3 Processo de limpeza a laser.....	17
4 Resultados e discussão dos dados	21
4.1 Interação laser-substrato	21
4.1.1 Efeito dos parâmetros do laser.....	21
4.1.2 Efeito da geometria do varrimento.....	25
4.1.3 Efeito da distância focal	30
4.1.4 Efeito do número de passagens.....	33
4.2 Limpeza a laser dos resíduos no molde	35
4.3 Otimização e implementação do processo de limpeza a laser	44
5 Conclusões e trabalhos futuros.....	46
6 Referências	48

Lista de Figuras

Figura 1-Fotografias do interior da fábrica e dos moldes das pás eólicas [2].....	1
Figura 2- Espectro eletromagnético com os diferentes tipos de lasers utilizados na indústria. Adaptado de [8].....	3
Figura 3- Representação esquemática dos elementos que constituem um laser: meio ativo, fonte de bombeamento e a cavidade ressonante. Adaptado de [12].....	4
Figura 4- Esquema dos níveis de energia dos íons de neodímio; a inversão da população e as transições laser. Adaptado de [6].....	5
Figura 5- Efeitos da interação laser com a matéria. Adaptado de [6].....	7
Figura 6- A gama de processos a laser dependendo da densidade de potência e o tempo de interação. As linhas diagonais representam as linhas de temperatura constante para o ponto de ebulição e de fusão do ferro. Adaptado de [24].....	9
Figura 7-Varição da refletividade com o comprimento de onda para os vários materiais metálicos. Adaptado de [6].....	10
Figura 8- Esquema da constituição dos moldes utilizados na Ria Blades SA e fotografia do molde.	13
Figura 9- Estrutura de resinas tipo <i>epoxy</i> . Adaptado de [1].....	14
Figura 10-Superfície de topo de um molde com os vários tipos de materiais utilizados na produção das pás eólicas.	15
Figura 11 - Fotografias ilustrativas do método convencional de limpeza de moldes utilizado na Ria Blades SA e as respetivas ferramentas.....	16
Figura 12- Fotografias das zonas do molde de produção de pás eólicas da Ria Blades SA que requerem reparação.....	16
Figura 13- Setup do sistema utilizado para a limpeza a laser.	18
Figura 14- Esquema da forma de varrimento do laser na amostra.	19
Figura 15-Esquema das etapas do trabalho realizado neste estudo.....	21
Figura 16-Aspeto do molde após realização dos testes com $L= 1\text{cm}$, $I=16$ e 20 A e diferentes velocidades.....	22
Figura 17- Testes realizados com $v=5\text{ mm/s}$, $I=16\text{A}$ e $D=10\text{ cm}$	22
Figura 18-Imagens do perfilómetro dos testes realizados com $v =5\text{ mm/s}$, $I=16\text{ A}$ e $D=10\text{ cm}$	23
Figura 19-Representação dos ângulos de contacto, a) $\theta >90^\circ$ (superfície hidrofóbica), b) $\theta <90^\circ$ (superfície hidrofílica). Adaptado de [73].....	24

Figura 20-Efeito da interação do laser na molhabilidade da superfície do molde e ilustração da medição do ângulo de contacto de uma das amostras.....	24
Figura 21- Gráfico da rugosidade média em função do ângulo de contacto das amostras apresentadas na Figura 17.....	25
Figura 22- Efeito da velocidade de varrimento do feixe na posição dos <i>spots</i>	26
Figura 23- Diferentes tipos de texturas (circular e linear).	26
Figura 24- Imagens topográficas das amostras, $L=3\text{ cm}$, $F=6\text{ kHz}$, $I=16\text{ A}$, $v=5\text{ mm/s}$, a) $V=1000\text{ mm/s}$; b) $V=1500\text{ mm/s}$	26
Figura 25- Ilustração dos diferentes <i>spots</i> na amostra com $L=3\text{ cm}$, $F=6\text{ kHz}$ e $V=1500\text{ mm/s}$, $D=11,5\text{ cm}$ e $I=16\text{ A}$, $v=0\text{ mm/s}$, $a=1\text{ cm}$	28
Figura 26-a) Ampliação da zona central da imagem topográfica da amostra $L=3\text{ cm}$, $F=6\text{ kHz}$, $I=16\text{ A}$, $v=5\text{ mm/s}$, $V=1000\text{ mm/s}$, b) gráfico dos perfis das regiões marcada a vermelho e preto.	28
Figura 27 -Imagem editada da amostra com $L=3\text{ cm}$, $F=6\text{ kHz}$, $I=16\text{ A}$, $V=1000\text{ mm/s}$, $v=5\text{ mm/s}$ e perfil dos quadrados indicados de cor preta e vermelha.	29
Figura 28- Gráfico da área removida de <i>gel coat</i> em função da frequência de pulso e do comprimento de varrimento.	29
Figura 29-Diagrama esquemático do processo.....	30
Figura 30- Amostras realizadas com $L=1\text{ cm}$, $F=6\text{ kHz}$, $V=1000\text{ mm/s}$, $v=5\text{ mm/s}$, $I=16\text{ A}$	30
Figura 31- Análise de perfilometria das amostras realizadas com $L=1\text{ cm}$, $v=5\text{ mm/s}$, $V=1000\text{ mm/s}$, $F=6\text{ kHz}$, $I=16\text{ A}$	31
Figura 32- Ângulo de contacto e rugosidade média em função da distância focal das amostras apresentadas na Figura 30 e fotografias das gotas de água destilada.	31
Figura 33- a)-Espectro de EDS do substrato antes e depois da passagem da radiação laser, b) Tabela com percentagem dos elementos antes e depois da passagem do feixe laser.....	33
Figura 34- Exemplo do método utilizado para retirar os valores da espessura removida, $D=11,5\text{ cm}$, $F=6\text{ kHz}$, $V=1000\text{ mm/s}$, $v=5\text{ mm/s}$, $I=16\text{ A}$, 1passagem.....	33
Figura 35- Gráfico da espessura removida em função do número de passagens do feixe laser para as distâncias focais de 11,5 e 12 <i>cm</i>	34
Figura 36- Rugosidade média em função do número de passagens do feixe laser para as distâncias focais de 11,5 e 12 <i>cm</i>	34
Figura 37- Amostra com $L=1\text{ cm}$, $D=11,5\text{ cm}$, 1000 mm/s , 6 kHz , 5 mm/s ; a)-16 A, 2passagens; b)-20 A; c) e d)-22 A.	36
Figura 38-Amostra com $L=1\text{ cm}$, $D=11,5\text{ cm}$, 1000 mm/s , 6 kHz , 5 mm/s , 20 A e 18 A.....	36
Figura 39-Amostra com $L=2,5\text{ cm}$; $D=11,5\text{ cm}$; $V=1500\text{ mm/s}$; $F=6\text{ kHz}$; $v=1\text{ mm/s}$; $I=20\text{ A}$	36
Figura 40 -Perfil da amostra da Figura 39.	37

Figura 41-Gráfico do valor médio das medidas dos ângulos de contacto onde ocorreu a passagem do laser (16, 18 e 20 A) e onde não ocorreu a passagem da corrente (0 A).	37
Figura 42-Amostra após a passagem laser com $L=2\text{ cm}$; $D=11,5\text{ cm}$, $V=1000\text{ mm/s}$, $F=6\text{ kHz}$, a) $I=18\text{ A}$, $v=1\text{ mm/s}$; b) $I=22\text{ A}$, $v=5\text{ mm/s}$ e fotografias e imagens topográficas da zona da extremidade e centro.....	38
Figura 43- Exemplo das amostras realizadas entre a interação laser com o substrato com $L=2\text{ cm}$; $V=1000\text{ mm/s}$, $F=6\text{ kHz}$; a)- Imagem topográfica e microscópica, b)- perfil da imagem topográfica. .	40
Figura 44-Gráfico da rugosidade e diferença de alturas em função da distância focal para as velocidades de 1 mm/s e 5 mm/s	41
Figura 45- Espectros de Raman da resina em contacto e sem contacto com o substrato.....	42
Figura 46- Esquema das várias camadas do molde com deposição da resina.....	42
Figura 47- Espectros de Raman de diferentes zonas do substrato.....	42
Figura 48- Espectros de UV-Vis-NIR da resina epoxy com espessura $0,90 - 1,00\text{ mm}$ de espessura (preto) e com $1,45-1,90\text{ mm}$ (vermelho) e do substrato(azul), com a indicação dos lasers disponíveis comercialmente.....	43
Figura 49- a) Esquema do processo de otimização da limpeza a laser e b) fotografias dos testes realizados.....	44
Figura 50-Sistema robotizado. Adaptado de [72].	45
Figura 51-Esquema dos benefícios do processo de limpeza a laser.....	45

Lista de Tabelas

Tabela 1- Especificações técnicas do laser Nd:YAG utilizado neste trabalho.	5
Tabela 2- Diferentes aplicações da limpeza superficial a laser.....	11
Tabela 3- Recursos utilizados na limpeza e reparação de 31m ² de molde.	17
Tabela 4- Resultados obtidos quando a distância <i>a</i> é aumentada na forma de varrimento do laser para I=16 A e v=0 mm/s.	27
Tabela 5- Conjunto de parâmetros mais adequados para a interação laser/substrato.	32
Tabela 6- Valores registados durante os ensaios da remoção da resina <i>epoxy</i> para L=2cm; D=11,5 cm, V=1000mm/s, F=6kHz.	39

1 Motivação e Enquadramento

A **Ria Blades SA** é uma empresa que se dedica à produção de pás eólicas do **Grupo Senvion**, sendo desde 2014 líder de mercado na construção de pás eólicas em Portugal. A construção de pás para turbinas eólicas baseia-se no processo de moldação por Hand Lay-Up (HLU) e Vacuum Bagging. No processo HLU as fibras são colocadas no interior do molde e a resina é introduzida e impregnada à mão com o auxílio de rolos, por forma a uniformizar as fibras e extrair as bolhas de ar[1]. O processo Vacuum Bagging é uma extensão do processo de HLU, onde é selado com plástico contra o molde e posteriormente, o ar é extraído do interior com o auxílio de uma bomba de vácuo [1]. Ambos os processos requerem um investimento inicial elevado para a construção do molde (Figura 1) e, como tal, este deve ser preservado para que se possa reutilizar o maior número de vezes possível. Nestes processos quando a etapa de moldação é finalizada, a pá eólica é removida do molde ficando depositados resíduos sobre o mesmo, o que obriga a uma etapa de limpeza e reparação para que este possa ser reutilizado. Este processo, para além de envolver um elevado número de etapas de manutenção/reparação, é muito agressivo e origina desgaste do molde, limitando a sua reutilização. É ainda importante referir, que a remoção dos resíduos que ficam depositados nos moldes produzem também subprodutos indesejáveis.



Figura 1-Fotografias do interior da fábrica e dos moldes das pás eólicas [2].

As empresas devido à evolução tecnológica e uma competitividade cada vez maior, têm atualmente a necessidade de aumentar a sua produtividade e de produzir peças de elevada qualidade ao menor preço possível. Para fazer face a tais exigências, as empresas são pressionadas a desenvolver novas tecnologias e processos cada vez mais eficazes preferencialmente com um custo reduzido. Com este objetivo, têm-se intensificado os trabalhos de investigação para melhorar as propriedades superficiais dos materiais, nomeadamente através da aplicação de revestimentos ou da modificação da sua superfície. Nesta linha, a **Ria Blabes SA** tem todo o interesse em explorar novos métodos, nomeadamente o que se desenvolveu no presente trabalho em que se recorre à tecnologia laser para limpeza da superfície dos moldes.

Entre os vários tipos de processos de limpeza de superfície, a limpeza a laser tem sido considerada como uma técnica promissora para este fim sem alterar ou afetar as propriedades dos materiais que constituem as superfícies. Esta técnica permite remover com segurança revestimentos, contaminantes e óxidos sem a utilização de produtos químicos, solventes, água ou pó, sendo apenas removido o revestimento ou resíduo.

O uso do laser para o processo de limpeza de superfícies tem despertado um grande interesse nos últimos anos [3,4] uma vez que para além das vantagens já referidas sobre os métodos convencionais, apresenta ainda os seguintes benefícios:

- i. A potência do feixe laser é facilmente ajustada, o que permite uma adequação às características do material da superfície.
- ii. É um processo realizado em condições atmosféricas.
- iii. É uma técnica que não afeta tanto o meio ambiente como os processos de limpeza convencionais, pois não induz poluentes como gases tóxicos ou ruídos.
- iv. É uma técnica de processamento rápido, sendo por isso adequada para a produção em larga escala devido à sua simples configuração e manuseamento. Para além disso, pode ser facilmente integrada em linhas de produção.
- v. Pode ser aplicada a qualquer tipo de material.

No entanto, estudos já realizados mencionam alguns problemas relativos à limpeza de superfície com laser, nomeadamente [5]:

1. A alteração na rugosidade da superfície, podendo afetar a adesão do revestimento numa fase posterior;
2. Ocorrer modificação da superfície, nomeadamente a sua fusão parcial ou total e dessa forma alterar as propriedades físico/químicas da mesma.

Todos estes problemas podem ter um grande impacto sobre a qualidade, tempo de vida e desempenho da superfície do molde. Quando se trata de uma aplicação particular de engenharia de superfícies, as propriedades físicas do material são um dos fatores mais importantes a ter em consideração, bem como o custo e o tempo.

De forma a minimizar os danos provocados durante a limpeza do molde, este trabalho, baseia-se no estudo de um processo alternativo para remover os resíduos que ficam depositados na superfície dos moldes através da utilização da tecnologia de limpeza a laser. Com este objetivo, no presente trabalho foram analisados vários parâmetros experimentais, nomeadamente, a intensidade de corrente elétrica, a distância focal do feixe laser, a frequência de pulso, a velocidade de varrimento do feixe e a velocidade do movimento da amostra.

Este documento é composto por cinco capítulos, fazendo-se no primeiro capítulo o enquadramento do problema em estudo. No capítulo seguinte faz-se uma revisão da literatura do tratamento de superfícies, referindo algumas aplicações do processo de limpeza a laser, sendo também apresentada fenómeno da interação da radiação laser com a matéria. No terceiro capítulo é caracterizado o processo convencional utilizado pela **Ria Blades SA** para a limpeza e reparação dos moldes bem como o procedimento experimental realizado neste estudo. No quarto capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos com os vários parâmetros explorados. Por último, são apresentadas as conclusões do trabalho e feitas sugestões para trabalhos futuros.

2 Revisão da literatura

2.1 Laser

A palavra laser resulta do acrónimo de “*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*”, ou seja, amplificação da luz por emissão estimulada de radiação, sendo este processo a base do funcionamento do laser, descoberta por Albert Einstein em 1917. Einstein previu a possibilidade de estimular os eletrões para emitir luz num comprimento de onda específico. No entanto, só em 1954, Charles Townes e Arthur Achawlow construíram um dispositivo de micro-ondas que amplificava radiação através da emissão estimulada, designando-se por MASER, um acrónimo de “*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*” [5,6].

Em 1960, Theodore Mainman fabricou o primeiro laser constituído por rubi e Ali Javan produziu o primeiro laser de feixe contínuo com gás de He-Ne. De facto, o laser representa uma das mais importantes invenções tecnológicas e deste então, têm-se desenvolvido vários tipos de laser e explorado as suas aplicações. Até 1970, os lasers mais atrativos foram disponibilizados para aplicações industriais como o corte, soldadura, furação e marcação. Mais tarde, durante os anos 80 e início de 90, os lasers foram explorados para aplicações em superfícies, emergindo como uma ferramenta atrativa e como um instrumento de pesquisa com potencial para aplicações numa variedade de campos [7].

Dependendo da natureza do meio ativo, os lasers, podem ser: **de estado sólido**, que utiliza cristais ou vidros, como é o caso dos lasers de *Nd:YAG* e rubi; **gasosos**, onde uma corrente elétrica através de um gás emite luz, como os lasers de *He-Ne* e *CO₂*; **líquidos ou dye**, que utilizam corantes em solução líquida; **químicos**, que são bombardeados com a energia libertada numa reação química; **semicondutores**, que são constituídos por díodos semicondutores geralmente de *GaAs*; **excímeros**, com emissão de radiação ultravioleta e os mais recentes, de fibra que possuem uma fibra ótica como meio ativo[6]. Na Figura 2 apresenta-se o espectro eletromagnético e os diferentes tipos de laser disponíveis no mercado.

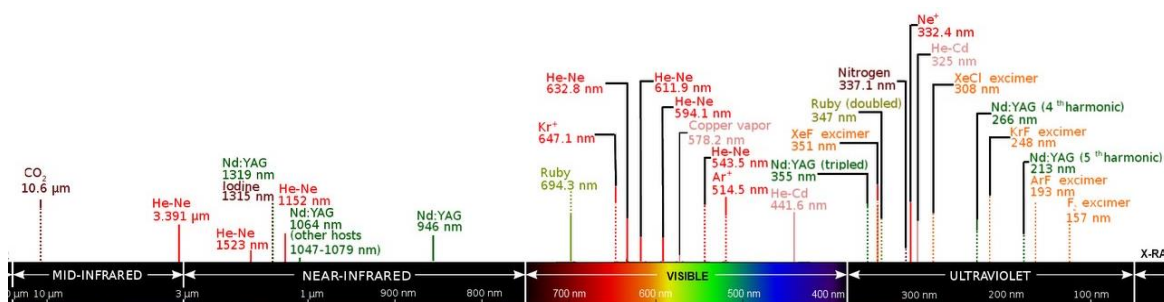


Figura 2- Espectro eletromagnético com os diferentes tipos de lasers utilizados na indústria. Adaptado de [8].

Nos últimos anos, os lasers de pulsos ultracurtos (<picossegundos) têm emergido como uma nova ferramenta de precisão para remover o material à superfície. Esta aplicação é mais notória na área de conservação do património, onde foi avaliada a eficácia desta abordagem na limpeza de tintas e vernizes em pergaminhos e metais[9]. Diferente dos lasers contínuos e de longo pulso, os lasers femtossegundos têm características únicas de largura de pulsos ultracurtos e potência extremamente elevada. Devido a estas características, estes lasers são ideais para ablação.

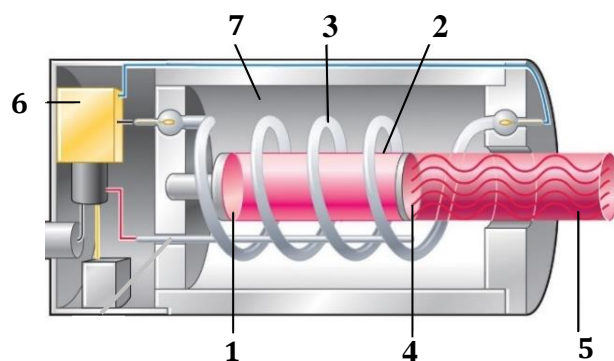
Nas últimas décadas, investigadores têm prestado muita atenção à perfuração de micro-buracos usando lasers de femtossegundos para melhorar a adesão de novos revestimentos à superfície, incluindo materiais transparentes como opacos [10].

Atualmente, os lasers de alta potência são cada vez mais utilizados como ferramentas para muitas aplicações, nomeadamente para modificação de superfícies devido às suas propriedades únicas bem como, a coerência espacial e temporal, densidade de potência contínua ou pulsada e feixe de radiação eletromagnético monocromático (Figura 2). Estes lasers são também aplicados no processamento de materiais, na espectroscopia, fotoquímica, microscopia e na fusão nuclear. Para além destas aplicações, os lasers são usados numa variedade de aplicações no quotidiano como nos leitores de barras, impressoras, diagnósticos médicos e cirurgias e nas comunicações óticas [11].

2.2 Laser Nd:YAG

No presente trabalho, o laser torna-se o componente mais relevante para realizar a limpeza superficial do molde. Assim sendo, torna-se importante perceber o funcionamento do laser utilizado neste trabalho, nomeadamente o laser de estado sólido *Nd:YAG* (*Neodymium-doped Yttrium Aluminum Garnet*).

Qualquer laser é constituído por três elementos essenciais (Figura 3): um meio ativo, ou seja, um conjunto de átomos, moléculas ou iões capazes de emitir radiação; uma fonte de bombeamento de energia capaz de excitar os átomos do meio ativo; e uma cavidade ressonante, constituída por dois espelhos, onde o feixe de radiação é sucessivamente refletido, obrigando-o a passar um número elevado de vezes através do meio ativo.



- | | |
|---|------------------------------------|
| 1. Espelho (alta refletividade) | 4. Espelho (parcialmente refletor) |
| 2. Meio ativo | 5. Feixe laser |
| 3. Fonte de Bombeamento
Lâmpada <i>Flash</i> | 6. Fonte de energia |
| | 7. Cilindro refletor |

Figura 3- Representação esquemática dos elementos que constituem um laser: meio ativo, fonte de bombeamento e a cavidade ressonante. Adaptado de [12].

O laser de *Nd:YAG* é o tipo de laser de estado sólido mais utilizado. O seu meio ativo é constituído por um cristal de $Y_3Al_5O_{12}$ denominado *YAG* e dopado com aproximadamente 2% de iões terras raras de neodímio (Nd^{3+}) [6]. Na Figura 4 é ilustrado o mecanismo de emissão do laser *Nd:YAG*, o qual se baseia num esquema de bombeamento de quatro níveis. O bombeamento é o processo pelo qual a fonte exterior fornece energia ao meio ativo de forma seletiva para alcançar a

inversão de população através da excitação dos átomos para estados de maior energia. Neste caso, o íon Nd^{3+} é excitado por radiação, por exemplo uma lâmpada *flash*, para um nível de energia mais elevado (${}^4\text{F}_{5/2}$) e decai muito rapidamente para o nível ${}^4\text{F}_{3/2}$, ocorrendo a emissão estimulada para o nível ${}^4\text{I}_{1/2}$ correspondente à radiação laser com um comprimento de onda de 1064 nm (radiação na região do infravermelho)[6]. O laser de *Nd:YAG* pode funcionar em modo contínuo (*CW – Continuous wave*) ou em modo pulsado. Neste trabalho, foi utilizado o laser *Nd:YAG* em modo pulsado com as características apresentadas na Tabela 1.

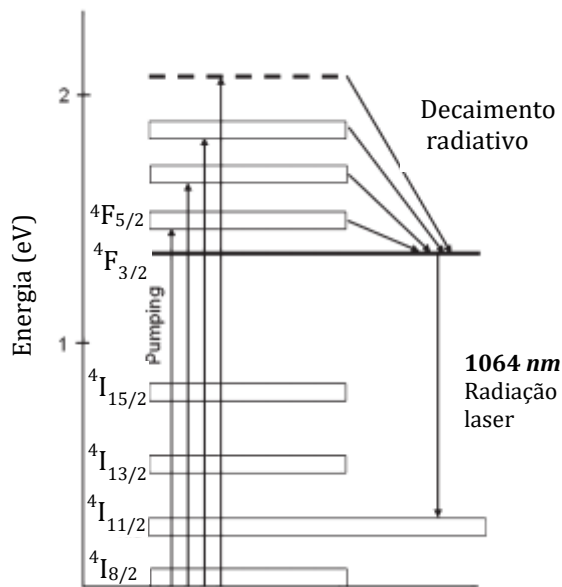


Figura 4- Esquema dos níveis de energia dos íons de neodímio; a inversão da população e as transições laser. Adaptado de [6].

Tabela 1- Especificações técnicas do laser *Nd:YAG* utilizado neste trabalho.

Especificações técnicas	
Corrente de pulso [A]	16-32
Comprimento de onda [nm]	1064
Distância focal [cm]	10
Frequência [kHz]	4-30
Velocidade de varrimento do feixe [mm/s]	20 -1500

2.3 Interação laser-matéria

Quando a radiação eletromagnética incide na superfície do material, vários fenômenos podem ocorrer, como a reflexão, absorção e transmissão. De acordo com as características da radiação e do material e o tempo de interação podem ocorrer transformações físico/químicas do material num tempo muito curto. Um dos fenômenos mais importantes no processamento a laser é a absorção da radiação, a qual depende da natureza da radiação incidente (intensidade, comprimento de onda, ângulo de incidência) e das características do material (composição, rugosidade da superfície, presença de impurezas)[6].

Um aspeto importante, no caso de superfícies rugosas, é que a radiação incidente é submetida a fenômenos de dispersão segundo diferentes orientações do feixe originando a sua reflexão difusa. Já as impurezas e os defeitos da superfície podem ser responsáveis por fenômenos locais de intensa absorção e conseqüentemente o sobreaquecimento que poderá conduzir a alterações localizadas indesejadas.

A absorção da luz pode ser explicada como a interação da radiação eletromagnética com os elétrons do material. A radiação eletromagnética pode interagir apenas com os elétrons dos átomos do material, porque os núcleos muito pesados não são capazes de acompanhar as altas frequências da radiação laser [6].

A intensidade da radiação laser absorvida pelo material é geralmente expressa pela lei de *Beer-Lambert*:

$$I(z) = I_0 e^{-uz} \quad \text{Equação 1}$$

onde I_0 é a intensidade incidente, $I(z)$ é a intensidade em profundidade, z corresponde à distância percorrida pela radiação laser e u é o coeficiente de absorção, o qual depende do meio e do comprimento de onda da radiação no vácuo.

A profundidade ótica de penetração da radiação laser, X , é definida pelo coeficiente de absorção, u , e corresponde à distância percorrida pela radiação para que a sua intensidade seja reduzida por um fator de $1/e$:

$$X = 1/u \quad \text{Equação 2}$$

Um dos parâmetros mais importantes que influenciam os efeitos da interação laser-material é a absorção do material com a radiação laser. Esta pode ser definida como a fração da radiação incidente que é absorvida na incidência normal. Para materiais opacos, a absorção (A) é expressa por:

$$A=1-R \quad \text{Equação 3}$$

onde R é a refletividade do material, a qual para uma incidência normal da radiação laser pode ser determinada pelo índice de refração n e o coeficiente de extinção k .

$$R = \frac{[(1-n)^2 + \kappa^2]}{[(1+n)^2 + \kappa^2]} \quad \text{Equação 4}$$

Como os parâmetros n e k são dependentes do comprimento de onda e da temperatura, a refletividade (e, conseqüentemente, a capacidade de absorção) do material é também influenciada pelo comprimento de onda e pela temperatura [6]. Um dos fatores mais importantes é a coerência espacial, que caracteriza o feixe laser como uma ferramenta de alta densidade de radiação focada numa área muito pequena, podendo controlar a intensidade do feixe alterando a carga térmica fornecida ao material e assim ajustar dependendo da aplicação e da transformação pretendida [6].

A interação do laser com o material envolve um feixe laser mais ou menos focado consoante a abordagem e transfere parte da sua energia para o material. Dependendo da energia absorvida pelo material, vários são os efeitos possíveis da interação laser com a matéria, como se mostra na Figura 5. Numa primeira fase a interação pode conduzir simplesmente ao aumento local da temperatura, **aquecendo** o material sem ocorrer qualquer tipo de deformação (Figura 5a). Na prática, o uso do aumento de temperatura implica um aumento da dureza, a redução do atrito e o desgaste, e a criação de padrões com geometrias únicas [13].

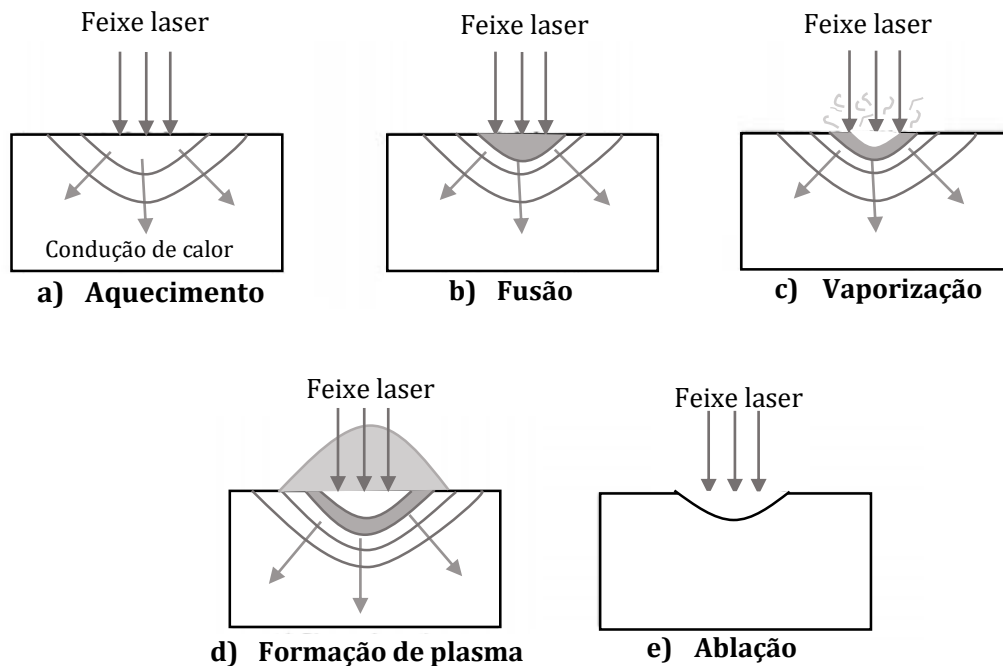


Figura 5- Efeitos da interação laser com a matéria. Adaptado de [6].

Contudo, a temperatura na superfície pode alcançar o ponto de **fusão** e ebulição quando é usada uma intensidade laser elevada, maior que 10^5 W/mm^2 , (Figura 5b). A fusão sem vaporização é possível apenas numa estreita faixa de parâmetros do laser. Se a densidade de potência for muito elevada, a superfície começa a **evaporar** (Figura 5c) antes que seja atingida uma profundidade significativa de material fundido. De salientar que a fusão depende do fluxo de calor no material e este depende tanto da condutividade térmica quanto do calor específico do material. Uma vez a vaporização iniciada, as interações entre o vapor resultante e o feixe laser incidente tornam-se importantes para determinar o efeito global da irradiação com laser sobre o material. Uma das mais importantes interações é a ionização do vapor, formando um **plasma** (Figura 5d) [6].

A **ablação** por laser (Figura 5e) é o processo de remoção de material da superfície sólida onde a radiação laser aquece o material através da absorção da sua energia promovendo a sua ablação. A remoção do material acontece por efeitos foto-térmicos ou foto-químicos. No efeito foto-térmico, a energia do laser é absorvida pelo material e convertida em energia térmica. O consequente aumento da temperatura à superfície pode facilitar a remoção do material através da geração de tensões térmicas. Quando a energia incidente é elevada, a temperatura à superfície excede o ponto de ebulição causando uma vaporização rápida. Este processo é geralmente chamado por ablação térmica. Na foto-ablação, a energia do fóton incidente quebra as ligações moleculares, resultando na remoção do material por fragmentação molecular sem danos térmicos significativos. Tal sugere que, para o processo de ablação, a energia dos fótons deve ser maior do que a energia de ligação[6].

É importante ter em consideração o relaxamento térmico (τ), o qual está relacionado com a dissipação de calor durante a incidência do pulso laser, e é expresso por [6]:

$$\tau = \frac{d^2}{4\alpha} \quad \text{Equação 5}$$

onde d é a profundidade e α a difusividade térmica.

Para facilitar a foto-ablação do material com efeitos térmicos, o tempo do pulso laser deve ser mais curto do que a relaxação térmica. Para pulsos curtos (tempo de pulso na gama dos microssegundos), a energia do laser é confinada a uma profundidade muito pequena com uma dissipação térmica mínima. O processo de ablação ocorre quando excede a energia limiar do material, acima da qual a remoção do material é facilitada pela quebra de ligações. Para além disso, a ablação do material resulta da formação bem definida de crateras na superfície [6].

2.4 Tratamento de superfície a laser

O tratamento de superfície a laser é uma técnica importante porque oferece a possibilidade de melhorar várias propriedades dessa superfície, tais como a resistência da superfície, dureza, rugosidade, coeficiente de atrito, resistência química e à corrosão de vários materiais [14]. A engenharia de superfícies através do tratamento a laser utiliza a alta densidade de energia da radiação para aquecer ou fundir os materiais com o intuito de gerar modificações na superfície. Dependendo do material e dos parâmetros utilizados, podem ocorrer mudanças microestruturais, refinamento de grão, transformações de fase, formação de ligas, mistura de materiais e formação de compósitos na superfície sem afetar o material no seu interior. A Figura 6 mostra os vários regimes da interação laser e as suas aplicações em função da intensidade absorvida nos diferentes processos e do tempo de interação.

Assim, é possível observar que o laser pode ser utilizado de forma a promover:

- o **aquecimento** a temperaturas que não excedem o ponto de fusão, mas é suficiente para ocorrer transformações de fase no estado sólido;
- o aquecimento a temperaturas acima do ponto de **fusão**, mas inferior ao ponto de vaporização;
- o aquecimento a temperaturas muito acima do ponto de **evaporação**, para ablação do material da superfície.

Atualmente, o uso do laser na superfície de tratamento inclui [13]:

- Aquecimento da superfície para o endurecimento ou recozimento [15];
- Fusão da superfície para a sua homogeneização e processamento de estruturas com rápida solidificação [16];
- Alteração da superfície de ligas por fundição para aumentar resistência à corrosão e o desgaste (*alloying*) [17];
- Revestimento de superfície (*cladding*) [14,18];
- Texturização de superfície para melhorar a estética de pinturas [19];
- Rugosidade superficial [20];
- Revestimento por deposição química (*Laser Chemical Vapour Deposition*) LCVD [21];
- Estereolitografia [22];
- Limpeza [3];
- Marcação a laser [23].

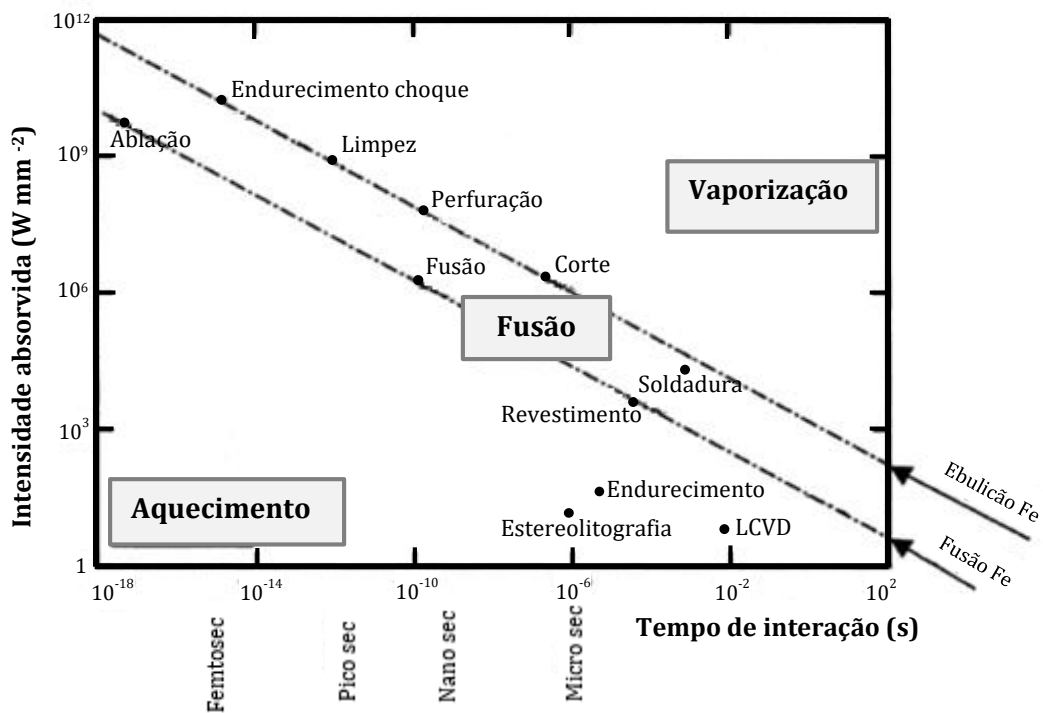


Figura 6- A gama de processos a laser dependendo da densidade de potência e o tempo de interação. As linhas diagonais representam as linhas de temperatura constante para o ponto de ebulição e de fusão do ferro. Adaptado de [24].

Todos estes efeitos desempenham papéis importantes durante o processamento na interação laser/material. A engenharia de produção é uma área dinâmica marcada pelo avanço contínuo nos processos tradicionais e na incorporação de novos processos para a fabricação de produtos avançados e se possível de uma forma mais rentável. A utilização de lasers na tecnologia de produção e transformação pode oferecer benefícios extraordinários em diversas aplicações [6].

O endurecimento por laser consiste no aquecimento da superfície abaixo da temperatura de fusão, para ocorrer uma transformação de fase no estado sólido sem alterar o substrato. É principalmente utilizada em sectores, como a indústria automóvel ou no sector dos moldes e matrizes [15].

A limpeza a laser utiliza radiação laser intensa para remover contaminantes a partir de uma superfície sólida, deixando o substrato subjacente inalterado. A limpeza a laser tornou-se uma técnica alternativa com um custo eficaz para substituir o tratamento a jato de água, tratamento abrasivo assim como os métodos com recurso a produtos químicos de limpeza. A limpeza a laser é aplicada principalmente na remoção de óxidos na superfície dos revestimentos, na remoção de gorduras e tintas, como promotora de adesão, em pré-tratamentos de soldadura e na remoção de partículas de dimensões muito reduzidas da superfície de substratos delicados, tais como bolachas de silício para a indústria de semicondutores. Este tratamento superficial utiliza a intensa radiação laser para remover de forma seletiva e controlada os contaminantes da superfície [25].

A texturização de superfícies com laser é dos tratamentos superficiais mais utilizados, sendo aplicada para melhorar as propriedades da interface do material, por exemplo em discos rígidos magnéticos que exigem superfícies texturizadas para reduzir o atrito[25]. Em outros casos a texturização da superfície com radiação laser confere adesão em superfícies de contacto, por

exemplo, no fabrico de aços para a indústria automóvel, onde é necessário um controlo das propriedades da superfície da chapa de aço para melhorar a adesão e aparência da tinta [25].

Os materiais metálicos são, provavelmente, os materiais mais amplamente utilizados para o fabrico de produtos [6]. Contudo, os materiais metálicos são geralmente caracterizados por possuírem elevada refletividade à radiação laser. [6]. A variação da refletividade com o comprimento de onda de alguns materiais metálicos é apresentada na Figura 7, bem como os comprimentos de onda dos dois lasers mais utilizados para o efeito (Nd:YAG e CO₂). Tal como indicado na Figura 7, a refletividade dos materiais geralmente aumenta com o comprimento de onda. Assim, os materiais metálicos são mais absorventes (menos refletores) para comprimentos de onda mais curtos.

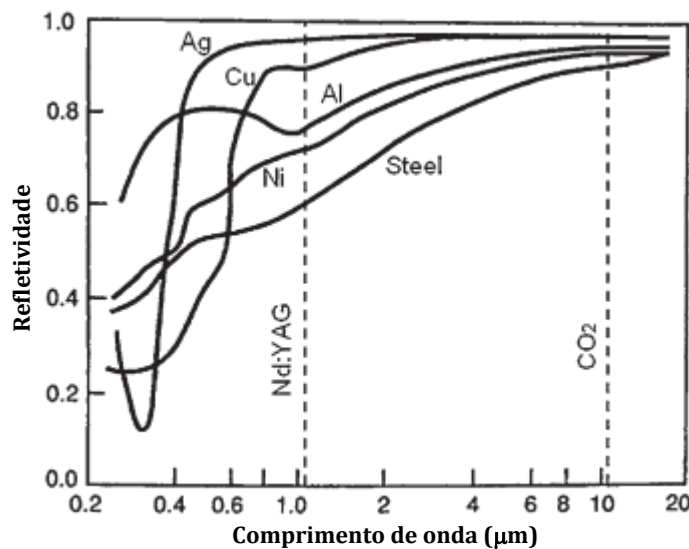


Figura 7-Variação da refletividade com o comprimento de onda para os vários materiais metálicos. Adaptado de [6].

Um dos fatores que também pode influenciar a refletividade de um material é a temperatura. A refletividade do material geralmente diminui com o aumento da temperatura. Assim, um material que reflete muito a baixa temperatura pode tornar-se fortemente absorvente quando a temperatura é aumentada. Isto é de particular importância no processamento de materiais quando os resultados da interação laser-material têm um aumento significativo da temperatura à superfície. Outros parâmetros que influenciam a capacidade de absorção do material são o ângulo de incidência da radiação e as condições da superfície do material [6].

No caso dos plásticos, em muitas aplicações, a interação do laser para a produção dos materiais poliméricos envolve a ablação do material [6]. Por exemplo, introduziu-se no *Boeing 787* e no *Airbus 350* quantidades significativas de compósitos no corpo e nos componentes estruturais para reduzir o peso e aumentar a carga útil. Estes componentes necessitam de uma boa adesão, sendo utilizado o laser para esse efeito. [26]. Na indústria, existem processos que utilizam o laser para desenvolver produtos de prototipagem rápida, nomeadamente a sinterização seletiva por laser (SLS), tratando-se de um processo que utiliza pós de baixa granulometria de diversos materiais, nomeadamente, plásticos, compósitos de matriz polimérica, metais ou cerâmicas revestidas a termoplástico ou ligas de metálicas, os quais são ligados entre si através do varrimento de um feixe de laser de elevada potência [27]. A estereolitografia é um processo em que o objeto é

construído a partir da fotopolimerização de uma resina *epoxy* com recurso a um feixe de raios ultravioleta. O feixe laser percorre uma determinada zona provocando uma reação de polimerização fotoquímica. Esta reação depende da potência do laser, do seu diâmetro e da velocidade de varrimento [22].

A utilização de lasers é apropriada para o processamento da maioria dos materiais cerâmicos, devido à sua elevada absorção às radiações, razão pela qual os lasers são atualmente, utilizados para produção e formação de materiais cerâmicos [6]. Na literatura mostra-se que a texturização de superfícies cerâmicas (com um laser excimer de 248 nm) pode aumentar a adesão até 20%, sendo esta melhorada devido à formação de saliências microscópicas levantadas sobre a superfície [28]. A incidência da radiação laser para a cristalização de vidro tem sido usada como uma nova técnica para produzir padrões espacialmente selecionados em vitrocerâmica[29].

De acordo com a literatura, as aplicações mais comuns na limpeza de superfícies com laser é na preparação de superfícies metálicas e na remoção de tintas [3], [30–34], na descontaminação de implantes biomédicos [35,36] e em restauração de obras de arte e conservação do património cultural [37–41]. Esta técnica tem a vantagem de poder ser utilizada tanto em superfícies planas como em superfícies curvas e em peças com grande geometria [42].

Na Tabela 2 estão indicadas as diferentes aplicações onde é utilizado o tratamento de limpeza a laser, bem como o material do substrato e o laser utilizado para o efeito.

Tabela 2- Diferentes aplicações da limpeza superficial a laser.

Aplicação	Material do substrato	Tipo de laser	Ano	Ref.
Restauro e conservação de artefactos	Bronze e cobre	KrF excimer (248 nm)	2012	[37]
	Bronze dourado	Nd:YAG (1064 nm)	2013	[43]
	Cobre e zinco	Nd:YAG (532 nm)	2008	[44]
	Madeira	Nd:YAG (1064 nm)	2015	[41]
	Prata	Nd:YAG (1064 nm, 532 nm, 266 nm)	2016	[45]
	Fios de Prata	Nd:YAG (1064 nm, 532 nm, 266 nm)	2003	[46]
Remoção de tinta	Aço	Nd:YAG (1064 nm)	2015	[5]
Remoção de resíduos no pistão do motor	Aço	Nd:YAG (1064 nm)	2013	[47]
Eliminação de resíduos	Cobre, aços inoxidáveis e alumínio	KrF excimer (248 nm)	1994	[3]
Remoção de óleo lubrificante	Aço carbono Aço inoxidável Cobre	Nd:YAG (1064 nm) KrF excimer (248 nm)	2012	[48]
Remoção de uma camada superficial	Aço inoxidável	Nd:YAG (1064 nm)	2000	[49]

Sendo o laser uma ferramenta que permite modificar as propriedades superficiais de diferentes materiais de modo a melhorar o seu desempenho, este torna-se um processo alternativo aos métodos convencionais usados nas várias indústrias.

3 Processo de limpeza convencional e a laser

Este capítulo tem como objetivo descrever o processo convencional da limpeza de moldes usado na **Ria Blades SA**, bem como a constituição e materiais utilizados no desenvolvimento dos moldes. Para além disso, será ainda apresentado o processo da limpeza a laser das amostras estudadas neste trabalho.

3.1 Constituição do molde

O molde é uma das peças mais importantes na produção industrial de qualquer tipo de componente, pelo que deve ser preservado para que possa ser reutilizado o maior número de vezes possível. Tendo este objetivo em mente, é proposto neste trabalho estudar um processo alternativo para a limpeza da superfície dos moldes. Deste modo, inicia-se este capítulo por descrever a sua constituição e todo o processo de limpeza e reparação convencional usado na **Ria Blades SA**.

Os moldes utilizados pela **Ria Blades SA** são compósitos constituídos por uma camada laminada, uma camada de *gel coat* com aproximadamente 1 mm de espessura sobre a qual é aplicada uma camada de desmoldante. A Figura 8 mostra as diferentes camadas que fazem parte da constituição dos moldes e o sistema metálico de suporte.

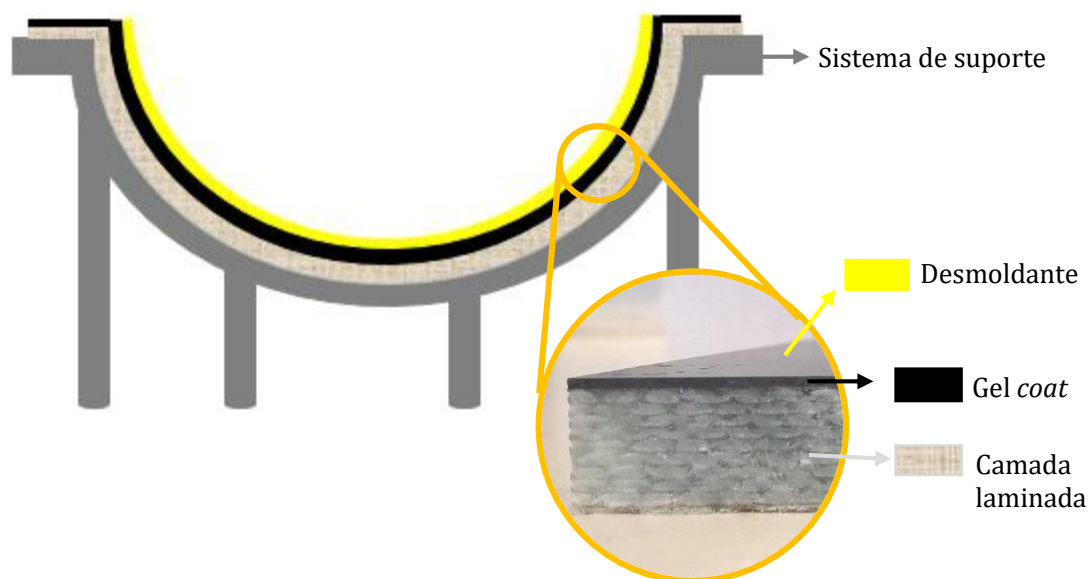


Figura 8- Esquema da constituição dos moldes utilizados na Ria Blades SA e fotografia do molde.

A camada laminada pode ser preparada de forma manual (HLU) ou a vácuo/infusão (Vacuum Bagging). No caso do processo manual são colocados vários reforços de manta de fibra de vidro sobre o molde, sendo aplicada manualmente e uniformemente uma resina, sobre cada camada. Para obter bons resultados, é necessário compactar estas camadas com o auxílio de rolos, evitando assim a retenção de ar ou o desalinhamento das fibras de vidro [1].

O processo alternativo através de vácuo/infusão, permite uma compactação mais uniforme das camadas e evita o excesso de resina entre as mesmas. A utilização de vácuo permite ainda obter bons acabamentos superficiais e melhorar as características mecânicas do compósito devido à redução de bolhas de ar. Para este processo é necessário selar o molde com um plástico, sendo posteriormente extraído o ar do interior do saco com o auxílio de uma bomba de vácuo [1]. Entre as camadas de manta de fibra de vidro, são incorporados fios resistivos que têm como objetivo permitir o aquecimento entre as múltiplas camadas de forma a permitir a cura da resina.

Posteriormente, a camada laminada é revestida por um gel, designado por *gel coat*, o qual permite que a superfície do molde apresente o nível de acabamento necessário para conferir à peça moldada a superfície desejada. Esta camada é aplicada com o auxílio de rolos e pinceis, sendo o tempo de cura do *gel coat* aproximadamente 12 – 15 min, a uma temperatura de 20-30 °C. A **Ria Blades SA** utiliza dois tipos de *gel coat*, um tipo com resina *epoxy* e outro com resina *Vinyl Ester*, sendo no entanto mais utilizada a resina *epoxy* (EPIKOTE™ Resin MGS LR135 da MOMENTIVE) [50]. Esta resina apresenta uma densidade entre 1,14-1,18 g/cm³, uma viscosidade de 2,30-2,90 mPa.s e um índice de refração de 1,56-1,65 [50].

As resinas *epoxy* (Figura 9) apresentam excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Para além disso, possuem uma elevada adesão a vários substratos, alta resistência ao calor, humidade e corrosão, apresentando ainda uma reduzida retração durante a cura [51-54]. Atualmente, as resinas *epoxy* são muito utilizadas numa ampla variedade de aplicações, tais como em revestimentos, compósitos e como adesivos estruturais [53,55], desempenhando um papel importante na indústria eletrónica e aeroespacial [52]. É ainda de referir que quando as resinas *epoxys* são utilizadas como adesivos, estas são curadas a temperaturas mais elevadas para aumentar a força entre as ligações químicas na interface substrato/resina [56].

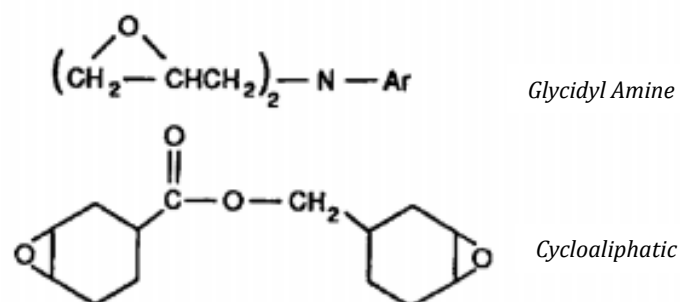


Figura 9- Estrutura de resinas tipo *epoxy*. Adaptado de [1].

O desmoldante é uma camada que é aplicada antes de iniciar a processo de produção das pás eólicas. Esta camada é transparente, com baixo valor de viscosidade e uma densidade de 0,73 g/cm³, sendo o seu produto base solventes orgânicos e polímeros [57]. O desmoldante quando é aplicado sobre o *gel coat*, deixa um aspeto mais espelhado na superfície. Este componente do molde tem como objetivo evitar a adesão ao molde da superfície da peça produzida, facilitando assim o processo de desmoldagem e melhorando o acabamento da peça.

3.2 Processo convencional de limpeza do molde

Durante a produção das pás eólicas, a **Ria Blades SA** utiliza vários materiais sobre o molde, nomeadamente fita-colas (*Gitter tape* (rede), dupla face, *Panzer tape* (cinzenta), dupla face de fibra de vidro); poliuretano (branco) e cola *pliogrip* (esverdeado). Estes materiais são utilizados para realizar remendos e corrigir imperfeições nos moldes, quando estes são danificados, o que acontece frequentemente nos métodos convencionais utilizados. É ainda de referir o uso da *Tacky tape*, uma fita que é utilizada para efetuar o isolamento a vácuo nas abas do molde no processo de produção 'Vacuum Bagging' mencionado anteriormente. Nalgumas zonas do molde, estes materiais são envolvidos por uma resina *epoxy*. Na Figura 10 estão representados os vários materiais utilizados pela **Ria Blades SA** sobre um molde.

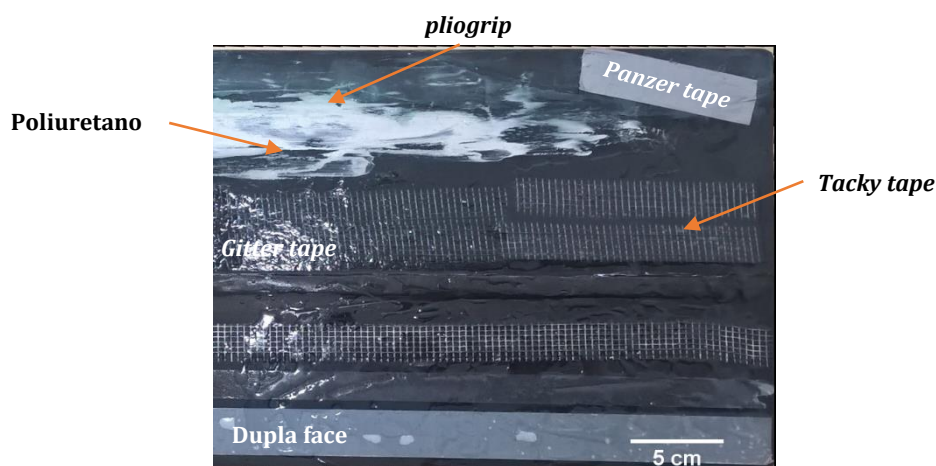


Figura 10-Superfície de topo de um molde com os vários tipos de materiais utilizados na produção das pás eólicas.

Os métodos de limpeza utilizados pela **Ria Blades SA** são métodos convencionais, em que numa primeira fase o molde é limpo com o auxílio de espátulas para remover as maiores quantidades de resíduos e posteriormente, através de um processo de abrasão (polimento) são removidas as pequenas quantidades de resíduos. Geralmente, o polimento é realizado por uma ferramenta que possui um disco rotativo, revestido com substâncias abrasivas. O disco abrasivo gira sobre um eixo que está em contacto com a superfície, sendo possível ajustar a velocidade de rotação do disco de forma a controlar o acabamento superficial. Neste caso, o objetivo é desgastar a superfície para que esta fique homogénea e com a espessura desejada. Dependendo do tamanho de grão é possível controlar a quantidade de material removido e a qualidade da superfície. Este processo de abrasão permite tornar a superfície lisa e de aspeto espelhado, proporcionando uma boa qualidade de acabamento no produto final. Para além deste método, é também utilizado um polimento manual com lixas que possuem uma granulometria mais fina e que permitem alcançar zonas que com o disco não é possível aceder. Na Figura 11 está representada a reparação de um molde, onde foi necessário realizar o polimento do *gel coat* localmente em várias zonas do molde para alcançar a zona que necessitava de reparação. Todos estes tratamentos são de certa forma agressivos para a superfície, causando fissuras/riscos, para além de removerem quantidades significativas de material da superfície do molde.

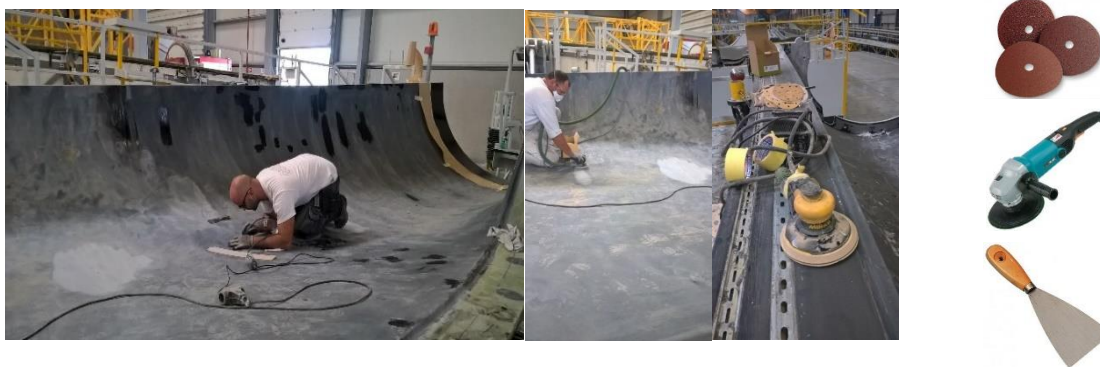


Figura 11 - Fotografias ilustrativas do método convencional de limpeza de moldes utilizado na Ria Blades SA e as respetivas ferramentas.

As zonas do molde que necessitam de reparação e limpeza contêm essencialmente resíduos de material desmoldante, fita-cola de dupla face e resina *epoxy*. Na Figura 12 ilustram-se com mais detalhe as zonas dos moldes onde é necessário efetuar a limpeza. Uma dessas zonas, é na parte interior do molde, onde ficam resíduos da camada de desmoldante, Figura 12a. Além disso, após a remoção da pá eólica do molde, a superfície do molde fica demasiado rugosa nos locais onde a desmoldagem é mais difícil, particularmente nas zonas com curvaturas mais acentuadas. Uma outra situação comum é a presença de fita-cola nas zonas curvas da extremidade do molde, Figura 12b-d. Esta é uma zona de difícil acesso para as lixadeiras, sendo normalmente utilizado o polimento manual. Para além disso, nas abas do molde, ficam depositados uma grande quantidade de resíduos de resina *epoxy* e de diferentes tipos de fitas-cola, principalmente a *Tacky tape*. É de salientar que a má manutenção desta área poderá afetar a vedação do molde no processo na produção da pá eólica (Vaccum Bagging).

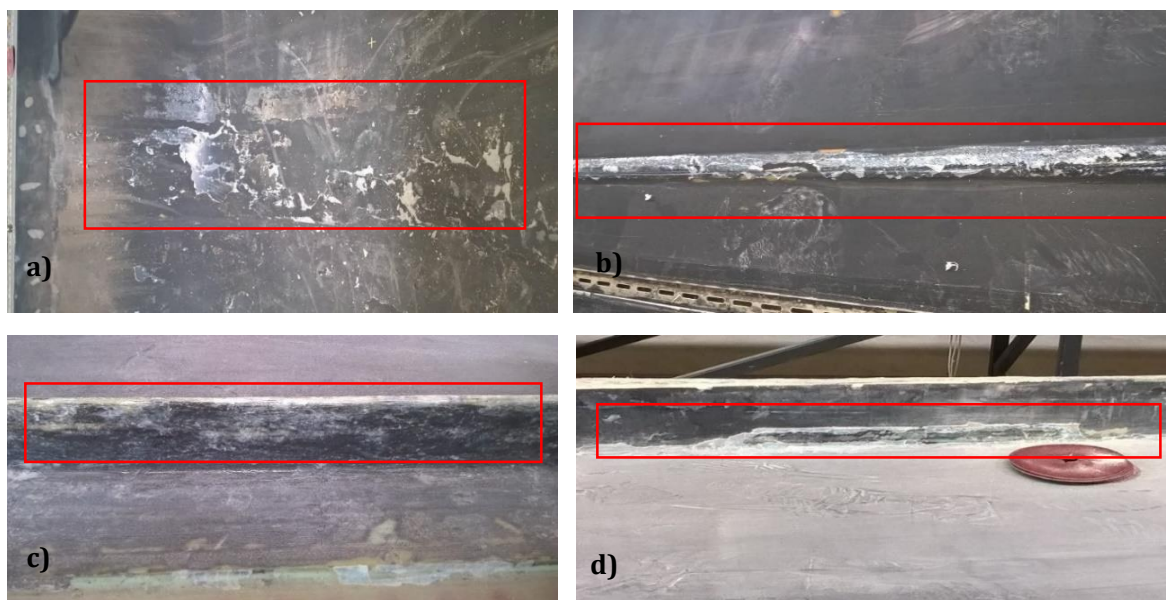


Figura 12- Fotografias das zonas do molde de produção de pás eólicas da Ria Blades SA que requerem reparação.

Para que a empresa alcance os seus objetivos, nomeadamente aumentar a qualidade do produto final e a produtividade, a **Ria Blades SA** tem a trabalhar na limpeza e reparação dos moldes aproximadamente dezasseis operários (recursos humanos) a trabalhar oito horas por dia para

limpar/reparar 26 moldes. A fase de limpeza com as espátulas e através do polimento da superfície demora tipicamente 20 horas para uma área de sensivelmente 31 m² (correspondente a duas metades de uma parte que constitui a pá eólica). No entanto, este tempo pode variar dependendo do estado de cada molde e da sua área. Tendo em consideração estes valores, na Tabela 3 é apresentado um custo aproximado da reparação correspondente aos 31 m², onde se pode observar que o custo total ronda os 450 euros.

Tabela 3- Recursos utilizados na limpeza e reparação de 31m² de molde.

Recursos	Quantidade	Horas	Custos (€)
Lixas e restantes materiais	~200	-	~50
Operários	2	20h	400
Total			450

O processo convencional descrito anteriormente, além moroso, de comprometer a qualidade do produto final, de produzir uma grande quantidade de resíduos e desperdícios, danifica significativamente o molde o que reduz o seu tempo de vida. Estes problemas podem ser minimizados ou mesmo eliminados utilizando como método alternativo a limpeza através da radiação laser.

3.3 Processo de limpeza a laser

Os materiais utilizados no desenvolvimento deste estudo foram fornecidos pela **Ria Blades SA**. Numa primeira instância, foram fornecidas duas amostras, sendo uma delas constituída apenas pelo próprio molde (camada laminada, *gel coat* e desmoldante, Figura 8), enquanto na outra sobre o molde estão depositados os diferentes tipos de materiais utilizados na produção das pás eólicas (Figura 10). Ambas as amostras possuíam dimensões demasiado grandes (1 x 0,5 x 0,01 m³), pelo que foram cortadas com dimensões menores, aproximadamente 12 x 6 x 1 cm³.

Para a realização do tratamento superficial a laser foi utilizado o sistema apresentado na Figura 13. Este sistema é constituído por um laser de *Nd:YAG* (*Rofin Starmark* SMP 100 II), uma unidade de potência, um sistema de arrefecimento, uma cabeça galvanométrica e uma mesa móvel da *Thorlabs* MTS 50/M-Z8, que efetua o movimento da amostra numa direção, podendo-se assim controlar a velocidade da mesma. O laser de estado sólido pulsado de *Nd:YAG* emite radiação no infravermelho próximo com comprimento de onda de 1064 nm, sendo o seu sistema de arrefecimento através de um fluxo de água em circuito fechado. A cabeça galvanométrica é colocada à saída do laser, sendo composta por um conjunto de espelhos que direcionam o feixe, com o objetivo de realizar a forma de varrimento desejada. Para além destes componentes, ainda é utilizado neste sistema um elevador ajustável, que permite variar a distância da saída da cabeça galvanométrica até à amostra.

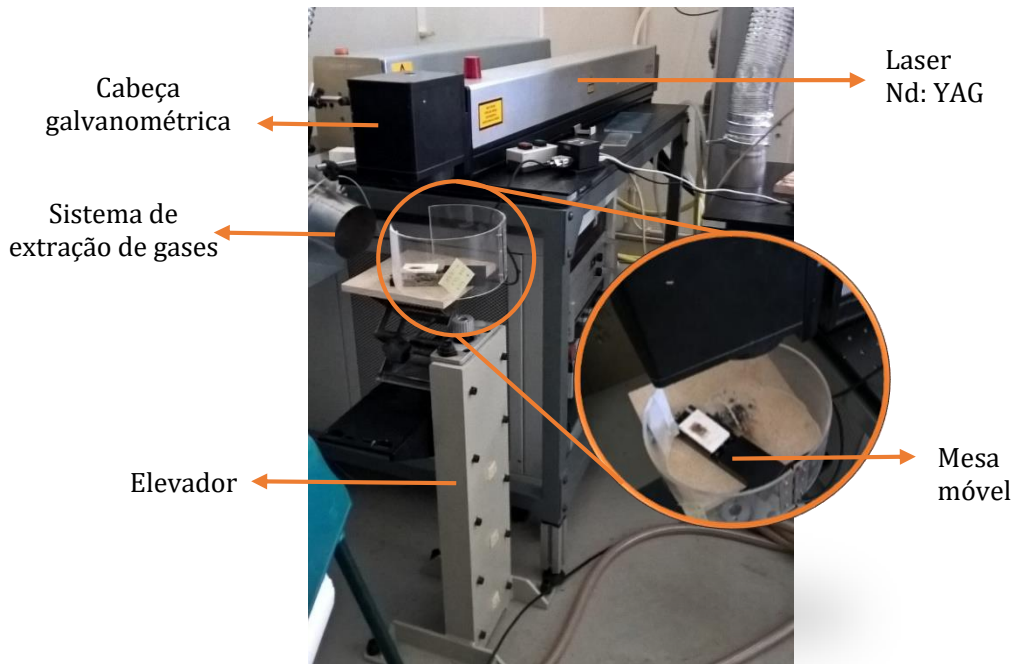


Figura 13- Setup do sistema utilizado para a limpeza a laser.

Visto que não existe informação na literatura sobre a limpeza a laser para este tipo de material foi necessário ajustar os vários parâmetros disponíveis, nomeadamente:

- I -intensidade da corrente;
- V -velocidade de varrimento do feixe;
- D -distância focal;
- F -frequência do feixe;
- L -comprimento de varrimento do feixe laser;
- v -velocidade de movimento da amostra.

Todos estes parâmetros podem ser variados de forma independente.

Para iniciar o processo de limpeza começou-se por definir a forma de varrimento do feixe laser sobre a superfície. Apesar da forma de varrimento em linha ser a que melhor se adequa para este trabalho, como o software que controla o movimento do feixe laser não permite definir o varrimento através de uma linha, definiu-se um retângulo de largura $a=10^{-4}$ cm (Figura 14). Contudo, e atendendo à reduzida largura, pode-se considerar que este se comporta como um varrimento em forma de linha. É de notar que em todos os testes efetuados as amostras estão colocadas no plano de incidência normal à radiação laser. Na Figura 14 está representado o esquema do movimento do feixe utilizado durante este trabalho.

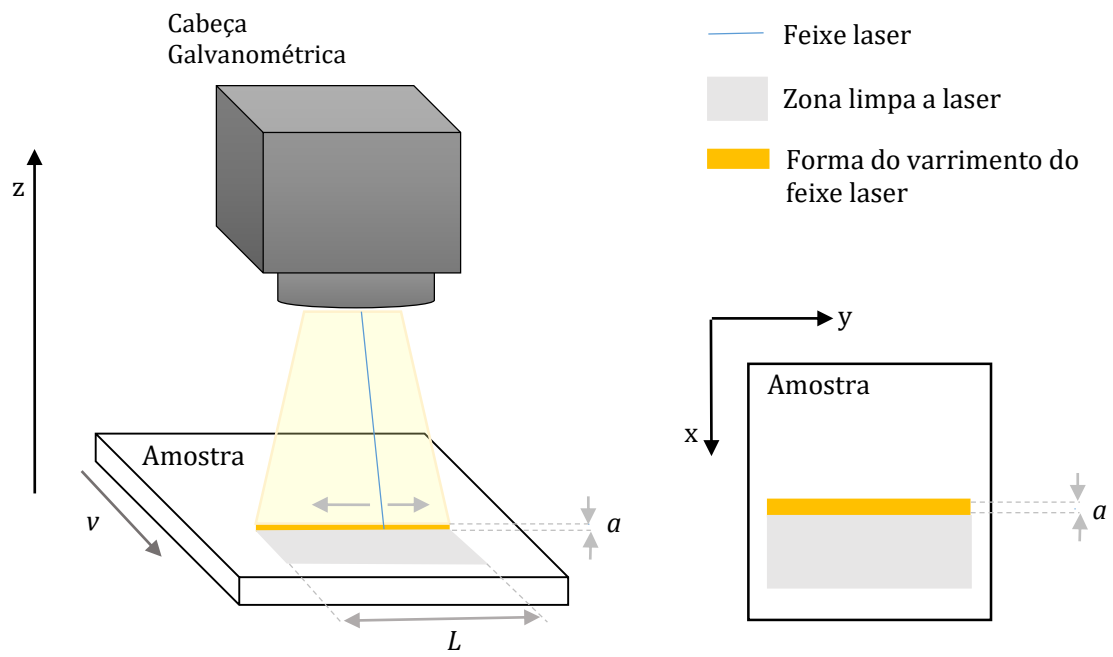


Figura 14- Esquema da forma de varrimento do laser na amostra.

4 Resultados e discussão dos dados

Para estudar o processo de limpeza a laser das amostras apresentadas no capítulo anterior foi efetuada uma metodologia dividida em 3 etapas (Figura 15). Na primeira etapa foram estudados os diferentes parâmetros do laser aplicados diretamente no substrato (molde). Neste estudo foi analisado o efeito da geometria de varrimento, da variação da distância focal e do número de passagens da radiação laser. Posteriormente, na segunda etapa, foi explorada a incidência da radiação laser para realizar a limpeza do substrato com deposição de resíduos. Numa última etapa, foi realizado um estudo de otimização e implementação do processo de limpeza a laser.

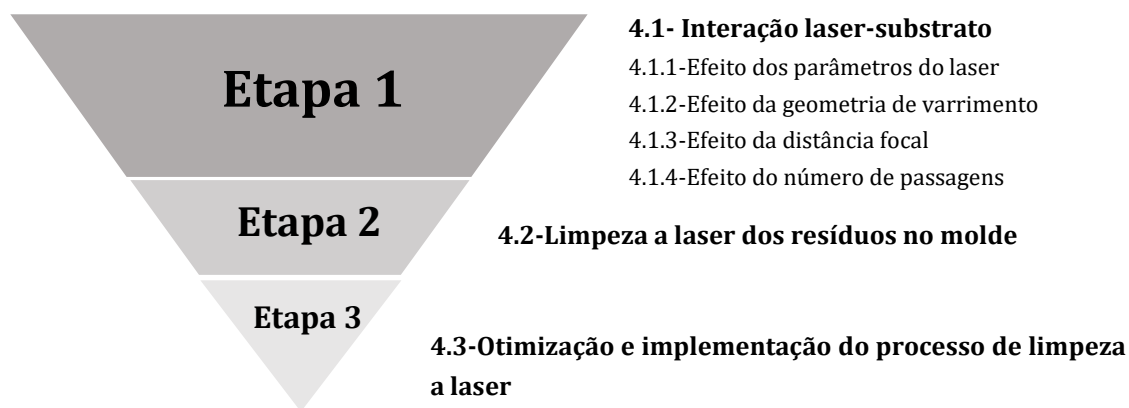


Figura 15-Esquema das etapas do trabalho realizado neste estudo.

4.1 Interação laser-substrato

4.1.1 Efeito dos parâmetros do laser

Numa primeira fase foram realizados testes diretamente no substrato, ou seja no molde propriamente dito, variando apenas a intensidade de corrente elétrica do laser e a velocidade de deslocamento da amostra, por forma a determinar quais os parâmetros a utilizar que impeçam a radiação laser de danificar o substrato (Figura 16) e que simultaneamente proporcionem a maior eficiência do tratamento superficial a laser.

Para a primeira fase do estudo, definiu-se uma corrente de 20 A e realizaram-se testes variando a velocidade do movimento da amostra, como apresentado na Figura 16. Os restantes parâmetros foram mantidos constantes, sendo utilizada uma frequência de pulso de 6 kHz, uma velocidade de varrimento do feixe de 1000 mm/s e uma distância focal de 10 cm. No entanto, verificou-se que esta configuração de parâmetros conduzia a uma elevada concentração da radiação laser, danificando a superfície do substrato. Numa fase posterior, reduziu-se a intensidade de corrente até ao valor mínimo deste laser (16 A), tendo-se observado igualmente uma danificação da superfície para as várias velocidades de deslocamento da amostra. Estes resultados põem em evidência que a interação do laser com o substrato origina um efeito de ablação, ou seja, existe remoção de material da superfície, devido à absorção da radiação laser, a qual provoca um aquecimento exagerado e decomposição do molde [6]. Como consequência deste processo ocorre libertação de gases, os quais foram aspirados pelo sistema de extração existente no laboratório.

Os resultados obtidos revelaram que a velocidade do movimento da amostra é um parâmetro decisivo e fundamental para alcançar os resultados desejados, ou seja, para o processo de limpeza se realize da forma mais rápida possível e com a maior área superficial alcançada, mas sem danificar o substrato. Com esse objetivo, realizaram-se novos testes aumentando o comprimento de varrimento do laser (L), e consequentemente foi necessário ajustar os parâmetros de frequência e velocidade de varrimento do feixe, Figura 17. Estes testes foram realizados com uma velocidade de deslocamento da amostra de 5 mm/s .

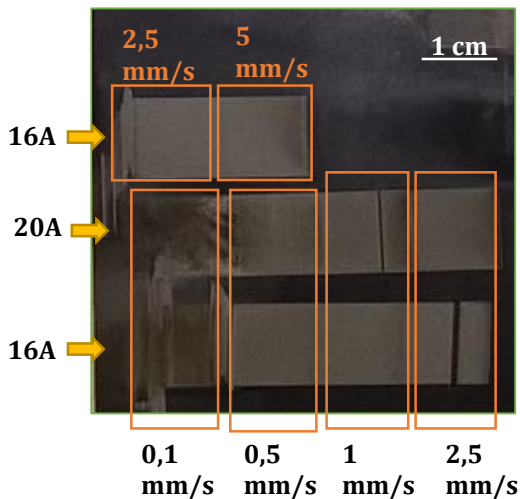


Figura 16-Aspecto do molde após realização dos testes com $L= 1\text{ cm}$, $I=16$ e 20 A e diferentes velocidades.

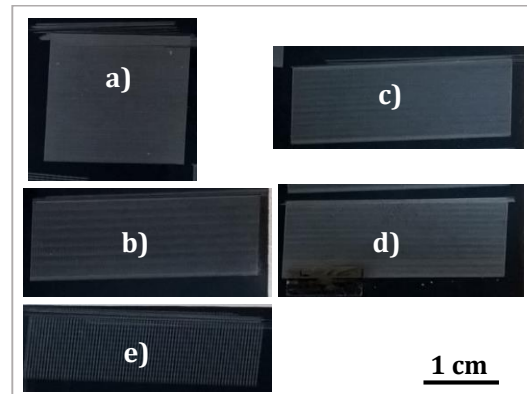


Figura 17- Testes realizados com $v=5\text{ mm/s}$, $I=16\text{ A}$ e $D=10\text{ cm}$

- a) $L=2\text{ cm}$, $V=1000\text{ mm/s}$, $F=6\text{ kHz}$
- b) $L=3\text{ cm}$, $V=1000\text{ mm/s}$, $F=6\text{ kHz}$
- c) $L=3\text{ cm}$, $V=1500\text{ mm/s}$, $F=6\text{ kHz}$
- d) $L=3\text{ cm}$, $V=1500\text{ mm/s}$, $F=10\text{ kHz}$
- e) $L=3\text{ cm}$, $V=1500\text{ mm/s}$, $F=4\text{ kHz}$.

Para uma análise mais rigorosa e detalhada da superfície das amostras após irradiação com as diferentes condições de laser foi utilizada a técnica de perfilometria ótica. Esta técnica é muito útil para análise da rugosidade de superfícies, fornecendo dados de amostras com dimensões superiores às obtidas pela técnica de microscopia de força atômica (AFM – Atomic Force Microscopy). A perfilometria ótica é um método atrativo para este tipo de análise, visto que é um método em que não há contacto com a amostra, ou seja, é um processo não destrutivo e que permite analisar amostras com dimensões na ordem dos cm^2 . Toda a informação relativa aos eixos x e y é coletada como num microscópio ótico enquanto a informação da altura (eixo z) é obtida por interferência ótica. A interferência é medida através de uma fonte de luz (feixe) que é dividido por um semi-espelho. Parte do feixe incide numa referência plana e é refletida na direção do detetor e a outra parte do feixe incide na amostra e é então refletida para o detetor. A diferença de caminho ótico entre os dois feixes fornece informações da rugosidade da amostra [58].

A perfilometria ótica, além das imagens de perfil, fornece ainda vários parâmetros para identificar as propriedades superficiais das amostras, mas os parâmetros relacionados com a amplitude são os mais importantes para medir características topográficas, fornecendo características verticais das irregularidades da superfície. Dos vários parâmetros, a rugosidade média (S_a) é o mais utilizado [59]. A avaliação da rugosidade a 3D (S_a) foi considerada como um método mais fiável do que a medição da rugosidade a 2D, (R_a). A técnica para além de dar imagens

3D dá também imagens 2D, e assim observar a geometria de texturização após a limpeza a laser para cada situação em estudo.

Nesta análise, foi utilizado o perfilômetro ótico *S Neox Non-contact 3D optical profiler* da *Sensofar* do Departamento de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro com a técnica de variação de foco e utilizado o software específico *SensosCan* [60]. Cada imagem foi captada na zona de varrimento da radiação laser nas diferentes amostras com uma área total analisada pelo equipamento de $1774 \times 1321 \mu\text{m}^2$ e uma ampliação de 10x.

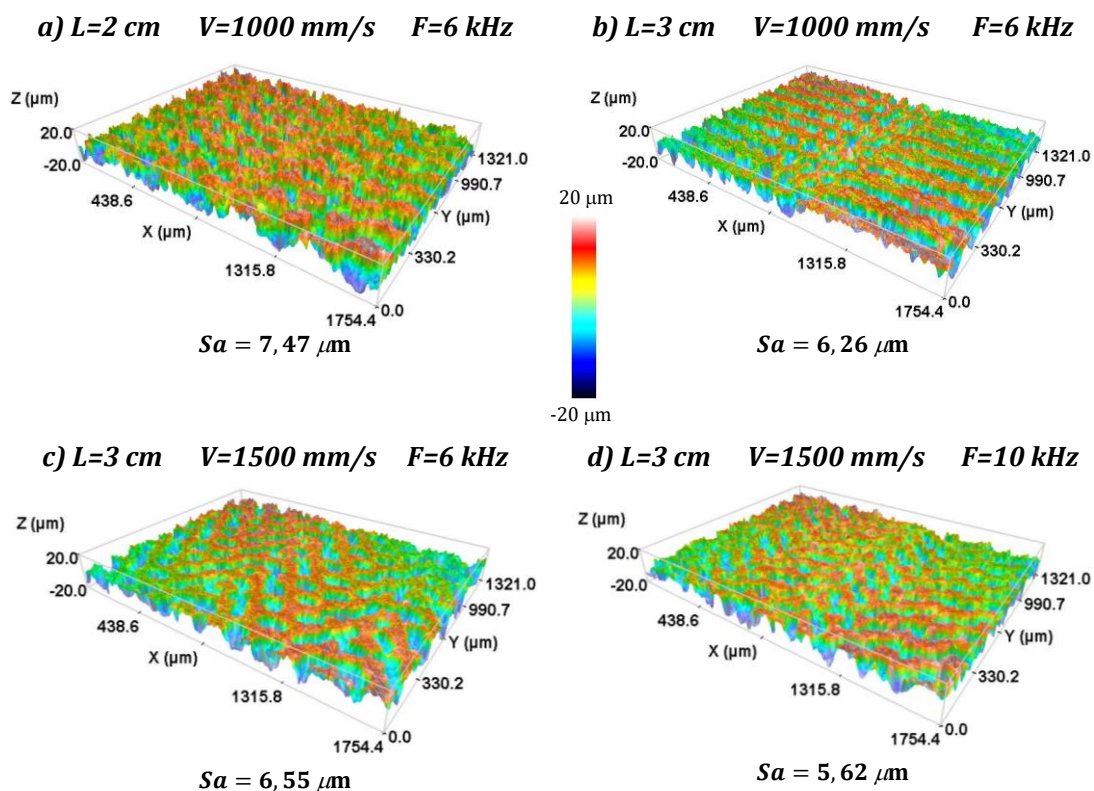


Figura 18-Imagens do perfilômetro dos testes realizados com $v=5 \text{ mm/s}$, $I=16 \text{ A}$ e $D=10 \text{ cm}$.

A análise das imagens óticas permitiu observar as alterações topográficas da superfície e fornecer imagens em 3D das amostras, (Figura 18), permitindo evidenciar a elevada rugosidade superficial para todas as condições experimentadas, em comparação com a rugosidade da superfície do substrato onde não ocorreu passagem da radiação laser ($Sa = 0,34 \mu\text{m}$). Em todas as situações observa-se um aumento de uma ordem de grandeza na rugosidade. Além disso, verificou-se que existia uma diferença de textura para as diferentes combinações de parâmetros do laser. As cavidades e as protuberâncias criadas pelos pulsos laser podem ser críticas para a fase posterior de produção, pois podem criar zonas de maior ou menor adesão à superfície. Para além disso, grandes espaçamentos ou cavidades com geometria inadequados podem acelerar o desgaste da superfície [28]. Dada a importância deste parâmetro na qualidade da peça final e no tempo de vida do molde, na secção seguinte será estudado em detalhe este efeito.

Contudo, a interação do laser com a superfície do molde pode também alterar a sua molhabilidade, por isso foi estudada esta técnica à superfície das amostras apresentadas na Figura 17, por forma a determinar se a interação da radiação laser afeta a adesão do líquido à superfície.

A molhabilidade é a capacidade de um líquido aderir à superfície sólida em contacto e pode ser representada pelo ângulo entre o contorno da superfície de uma gota e a interface líquido-sólido Figura 19, denominado como ângulo de contacto (θ). Se a gota repousa sobre uma superfície homogénea perfeitamente nivelada, forma-se uma interface tripla entre o sólido, o líquido e o vapor, cuja posição de equilíbrio depende das forças associadas às tensões interfaciais. Quando o ângulo de contacto é inferior a 90° , diz-se que o líquido molha a superfície (superfície hidrofílica). Em oposição, quando θ é superior a 90° , o líquido não molha a superfície e obtém-se uma superfície hidrofóbica [61]. Portanto, quanto maior for θ , mais esférico é o formato da gota e, menor a capacidade de ela molhar a superfície [62].

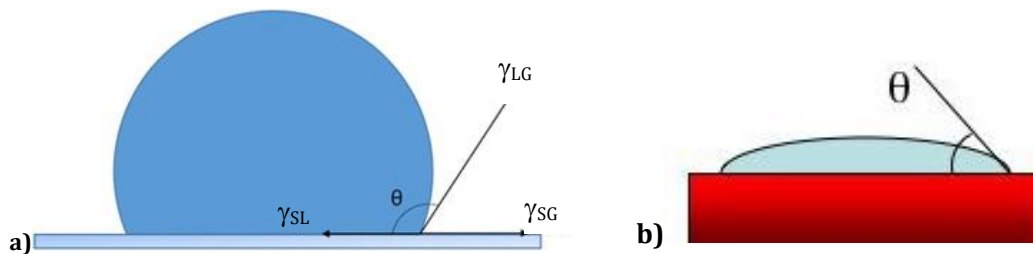


Figura 19-Representação dos ângulos de contacto, a) $\theta > 90^\circ$ (superfície hidrofóbica), b) $\theta < 90^\circ$ (superfície hidrofílica). Adaptado de [73].

As medidas do ângulo de contacto foram realizadas através da captura de fotografias num plano perpendicular a superfície do substrato usando gotas de água destilada. Através do *software ImageJ* [63], foi determinado o ângulo de contacto nas amostras onde foi realizado o estudo da interação da radiação laser com o substrato, como se apresenta na Figura 20.

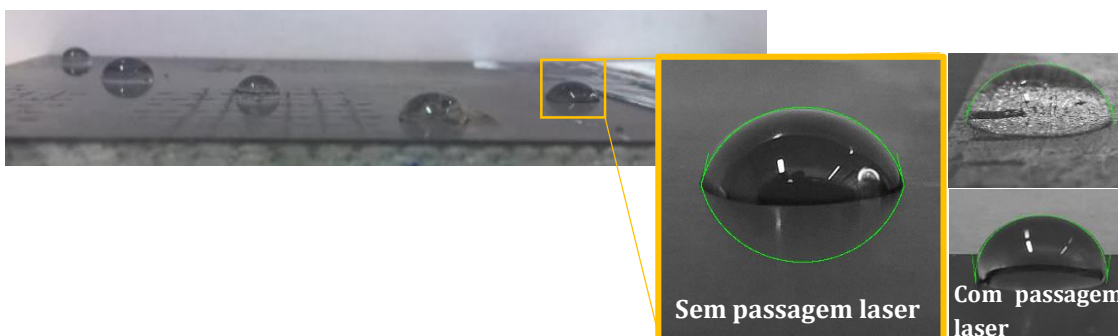


Figura 20-Efeito da interação do laser na molhabilidade da superfície do molde e ilustração da medição do ângulo de contacto de uma das amostras.

Na Figura 21 foi relacionado o ângulo de contacto das amostras com a rugosidade média (S_a) medida através do perfilómetro.

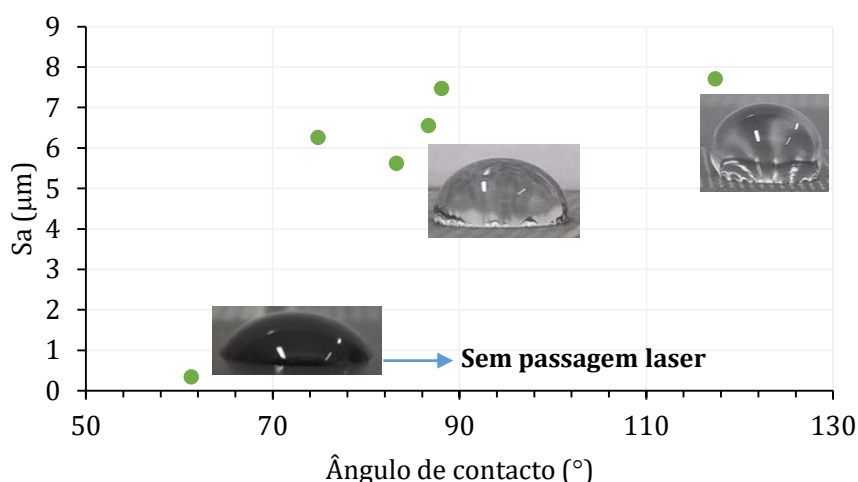


Figura 21- Gráfico da rugosidade média em função do ângulo de contacto das amostras apresentadas na Figura 17.

Dos resultados obtidos, é possível verificar que ocorre um aumento significativo do ângulo de contacto com a passagem do laser, contudo os valores ficam abaixo dos 90° que define a fronteira entre a superfície hidrofílica e hidrofóbica. Sendo considerado que nas amostras com o ângulo de contacto inferior a 90°, a água molha a superfície. É de referir que estas amostras apresentam o mesmo tipo de superfície da amostra quando não é incidida a radiação laser e que foram utilizados diferentes conjuntos de parâmetros para estas amostras, sendo que na amostra que contém um ângulo de contacto superior a 90° é utilizado uma frequência de 4 kHz, sendo este parâmetro o que a diferencia das restantes amostras.

4.1.2 Efeito da geometria do varrimento

Com a tecnologia laser é possível gerar texturas de cavidades de forma definida e regular com grande precisão, de forma contínua ou pulsada, com marcas lineares ou por pontos [64]. Assim sendo, é importante analisar a geometria e texturação da superfície. Esta textura é muito sensível aos parâmetros usados, como se viu na Figura 18 e pode ser crítica para o comportamento da superfície do molde.

A texturização laser tem sido demonstrada como uma excelente ferramenta para modificar a rugosidade da superfície em quase todos os tipos de materiais. Em comparação com métodos químicos, a texturização a laser possui baixo desperdício, capacidade de controlar a rugosidade da superfície ou a molhabilidade diretamente nos materiais sem revestimento[65]. Assim sendo, o processo de texturização envolve a precisão dos diâmetros dos orifícios, seguindo um padrão pré-definido ao longo da superfície. A precisão de texturização é conseguida por meio do controle dos parâmetros do laser que influenciam a qualidade da superfície. Vários trabalhos de pesquisa foram realizados a fim de determinar o efeito dos parâmetros que influenciam os processos para materiais diferentes, como a geometria do orifício, a frequência e/ou a potência do laser[19, 65-67].

Neste trabalho foi utilizado um laser em modo pulsado, pelo que a geometria característica da textura corresponde à relação entre a velocidade de varrimento do feixe laser e a frequência do pulso.

Na Figura 22 é possível observar um esquema da situação de texturização, resultante de testes realizados no decorrer do presente trabalho. Nesta situação existe um *spot* com diâmetro d e uma frequência de pulso que promove a texturização no sentido de varrimento do feixe, em função da sua velocidade de varrimento. Estes parâmetros controlam a densidade de marcas por área e a profundidade das marcas, a qual é consequência da densidade de energia do feixe laser. Como se pode observar (Figura 22), aumentando a velocidade de varrimento do feixe, o espaçamento entre *spots* vai aumentando originando uma descontinuidade na zona irradiada. Como consequência deste efeito a superfície apresentará uma textura característica. Na Figura 23 é apresentado um esquema dos tipos de textura que foi possível visualizar nas amostras da Figura 18.

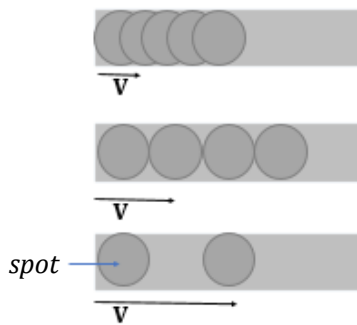


Figura 22- Efeito da velocidade de varrimento do feixe na posição dos *spots*.

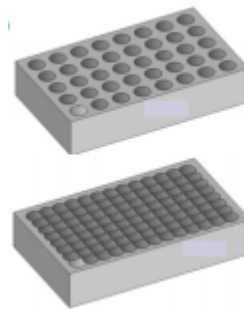


Figura 23- Diferentes tipos de texturas (circular e linear).

De modo a identificar os tipos de texturas existentes nas amostras, na Figura 24 são representadas as imagens topográficas 2D de duas amostras com velocidade de varrimento do feixe de 1000 e 1500 mm/s . De uma forma geral nas imagens apresentadas é possível afirmar que em certas zonas existe um padrão linear, ou seja a velocidade de varrimento faz com que ocorra a sobreposição dos pulsos do feixe num dos sentidos, parecendo que ocorre um movimento contínuo do feixe. Um outro padrão identificado é um padrão circular, na qual é possível identificar orifícios isolados. Das imagens topográficas apresentadas é possível observar que não existe um padrão linear ou circular bem definido na totalidade da amostra, existindo zonas onde essa diferença é bem visível. Um exemplo desta situação ocorre Figura 24a, onde existe uma área central com um padrão diferente do envolvente na restante amostra.

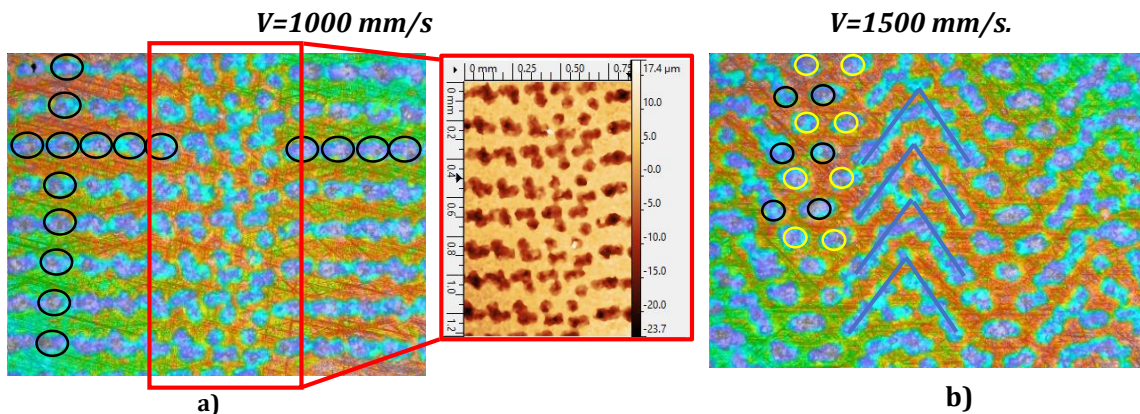



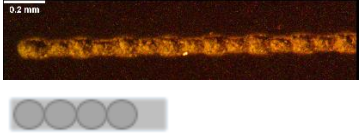

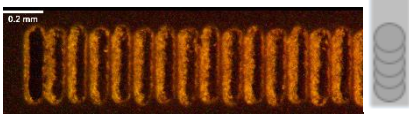

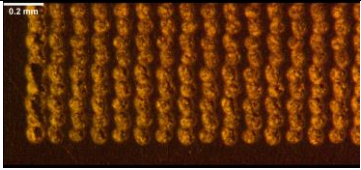
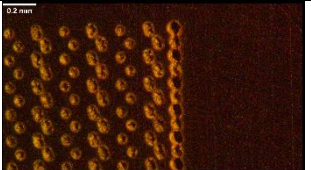
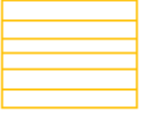
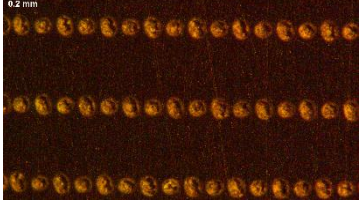
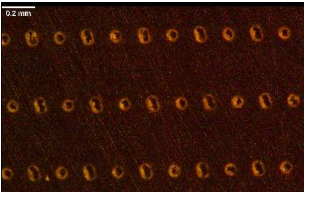
Figura 24- Imagens topográficas das amostras, $L=3\text{ cm}$, $F=6\text{ kHz}$, $I=16\text{ A}$, $v=5\text{ mm/s}$, a) $V=1000\text{ mm/s}$; b) $V=1500\text{ mm/s}$.

Na tentativa de perceber os diferentes padrões existentes, decidiu-se estudar o comportamento do feixe laser sem movimentar a amostra. Como a forma de varrimento efetuado não foi na realidade em forma de linha, mas numa forma retangular, aumentou-se a distância a ilustrada na Figura 14, obtendo os resultados apresentados na Tabela 4.

As fotografias das amostras para este estudo foram retiradas num microscópio ótico do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, utilizando um equipamento da marca *OLYMPUS SZH* com capacidade de ampliação até 64 X. Este microscópio consiste em duas lentes, uma objetiva e outra ocular, sendo a distância entre lentes e a amostra alterada, permitindo o ajuste do foco pelo observador.

Com o aumento da distância a (Tabela 4), verificou-se que o varrimento do pulso laser ocorre através de várias linhas de varrimento, originando um espaçamento entre essas linhas dependendo da distância a . De acordo com os resultados obtidos, quando esta distância a é 10^{-4} cm, ocorre a sobreposição de *spots*, originando um padrão linear como referido anteriormente. Para a distância de 0,2 cm os *spots* encontram-se desfasados, e quando estes são sobrepostos originam marcas em forma de linha contínua no substrato e com uma largura de linha superior ao diâmetro de um *spot* (caso em que a distância a é de 0,05 cm).

Tabela 4- Resultados obtidos quando a distância a é aumentada na forma de varrimento do laser para $I=16$ A e $v=0$ mm/s.

Distância a (cm)		V=1000 mm/s F=6 kHz <u>L=2 cm</u>	V=1500 mm/s F=6 kHz <u>L=3 cm</u>
10^{-4}			--
0,05			--
0,2			
1			

No entanto, é de salientar as diferenças existentes no formato dos *spots* como é bem visível na Figura 25. Como é possível observar existe um tipo de *spot* bem definido, com uma forma circular e outro que evidencia uma sobreposição de dois *spots*. Este efeito é perfeitamente periódico e desconhece-se a sua origem.

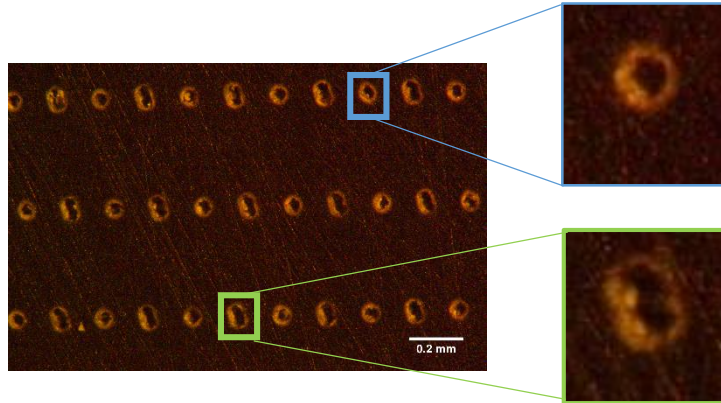


Figura 25- Ilustração dos diferentes *spots* na amostra com $L=3\text{cm}$, $F=6\text{kHz}$ e $V=1500\text{mm/s}$, $D=11,5\text{cm}$ e $I=16\text{ A}$, $v=0\text{mm/s}$, $a=1\text{ cm}$.

Face a este fenómeno, torna-se importante analisar a diferença entre estes dois tipos de *spots*. Como tal, as imagens ilustradas nas Figura 26 e 27, foram editadas através do programa *Gwyddion* versão 2.45 [68], o qual, além de visualizar os ‘mapas’ topográficos, permite analisar os dados possibilitando retirar informação do perfil de cada amostra e adquirir vários parâmetros relacionados com a superfície das amostras, conforme já anteriormente mencionado. Na Figura 26 está representado com a linha a preto o perfil de dois *spots* circulares bem definidos, enquanto que a linha vermelha representa o perfil dos *spots* onde ocorre uma sobreposição de dois pulsos.

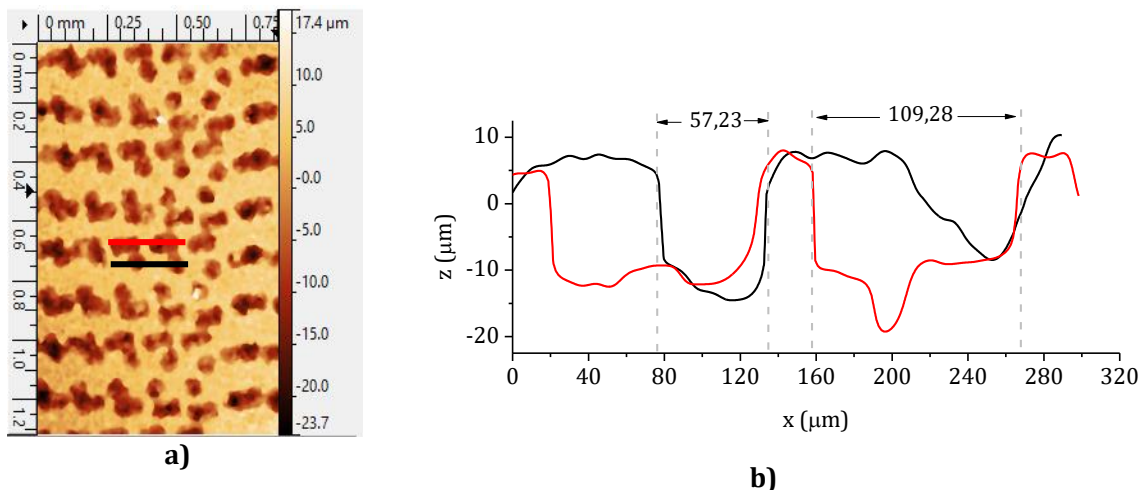


Figura 26-a) Ampliação da zona central da imagem topográfica da amostra $L=3\text{ cm}$, $F=6\text{ kHz}$, $I=16\text{ A}$, $v=5\text{ mm/s}$, $V=1000\text{ mm/s}$, **b)** gráfico dos perfis das regiões marcada a vermelho e preto.

Analisando os resultados apresentados, verifica-se que existem diferentes diâmetros de *spots*, originando diferentes perfis. Como referido anteriormente, existe uma sobreposição de pulsos, e esse facto origina um aumento do diâmetro em alguns casos. Pelos perfis apresentados, verifica-se que o diâmetro do *spot* bem definido circularmente possui um diâmetro de aproximadamente $57\text{ }\mu\text{m}$, enquanto que nos *spots* onde ocorre a sobreposição o diâmetro é aproximadamente $110\text{ }\mu\text{m}$, que corresponde praticamente a dois diâmetros circulares.

É ainda de salientar as diferentes tonalidades existentes no centro de cada *spot* da Figura 26a, o que sugere que possam ter profundidades diferentes. O facto de existir sobreposição de pulsos, implica uma maior concentração de radiação laser localmente o que consequentemente pode conduzir a uma maior profundidade. Na Figura 27 são representados os perfis dos dois spots com tonalidades diferentes indicados nos quadrados vermelho e preto da imagem à esquerda. De forma a comparar estes *spots* são apresentados os respetivos perfis, sendo possível verificar uma diferença de profundidade de $8,28 \mu\text{m}$.

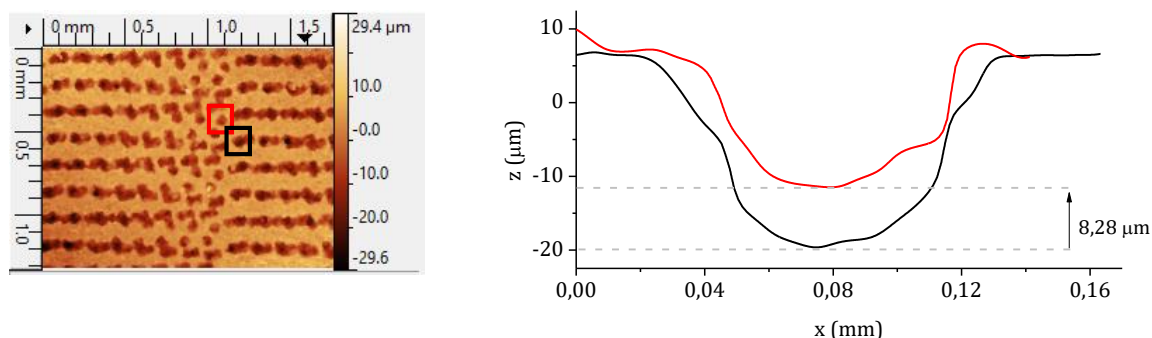


Figura 27 -Imagem editada da amostra com $L=3 \text{ cm}$, $F=6 \text{ kHz}$, $I=16 \text{ A}$, $V=1000 \text{ mm/s}$, $v=5 \text{ mm/s}$ e perfil dos quadrados indicados de cor preta e vermelha.

Na literatura existem estudos de texturização que correlacionam o efeito da geometria e diâmetro do orifício com outros parâmetros, nomeadamente a potência, a frequência de pulso e a distância focal [19, 64, 69]. No entanto, pelos resultados apresentados nesta secção relativamente à geometria e padrão das amostras, não é possível relacionar esses parâmetros.

Convém referir que, para a empresa **Ria Blades SA**, o ideal é que este processo de limpeza remova a menor quantidade possível da superfície do molde (*gel coat*), para que não seja necessária a sua reposição, diminuindo assim, os gastos na reparação. Com esse objetivo, foi utilizado o *ImageJ* [63] para determinar a área removida pela radiação laser na superfície do substrato. Este *software* permite analisar e processar a imagem através da escolha de cores das imagens topográficas que correspondem a diferentes planos existentes e assim conseguir calcular a área no plano que contem a superfície do *gel coat* sem as marcações dos pulsos laser. Assim, foi possível relacionar esta área com dois parâmetros em estudo, a frequência de pulso e o comprimento de varrimento do feixe laser, Figura 28.

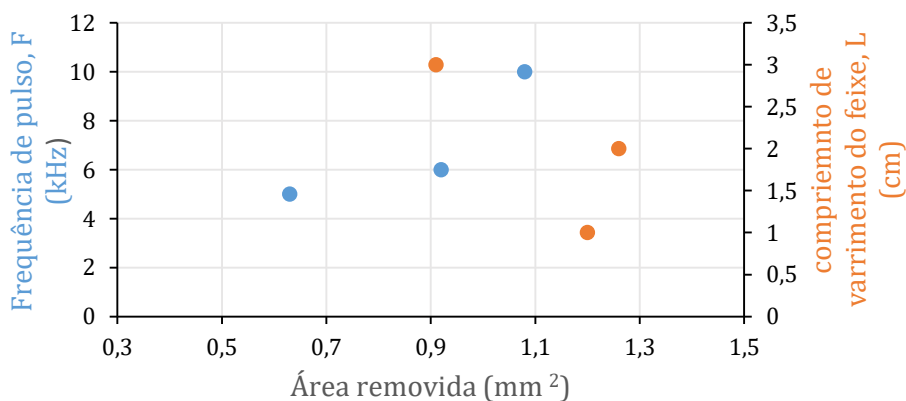


Figura 28- Gráfico da área removida de *gel coat* em função da frequência de pulso e do comprimento de varrimento.

Analisando os resultados verifica-se que a frequência de pulso origina um aumento da área removida, enquanto que o aumento do comprimento de varrimento diminui a área removida. O aumento da frequência de pulso implica que ocorre um maior número de pulsos na mesma área, e conseqüentemente será removido uma maior quantidade de material à superfície. Verifica-se também que quando a largura da área de varrimento é aumentada, a distância entre pulsos aumenta e a área removida à superfície do molde diminui. Sendo a área total de cada amostra $2,27 \text{ mm}^2$ (Figura 18), a incidência da radiação laser com os diferentes parâmetros origina uma remoção de *gel coat* entre os 40 e os 55%. Contudo, estes resultados podem ser melhorados através da variação da distância focal, como se vai analisar na secção seguinte deste documento.

4.1.3 Efeito da distância focal

Dos vários testes realizados verificou-se que a distância focal se apresentava como um parâmetro crucial para conservar a superfície do substrato. Assim, para determinar a distância que induz a menor interação com a superfície do substrato, realizaram-se testes alterando a distância entre o plano focal e a superfície do substrato (Δd) Figura 29, até 2 cm , ou seja, a distância entre a saída do feixe e a superfície da amostra variou entre os 10 e os 12 cm . Os restantes parâmetros mantiveram-se constantes. Na Figura 30a, b, c, d e h) estão ilustradas as amostras onde se efetuou a variação da distância focal, tendo-se utilizado um comprimento de varrimento laser de 1 cm , uma frequência de 6 kHz , uma velocidade de varrimento do feixe de 1000 mm/s , uma velocidade de deslocamento da amostra de 5 mm/s e com apenas uma passagem na superfície da amostra. Os resultados obtidos mostram que ocorre uma diminuição da camada removida de material, com o aumento da distância entre o plano focal e a superfície do substrato.

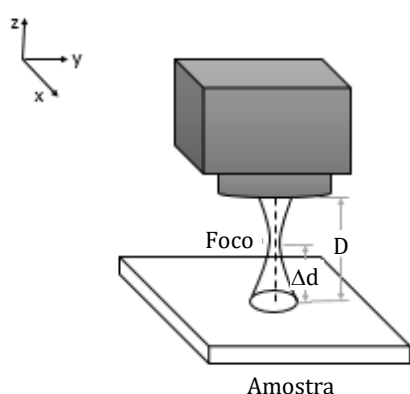
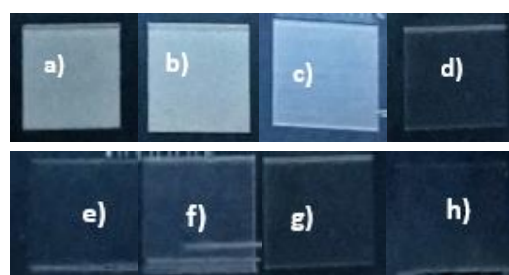


Figura 29-Diagrama esquemático do processo.



a) $D=10 \text{ cm}$ e) $D=12 \text{ cm}$
b) $D=10,5 \text{ cm}$ f) $D=11,5 \text{ cm}$, 2 passagens
c) $D=11 \text{ cm}$ g) $D=11,5 \text{ cm}$, 10 passagens
d) $D=11,5 \text{ cm}$ h) $D=12 \text{ cm}$; 2 passagens.

Figura 30- Amostras realizadas com $L=1 \text{ cm}$, $F=6 \text{ kHz}$, $V=1000 \text{ mm/s}$, $v=5 \text{ mm/s}$, $I=16 \text{ A}$.

Na Figura 31 estão ilustrados três exemplos de imagens topográficas dos testes realizados com diferentes distâncias focais, de modo a mostrar visualmente as diferenças. Com o aumento da distância entre o plano focal e a superfície do substrato, aumenta o raio e conseqüentemente a área dos orifícios, diminuindo a rugosidade da superfície.

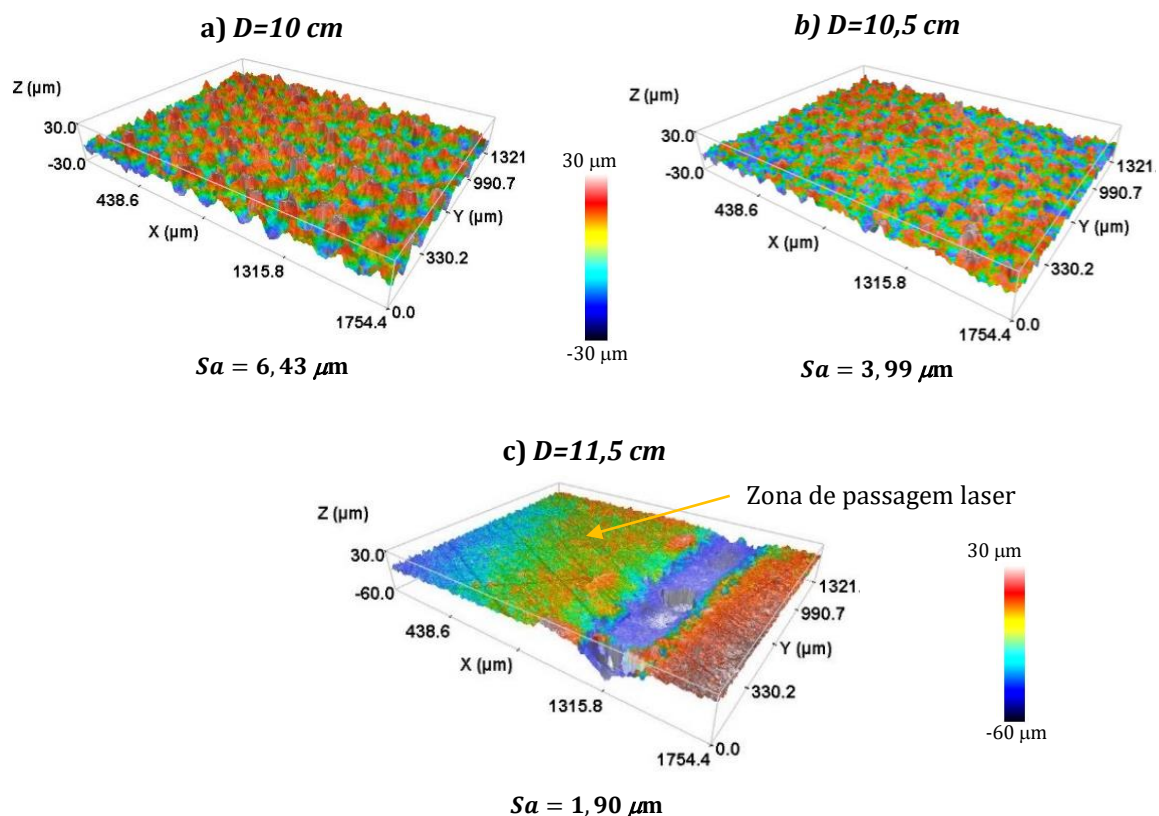


Figura 31- Análise de perfilometria das amostras realizadas com $L=1\text{ cm}$, $v=5\text{ mm/s}$, $V=1000\text{ mm/s}$, $F=6\text{ kHz}$, $I=16\text{ A}$.

Sendo o objetivo desta secção identificar qual a melhor distância focal para não danificar o molde foi utilizado o método de medição do ângulo de contacto para caracterizar as superfícies das amostras apresentadas na Figura 30. Para além disso, também foi utilizada a análise por perfilometria ótica, obtendo-se o valor da rugosidade média superficial (Sa). Assim sendo, foi possível relacionar a distância focal com a rugosidade média e o ângulo de contacto, como se pode observar na Figura 32.

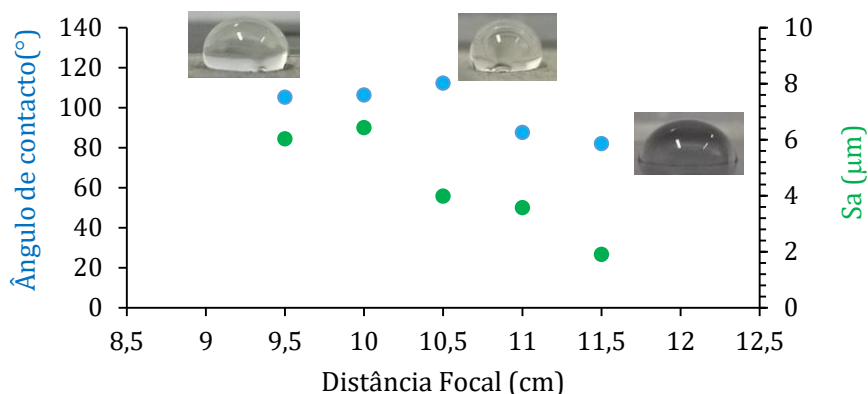


Figura 32- Ângulo de contacto e rugosidade média em função da distância focal das amostras apresentadas na Figura 30 e fotografias das gotas de água destilada.

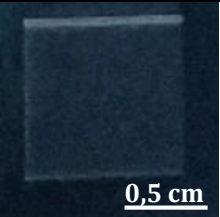
Dos resultados obtidos verificou-se que a rugosidade média diminui com o aumento da distância focal, o que deve ao facto da densidade de energia à superfície diminuir e

consequentemente diminuir a interação com a superfície, e, portanto diminuir a rugosidade, originando uma maior área de contacto da gota, como é possível observar pelas imagens representadas no gráfico da Figura 32. Para as distâncias focais de 11 e 11,5 cm, o ângulo de contacto é inferior a 90°, pelo que se considera que o líquido molha a superfície (hidrofílica) tal como acontece na amostra sem incidência de radiação laser. Pelo contrário, nas restantes amostras, ou seja, para distâncias focais inferiores a 11 cm, a superfície tem uma rugosidade maior e considera-se que a gota de água destilada não molha a superfície uma vez que o ângulo de contacto é superior a 90°.

Desta forma, foi possível verificar que a melhor distância entre o plano focal e a superfície do substrato era de 11,5 cm (Figura 31 c), sendo que esta apresenta a menor rugosidade. Deste modo, esta foi a distância aplicada para realizar os restantes ensaios às amostras. De acordo com estes resultados, é apresentado na Tabela 5 o conjunto ótimo de parâmetros para a interação laser/substrato. Nessas condições, conseguiu-se obter a maior concentração de energia na superfície do substrato sem a danificar.

Tabela 5- Conjunto de parâmetros mais adequados para a interação laser/substrato e a respectiva amostra.

Parâmetros adequados para o processo	
Intensidade corrente [A]	16
Velocidade de varrimento do feixe [mm/s]	1000
Distância focal [cm]	11,5
Frequência [kHz]	6
Velocidade de deslocamento da amostra [mm/s]	5
Comprimento de varrimento do feixe laser [cm]	1



Contudo, é importante perceber se a interação da radiação laser altera quimicamente a superfície do substrato (molde). Nesta perspetiva, recorreu-se ao sistema de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) acoplado ao SEM (*Scanning Electron Microscopy*) para efetuar uma análise química da superfície do substrato antes e após a passagem do feixe laser no substrato.

A microscopia eletrônica de varrimento (SEM) permite analisar a superfície da amostra varrendo-a com um feixe de eletrões acelerados por uma diferença de potencial elétrico. Os eletrões interagem com a amostra produzindo sinais que contêm informações sobre a topografia da amostra, composição química (EDS) e morfologia. As amostras para serem analisadas no SEM têm de apresentar uma superfície eletricamente condutora, pelo que foram recobertas com um filme de carbono. As amostras foram analisadas num microscópio SEM VEGA 3 SBH da marca *TESCAN* com um EDS da marca *Bruker* tendo utilizado uma energia de 15 keV, existente no departamento de Física da Universidade de Aveiro. Desta forma foi possível identificar os elementos presentes na superfície em ambas as situações, sendo apresentado na Figura 33 o espectro EDS do substrato antes e após a passagem da radiação laser.

Da análise, verifica-se a presença de carbono, oxigénio, silício e alumínio, no qual a presença de silício e alumínio pode ser devido à camada laminada de fibra de vidro. Esta camada é constituída por filamentos de vidro que são agregados através de resinas e silicones. O vidro é um material amorfo constituído por sílica (SiO₂) com vários componentes de óxidos para dar composições e propriedades específicas. As fibras de vidro são feitas de sílica, ácido bórico e pequenas quantidades de outros ingredientes, tais como argila [1]. Deste modo, é possível concluir que a radiação laser

não afeta a composição do substrato, visto que os mesmos elementos químicos estão presentes antes e após a passagem da radiação laser, sendo as suas concentrações idênticas em ambas as situações, como é observado na tabela.

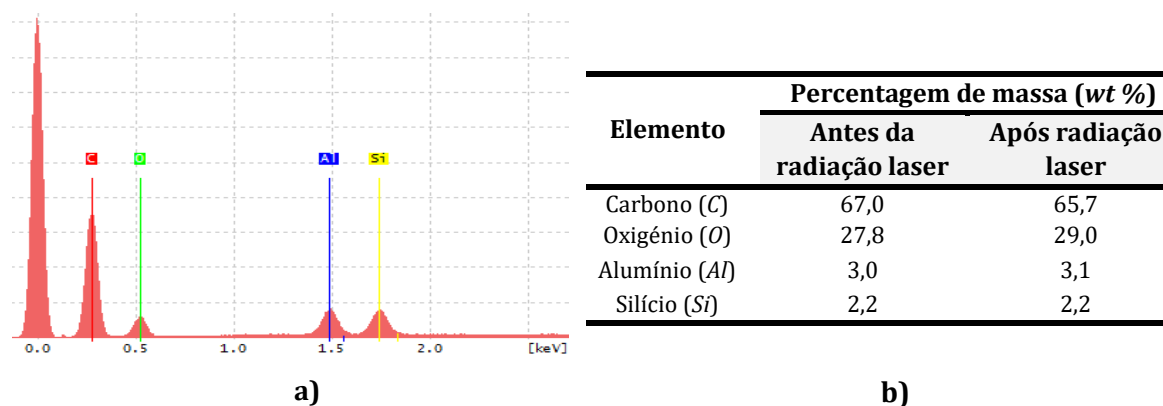


Figura 33- a)-Espectro de EDS do substrato antes e depois da passagem da radiação laser, b) Tabela com percentagem dos elementos antes e depois da passagem do feixe laser.

4.1.4 Efeito do número de passagens

Além dos parâmetros já identificados e estudados, um outro é possível alterar, que é o número de passagens da radiação laser (Figura 30e, f, g). Nesta abordagem, torna-se importante conhecer a espessura removida após as várias passagens do feixe laser. Para este estudo, foram analisadas as extremidades das amostras de forma a obter o perfil de uma zona do substrato sem a passagem do laser, e outra com as várias passagens e assim retirar, por diferença, a espessura da camada removida, conforme ilustrado na Figura 34.

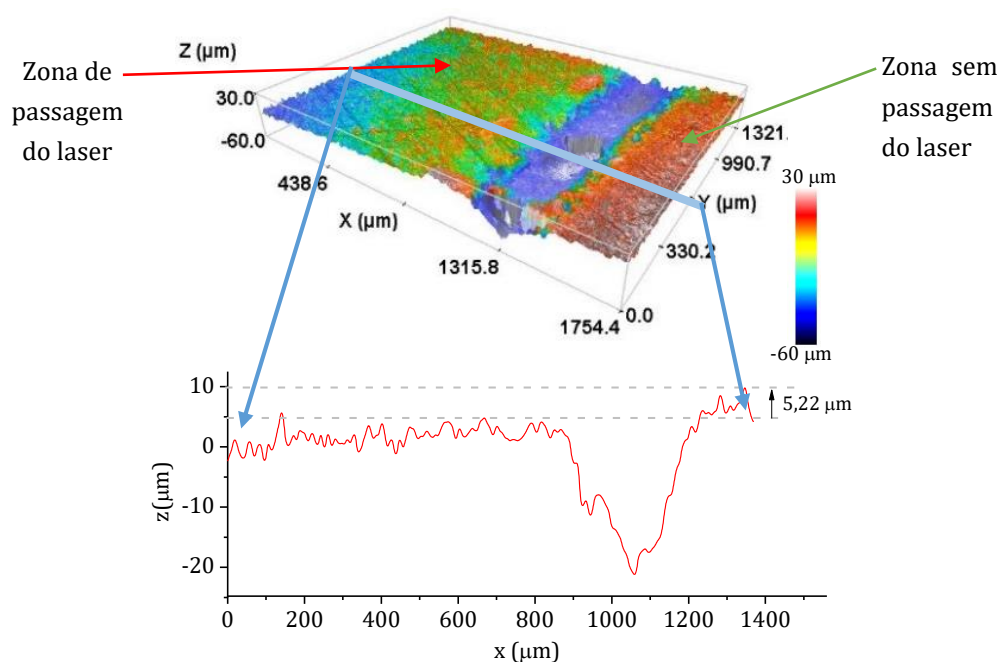


Figura 34- Exemplo do método utilizado para retirar os valores da espessura removida, D=11,5 cm, F=6 kHz, V=1000 mm/s, v=5 mm/s, I=16 A, 1passagem.

Após uma passagem de feixe laser ocorreu a remoção de uma camada com aproximadamente $5 \mu\text{m}$. É de referir que a cavidade existente entre as duas zonas na Figura 34 foi realizada com o propósito de distinguir visualmente, onde se iniciava o tratamento com a radiação laser, visto que em tempo real era pouco perceptível.

Os testes com diferentes passagens da radiação laser foram realizados para as distâncias focais de 11,5 e 12 cm, ou seja, nas situações onde a passagem do laser não danificava a superfície do molde. Na Figura 35 está representado a espessura removida em função do número de passagens laser para as duas distâncias focais.

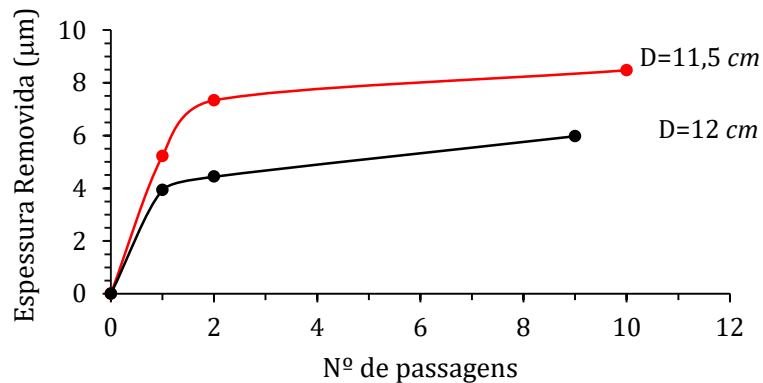


Figura 35- Gráfico da espessura removida em função do número de passagens do feixe laser para as distâncias focais de 11,5 e 12 cm.

Dos resultados obtidos, verifica-se que numa fase inicial o aumento do número de passagens da radiação laser provoca um aumento significativo da camada removida. Contudo, aumentando o número de passagens este efeito vai-se atenuando. Tal acontece porque a cada passagem, a distância entre o foco e a superfície do molde aumenta, e conseqüentemente a intensidade de radiação à superfície diminui, removendo assim menor quantidade de material.

Um outro parâmetro que pode ser relevante, é a rugosidade média da superfície com as diferentes passagens (Figura 36). Este estudo mostrou que o aumento do número de passagens aumenta significativamente a rugosidade, mas que este efeito é sobretudo visível para um baixo número de passagens, atenuando-se o efeito para muitas passagens, pela razão exposta anteriormente.

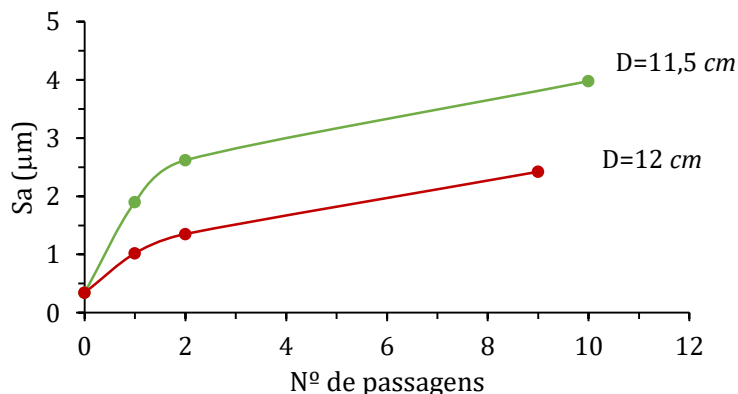


Figura 36- Rugosidade média em função do número de passagens do feixe laser para as distâncias focais de 11,5 e 12 cm.

Contudo, em alguns materiais, o número de passagens pode levar à fusão do material e uniformizar a superfície de forma a ficar menos rugosa [5]. Dependendo da temperatura de fusão do material, a intensidade da radiação laser pode afetar termicamente os ‘picos’ da superfície rugosa e fazer com que estes se transformem numa fase mais líquida e que antes de solidificar preencham os vales que os rodeiam por forma a uniformizar toda a superfície. No caso apresentado na Figura 36, tal não deve ocorrer, visto que a rugosidade aumenta.

No entanto, para o objetivo deste projeto não é aconselhável alterar este parâmetro, pois o aumento do número de passagens faz com que o tempo de limpeza da superfície do molde também aumente. Além disso, os resultados obtidos não apresentam um melhoramento tão significativo que justifique colocar a hipótese da sua aplicação.

4.2 Limpeza a laser dos resíduos no molde

Após a primeira etapa onde se estudou o efeito da interação laser/substrato passou-se ao objetivo propriamente dito deste trabalho, que consiste em fazer a limpeza a laser dos resíduos deixados no molde após remoção das pás eólicas. Assim, numa fase inicial deste estudo, fez-se uma primeira tentativa de realizar a limpeza dos moldes com os diferentes tipos de materiais usados pela empresa, apresentados anteriormente na Figura 10, o que obrigou à utilização de diferentes parâmetros para os materiais distintos. Contudo, tendo em atenção que uma grande área da amostra fornecida pela **Ria Blades** está revestida por uma resina *epoxy*, decidiu-se aplicar o processo de limpeza a laser apenas a esta resina. Para este estudo, utilizaram-se os parâmetros anteriormente definidos para garantir que não se danificava a superfície do molde, variando apenas a corrente do laser ou a velocidade de deslocamento da amostra. No entanto, notou-se que a espessura da resina não era uniforme ao longo de toda a superfície, visto que esta foi aplicada de uma forma não controlada através de pinças e rolos. A oscilação do valor da espessura é um ponto a ter em atenção pois obriga a um ajuste dos parâmetros, em particular da intensidade de corrente.

Assim sendo, inicialmente optou-se por testar se a corrente mínima (16 A), consegue remover a resina *epoxy* e a *gitter tape* (Figura 37a). Nestas condições, a concentração de radiação não removeu a resina *epoxy* e a *gitter tape* mesmo quando foram realizadas duas passagens do feixe laser. Assim sendo, foi necessário aumentar a intensidade da corrente até 22 A (Figura 37b-d).

Os resultados mostram que após a incidência de um feixe de maior intensidade de radiação laser foi possível remover a camada de resina *epoxy* e *Gitter tape*, verificando-se que a superfície do molde não ficou demasiado danificada. Além disso, durante a realização experimental destes ensaios, observou-se que a radiação laser não afetava fisicamente a resina *epoxy*, ou seja, não se observou qualquer alteração da camada de resina. Face a este resultado é possível inferir que a temperatura a que se encontra a resina quando se incide o feixe laser não é suficiente para ocorrer uma transformação da resina. Na realidade o que se observou foi o destacamento da resina *epoxy* em relação ao substrato.

Numa segunda tentativa de reproduzir estes resultados, foram aplicados numa outra amostra, os mesmos parâmetros anteriormente utilizados (18 A e 20 A) (Figura 38). Nesta amostra a superfície ficou mais danificada em ambas as situações. Estes resultados vieram confirmar que a espessura da resina era um fator importante para definir os parâmetros a usar.

Assim sendo, mediram-se as espessuras das resinas das duas amostras (Figura 37 e 38) obtendo para a primeira uma espessura que varia entre 1,45 e 1,90 mm dependendo da zona da amostra, e na segunda uma espessura inferior, de 0,90 a 1,00 mm. Através de uma análise microscópica foram observadas saliências na superfície em ambas as amostras, as quais originam um aumento significativo da rugosidade superficial. Estas saliências devem-se à resistência que a cola da *gitter tape* oferece à radiação laser aplicada.

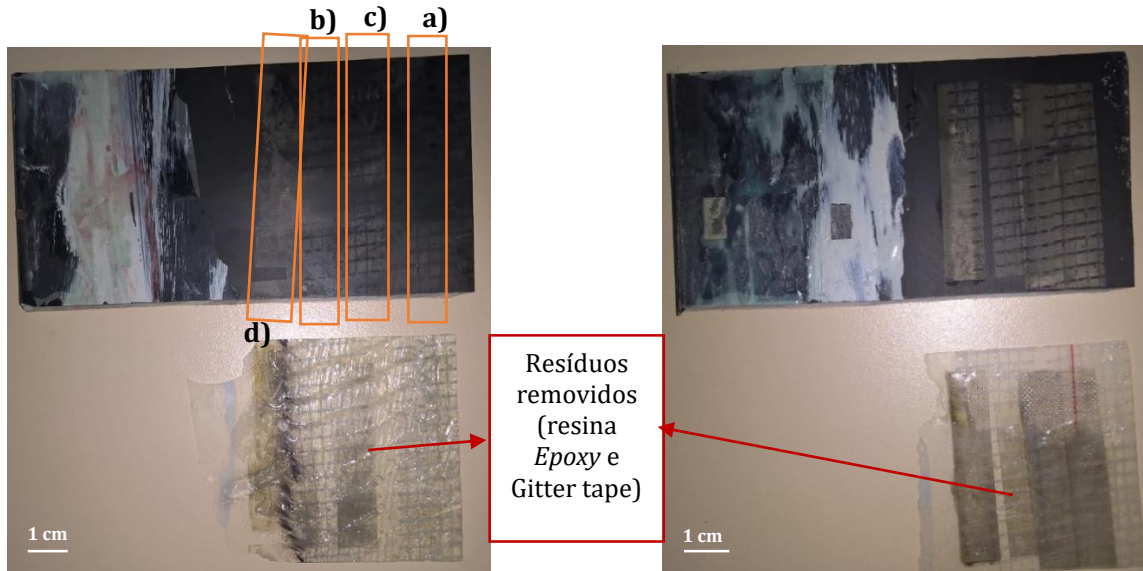


Figura 37- Amostra com $L=1\text{ cm}$, $D=11,5\text{ cm}$, $V=1000\text{ mm/s}$, $F=6\text{ kHz}$, $v=5\text{ mm/s}$; a)- $I=16\text{ A}$, 2 passagens; b)- $I=20\text{ A}$; c) e d)- $I=22\text{ A}$.

Figura 38- Amostra com $L=1\text{ cm}$, $D=11,5\text{ cm}$, $V=1000\text{ mm/s}$, $F=6\text{ kHz}$, $v=5\text{ mm/s}$, $I=20\text{ A}$ e $I=18\text{ A}$.

Estes resultados pressupõem que ocorrendo uma maior dissipação de energia, a camada de resina *epoxy* poderia ser destacada com maior eficácia, ou seja, com uma danificação menor do substrato. Assim sendo, realizou-se uma nova amostra (Figura 39) onde foi aumentado o comprimento de varrimento do feixe laser (L) para 2,5 cm. No entanto, o aumento deste comprimento não originou o destacamento da resina, sendo necessário ajustar os outros parâmetros. A velocidade de varrimento do feixe foi aumentada para 1500 mm/s e a velocidade de varrimento da amostra foi diminuída para 1 mm/s para compensar a diminuição da concentração da radiação e para que esta seja mais intensa em toda a superfície. Para tal, foi ainda utilizada uma corrente de 20 A e com mais de que uma passagem do feixe laser.

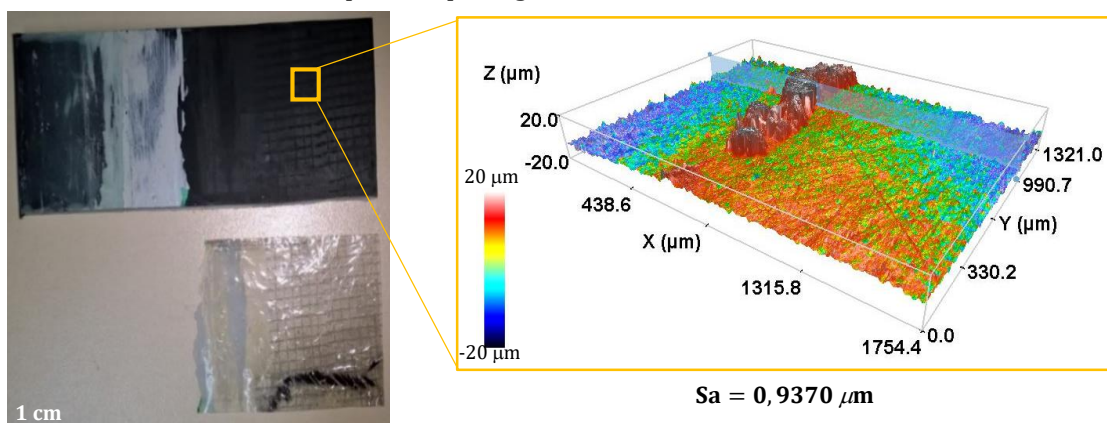


Figura 39- Amostra com $L=2,5\text{ cm}$; $D=11,5\text{ cm}$; $V=1500\text{ mm/s}$; $F=6\text{ kHz}$; $v=1\text{ mm/s}$; $I=20\text{ A}$.

Neste caso, a espessura da resina e da *gitter tape* variam entre 0,95 e 1,2 mm. Com estes parâmetros obteve-se uma superfície mais uniforme e menos danificada. Contudo, persistiu de igual forma a presença de saliências após a remoção da resina, como demonstrado na Figura 39 e no respetivo perfil (Figura 40), onde essas saliências têm uma altura de aproximadamente 27 μm . Para fazer face a este problema, verificou-se que através da aplicação do desmoldante é possível remover estas saliências e obter os resultados da superfície desejada, não sendo necessário aplicar outro método extra, nomeadamente o processo abrasivo (polimento), além da aplicação do desmoldante.

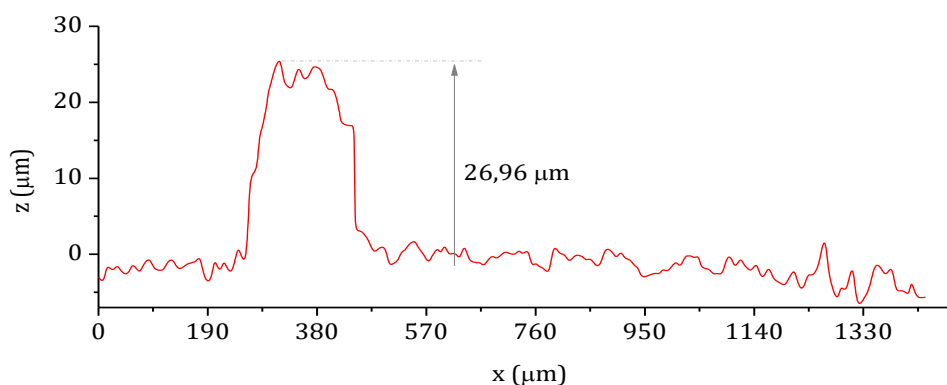


Figura 40 - Perfil da amostra da Figura 39.

De modo a comparar a molhabilidade da superfície nas amostras onde foi removida a resina, foi realizada a medição do ângulo de contacto nas amostras sujeitas a diferentes intensidades de corrente 16, 18 e 20 A. Numa primeira fase, foi medido o ângulo de contacto na superfície onde não ocorreu a passagem da radiação laser (0 A) que serviu como valor de referência. E foi traçada a média dos valores, por forma a encontrar a intensidade de corrente ótima para aplicar no processo (Figura 41).

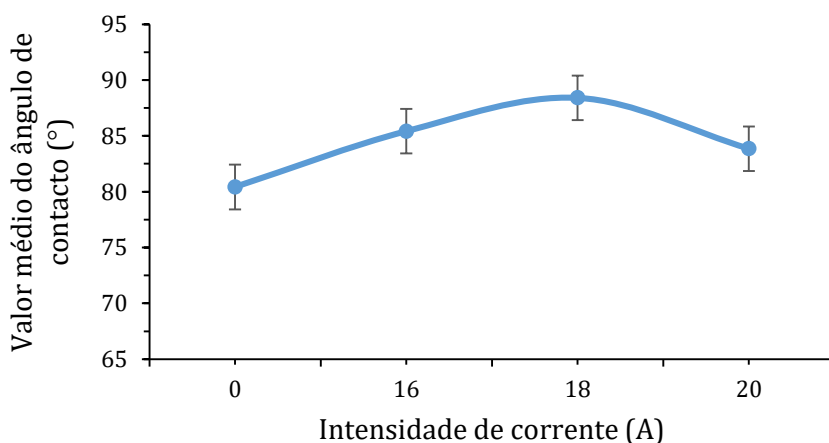


Figura 41-Gráfico do valor médio das medidas dos ângulos de contacto onde ocorreu a passagem do laser (16, 18 e 20 A) e onde não ocorreu a passagem da corrente (0 A).

Os resultados obtidos revelam que para todas as correntes utilizadas se obtém um ângulo de contacto inferior a 90°, sendo então consideradas todas superfícies hidrófilicas. Analisando os diferentes valores do ângulo de contacto verifica-se que a corrente não tem um efeito muito significativo no substrato.

Através destas amostras foi possível confirmar que a espessura e heterogeneidade da camada da resina, é de facto um parâmetro crítico neste tipo de processo, verificando-se que nas zonas mais espessas, esta não é removida com tanta facilidade em comparação com as camadas menos espessas.

Com o objetivo de determinar os parâmetros ótimos do laser para a variações da espessura da resina *epoxy*, o processo de aplicação da resina passou a ser executado na Universidade de Aveiro. A resina *epoxy* foi aplicada sobre o substrato numa área de $4 \times 2 \text{ cm}^2$, com o auxílio de uma espátula, por forma a uniformizar a área o melhor possível. O objetivo era depositar a resina de modo a obter diferentes espessuras (Δz), mas as propriedades da resina não permitiram variar muito esse valor, conseguindo-se apenas espessuras de 1 e 1,25 mm. Na Figura 42 é possível observar dois dos exemplos do substrato após a passagem da radiação do feixe laser e as respetivas áreas após remoção da resina *epoxy*, com diferentes parâmetros de intensidade de corrente laser e de velocidade de varrimento da amostra. Através do perfilómetro foi observada a topografia nas extremidades onde a resina foi removida e na zona central, como indicado na Figura 42.

Analisando as imagens topográficas destas amostras verificou-se que na extremidade, após a remoção da resina, ocorre um aumento inicial de relevo. Ou seja, quando a radiação interage com a extremidade, existe uma dilatação do material, contudo esta temperatura não é suficiente para o remover. Este efeito acontece em todas as amostras realizadas neste estudo. No entanto, este aumento de relevo não é significativo para a aplicação em estudo. É ainda de referir que posteriormente ao aumento de relevo, não ocorre a remoção de gel *coat*, podendo assim ser uma mais valia para a **Ria Blades SA**, pois assim não será necessário repor esta camada para a produção seguinte.

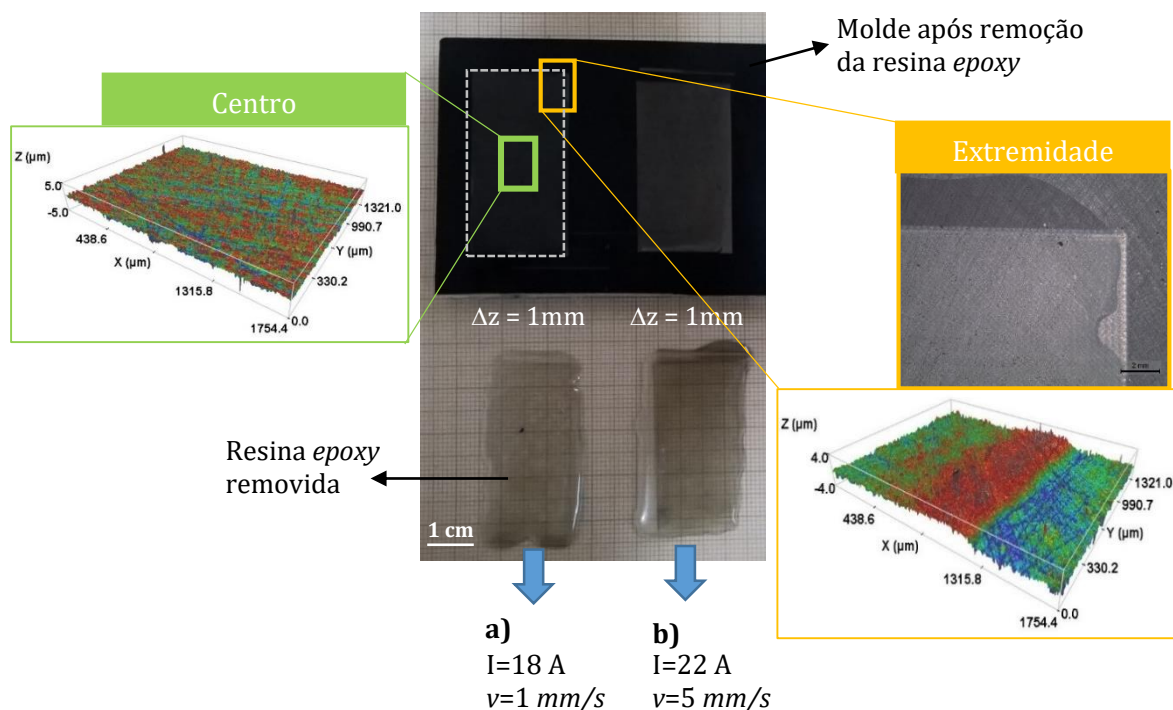


Figura 42-Amostra após a passagem laser com $L=2 \text{ cm}$; $D=11,5 \text{ cm}$, $V=1000 \text{ mm/s}$, $F=6 \text{ kHz}$, a) $I=18 \text{ A}$, $v=1 \text{ mm/s}$; b) $I=22 \text{ A}$, $v=5 \text{ mm/s}$ e fotografias e imagens topográficas da zona da extremidade e centro.

Com as imagens topográficas adquiridas na zona central de cada amostra, foi possível determinar o valor da rugosidade média (S_a), sendo este um ponto importante para compreender se os parâmetros utilizados afetam em demasia a superfície. Para além disso, foi determinada com o auxílio do *ImageJ* [63] a área removida da resina, com o objetivo de correlacionar a quantidade de material removido com os diferentes parâmetros definidos.

Na Tabela 6 estão representadas as condições das amostras referidas anteriormente, bem como as respetivas áreas da resina removidas e a rugosidade da superfície medida na zona central de cada amostra depois da passagem da radiação laser.

Um ponto importante a salientar é a rugosidade na superfície do substrato sem qualquer tipo de tratamento laser, a qual apresenta um valor de $0,34 \mu\text{m}$, sendo os valores após remoção da resina *epoxy* da mesma ordem de grandeza (Tabela 6). Analisando os resultados apresentados, são de destacar os dois primeiros casos (18 A e 1 mm/s na velocidade de varrimento), pois são os que apresentam a menor rugosidade comparativamente ao substrato sem interação laser. Nestes dois casos existe uma pequena diferença na quantidade de resina *epoxy* destacada, devido à espessura da resina que no primeiro caso é de 1 mm e no segundo de $1,25 \text{ mm}$.

Tabela 6- Valores registados durante os ensaios da remoção da resina epoxy para L=2 cm; D=11,5 cm, V=1000 mm/s, F=6 kHz.

Corrente (A)	Velocidade de varrimento (mm/s)	Espessura da resina (mm)	Área Removida (cm ²)	Rugosidade (S_a) (μm)
0	-	-	-	0,34
18	1	1	9,24	0,36
18 (2 pass)		1,25	9,24	0,37
20		1	10,94	0,63
22	5	1	---	---
22			10,45	0,41

Por outro lado, o valor máximo registado é de $0,63 \mu\text{m}$ quando é aplicada uma corrente de 18 A com duas passagens da radiação laser. Neste caso, com a primeira passagem não foi possível remover a resina aplicada, uma vez que esta tem uma área de $10,94 \text{ cm}^2$ e uma espessura de $1,25 \text{ mm}$, podendo-se comprovar desta forma que existe uma forte dependência da quantidade de material. Contudo, convém realçar que os valores da rugosidade apresentados na Tabela 6 são todos da mesma ordem de grandeza do substrato sem interação laser.

Como a espessura da resina pode variar, tornou-se importante perceber como é que o substrato se comportaria com pequenas variações da distância focal, pois a superfície da resina é que determina na distância focal. Com esse objetivo, foram realizados testes no substrato onde apenas se aumentou a distância focal em $0,3 \text{ cm}$ para uma velocidade de varrimento de 1 e 5 mm/s . Na Figura 43 são ilustrados os resultados obtidos para a situação em que a distância focal é de $11,8 \text{ cm}$ e para velocidades de deslocamento da amostra de 5 mm/s .

Neste caso, em vez de ocorrer a remoção da superfície no instante inicial da incidência da radiação laser no substrato como acontece no caso da amostra da Figura 17, existe uma dilatação nessa região. Este efeito acontece em todas as amostras realizadas para estes parâmetros, onde apenas foi alterada a distância focal e a velocidade de deslocamento da amostra. Na imagem microscópica apresentada na Figura 43a, é possível observar a região onde foram realizadas as imagens topográficas (retângulo), sendo de referir que existe uma zona (faixa horizontal) com uma tonalidade diferente. Esta tonalidade ocorre apenas na fase inicial do varrimento, e deve-se ao aumento de revelo, o qual é visível na imagem topográfica. Este efeito poderá ter ocorrido porque nesta situação se iniciou em primeiro lugar o deslocamento da amostra e só posteriormente se ligou a radiação do feixe laser. Nos casos da Figura 31, em vez de ocorrer um aumento de relevo, ocorre uma cavidade, uma vez que nesta situação a radiação laser foi iniciada primeiro, de forma a marcar a zona inicial e só posteriormente foi iniciado o deslocamento da amostra.

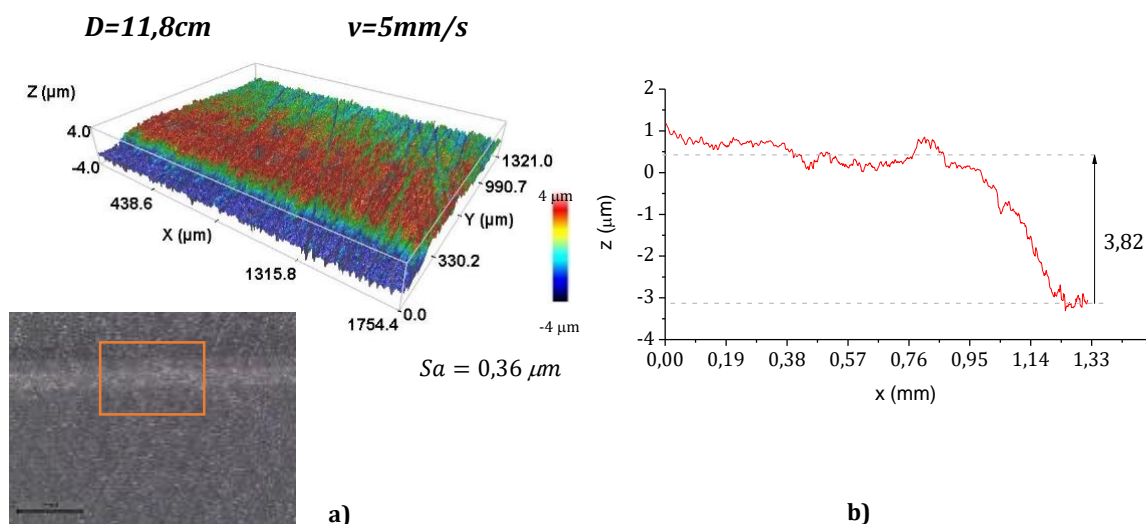


Figura 43- Exemplo das amostras realizadas entre a interação laser com o substrato com $L=2\text{ cm}$; $V=1000\text{ mm/s}$, $F=6\text{ kHz}$; a)- Imagem topográfica e microscópica, b)- perfil da imagem topográfica. .

É de supor que durante os múltiplos pulsos, a temperatura do material aumenta a cada pulso, seguida de um arrefecimento durante o tempo entre pulsos adjacentes. No entanto, o arrefecimento não é completo devido à curta duração entre pulsos e a temperatura inicial dos pulsos subsequentes provoca uma maior temperatura inicial. Assim, o aquecimento através dos pulsos no material está associado a flutuações de temperatura durante cada pulso [70]. Contudo, na fase inicial da interação da radiação, a temperatura ainda não é suficiente para ocorrer a ablação, ocorrendo uma dilatação da superfície, tal como se observa na Figura 43.

Através dos dados obtidos pelo perfilómetro, é possível determinar a altura da dilatação, que neste caso é de aproximadamente $3,82\ \mu\text{m}$ (Figura 43b). Assim sendo, na Figura 44 estão representados todos os dados relativamente à altura do relevo em relação ao substrato, bem como a rugosidade no centro da amostra para as velocidades de varrimento de 1 e 5 mm/s .

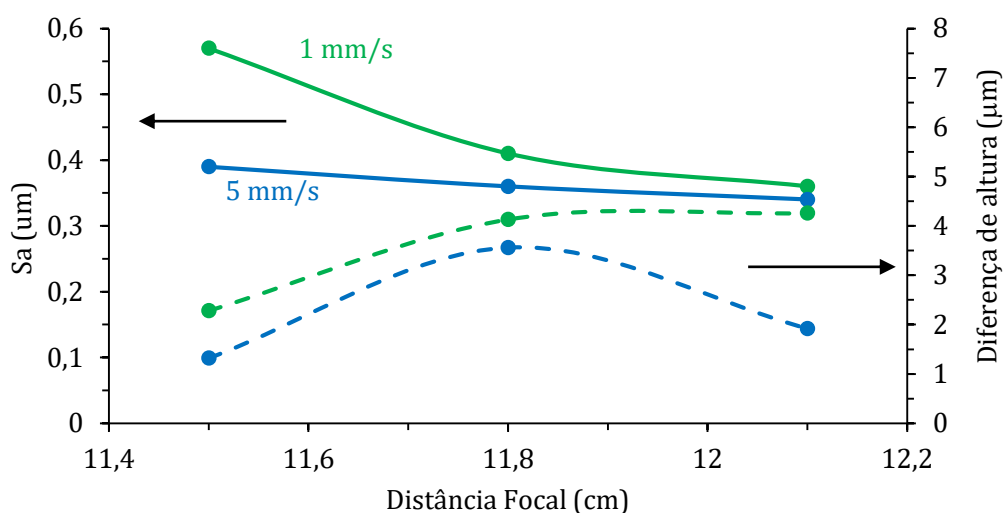


Figura 44-Gráfico da rugosidade e diferença de alturas em função da distância focal para as velocidades de 1 mm/s e 5 mm/s.

Para ambas as velocidades, a rugosidade diminui com o aumento da distância focal, como já referido anteriormente. No entanto, no caso da velocidade de 5 mm/s a rugosidade mantém-se mais constante e próximo do valor de referência ($S_a=0,34 \mu\text{m}$), sendo por isso esta velocidade melhor para ser aplicada. No caso da diferença de alturas, esta estabiliza com o aumento da distância focal para o caso da velocidade da amostra de 1 mm/s, o que não acontece quando a amostra se desloca com 5 mm/s.

Com o intuito de comparar as alterações das ligações químicas no substrato e na resina quando é incidida a radiação laser, em relação aos mesmos materiais antes da incidência da radiação, foi realizada a espectroscopia de Raman. Através desta técnica é possível identificar e quantificar as moléculas e as suas ligações químicas, através dos modos vibracionais das moléculas [71]. Assim, o espectro vibracional de um dado material será significativamente modificado quando existem alterações composicionais e/ou estruturais. A informação dos modos de vibração é muito específica para cada ligação química, e os máximos do espectro são características de determinadas ligações químicas. A intensidade relativa dos picos Raman também é diretamente proporcional à concentração relativa dos componentes numa dada amostra [71].

As análises por espectroscopia de Raman foram realizadas no espectrómetro LabRam Horiba, HR800 UV, sendo a amostra mantida a temperatura ambiente. Os espectros foram medidos com um laser de comprimento de onda de excitação de 442 nm, na região de 150 a 2000 cm^{-1} . As análises foram realizadas no departamento de Física da Universidade de Aveiro.

A espectroscopia de Raman foi realizada na resina epoxy após o seu destacamento do substrato através da incidência da radiação laser. Neste caso, foram obtidos espectros na zona em que a resina estava em contacto com o substrato (Figura 45-vermelho) e na zona onde a resina não estava em contacto com o substrato (Figura 45- azul). Como referência foi realizado o espectro da resina epoxy sem a incidência da radiação laser (Figura 45-preto).

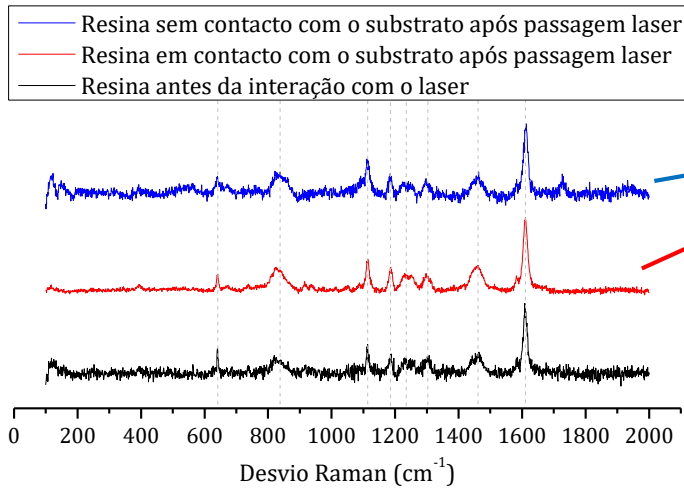


Figura 45- Espectros de Raman da resina em contacto e sem contacto com o substrato.

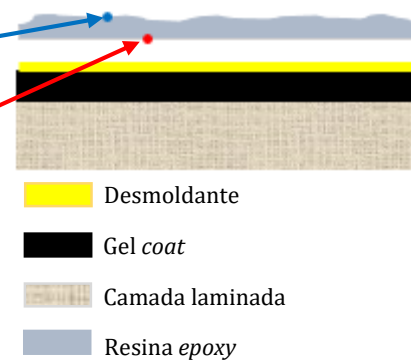


Figura 46- Esquema das várias camadas do molde com deposição da resina.

Dos resultados obtidos observa-se nos três casos, espectros com picos relativamente intensos e bem definidos, não existindo diferenças significativas entre os espectros da resina com e sem interação laser. De salientar, que os picos na gama de 1000 a 1800 cm^{-1} são característicos destas resinas de acordo com a literatura [71]. O pico a 1255 cm^{-1} corresponde ao grupo epóxido, os picos a 1112 cm^{-1} e 1186 cm^{-1} ao estiramento de C-C e 1609 cm^{-1} ao estiramento do anel de Fenil (anel aromático de benzeno, com fórmula química C_6H_5) [71].

A superfície do substrato foi também caracterizada por espectroscopia de Raman, sendo apresentados na Figura 47 os espectros obtidos. Estes foram medidos em duas zonas onde ocorreu a passagem da radiação laser (azul e vermelho da Figura 47) e numa outra zona onde não ocorreu interação da radiação laser (preta) servindo de referência. Neste caso, existem bandas que não são bem definidas, sendo estas características típicas de estruturas de carbono pouco cristalinas.

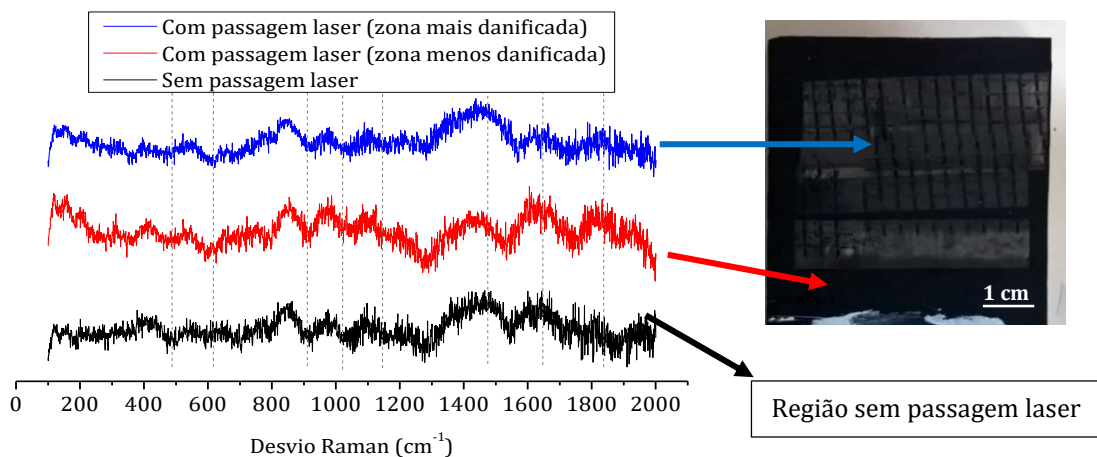


Figura 47- Espectros de Raman de diferentes zonas do substrato.

Através dos resultados obtidos, observa-se que existe uma semelhança entre os espectros, podendo -se afirmar que não existem alterações composicionais e/ou estruturais do substrato.

De forma a compreender o efeito da radiação laser no substrato e na resina, foram realizados espectros de absorção destes dois materiais. A espectrofotometria é um método analítico que se baseia na interação da radiação eletromagnética com a matéria. Neste trabalho foi utilizado um espectrofotômetro de UV-VIS-NIR Shimadzu UV-3100 PC do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica para a aquisição dos espectros de absorvância UV-Vis-NIR, no intervalo de comprimentos de onda entre os 190 e os 1800 *nm*. O sulfato de bário foi utilizado como material de referência. Por volta dos 858 aos 908 *nm* ocorre a transição da lâmpada utilizada como fonte de radiação, o que justifica as transições observadas nesta gama de comprimentos de onda.

Para que haja modificação da superfície devido à interação da radiação laser com o material, é fundamental que o comprimento de onda da radiação incidente esteja na região de forte absorção do material. Na Figura 48 são apresentados os espectros de UV-Vis-NIR realizados na resina *epoxy* de duas amostras (Figura 37 e 38) e no substrato, bem como alguns lasers existentes na gama de comprimento de onda apresentado. De uma forma geral, o substrato absorve mais a radiação em comparação com a resina, sendo que no substrato, entre os 908 e os 1070 *nm* existe uma maior absorção. Contudo, o comprimento de onda de aproximadamente 940 *nm* é onde ocorre o pico de maior absorção, existindo um laser de estado sólido com esse comprimento de onda, no entanto a absorção da resina *epoxy* nesse comprimento de onda diminui.

A resina *epoxy* com 1,45-1,90 *mm* de espessura absorve mais em comparação com uma de menor espessura (0,9-1 *mm*). Tal é esperado acontecer devido ao efeito da espessura da resina nas amostras.

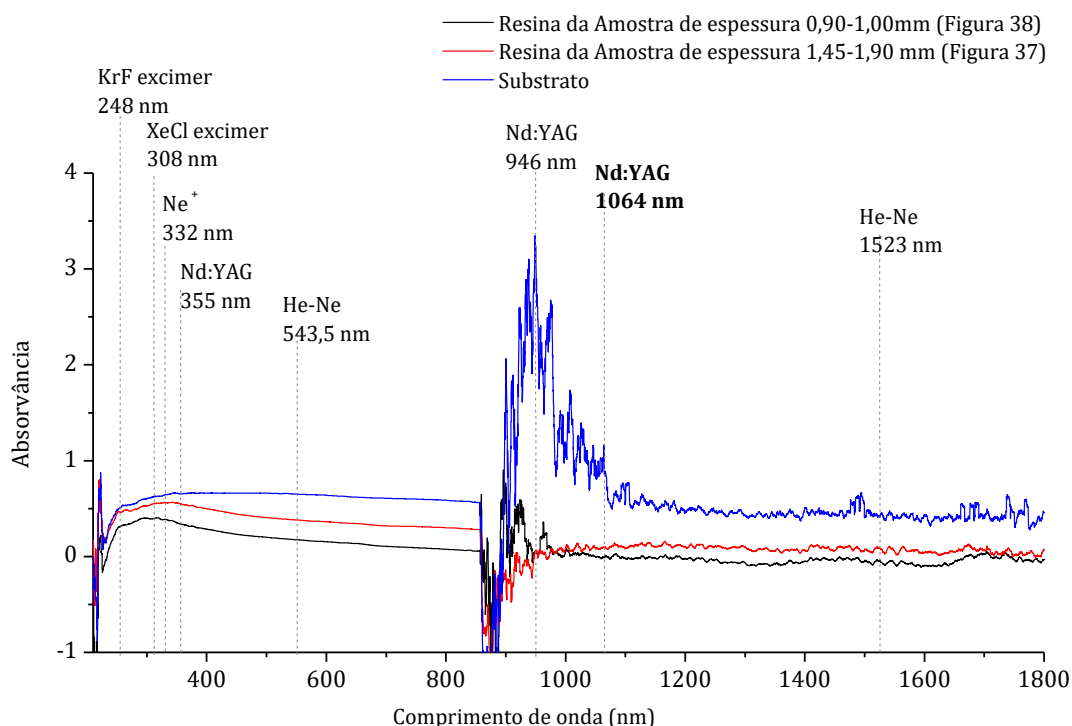


Figura 48- Espectros de UV-Vis-NIR da resina epoxy com espessura 0,90 – 1,00 *mm* de espessura (preto) e com 1,45-1,90 *mm* (vermelho) e do substrato(azul), com a indicação dos lasers disponíveis comercialmente.

Das análises efetuadas é possível concluir que efetivamente o substrato absorve mais nesta região do espectro eletromagnético do que a resina *epoxy*. Este comportamento justifica o facto da interação laser/molde produzir uma maior alteração da superfície do molde quando comparada com a alteração da resina resultante da interação laser/ resina. De facto, é de salientar que a resina *epoxy* não sofre transformação química durante a interação com a radiação laser, o que torna este processo com base na tecnologia laser uma vantagem a nível ambiental, visto que este tipo de resinas é tóxico e a sua decomposição/vaporização produziria a libertação de gás prejudiciais para o meio ambiente [50].

4.3 Otimização e implementação do processo de limpeza a laser

Face aos resultados obtidos, a etapa seguinte consistiu numa otimização do processo de limpeza, com o objetivo de reduzir o tempo do processo e tendo em consideração que um dos fatores de maior relevância para uma empresa são os consumos energéticos. A otimização do processo traduzir-se-á numa redução da componente energética e deste modo poupança e lucro para a empresa, tornando-a mais competitiva. Deste modo, e sabendo que a remoção da resina ocorre através do seu destacamento por efeitos térmicos optou-se por otimizar o processo incidindo o feixe laser apenas nalgumas zonas da resina *epoxy*. Assim, quando a amostra está em movimento a radiação laser incide apenas periodicamente na superfície da resina/molde. Nesta abordagem, a otimização consistiu em determinar a distância máxima entre as zonas a serem irradiadas, reduzindo assim o tempo de limpeza e por conseguinte o consumo de energia. Na Figura 50 é apresentado o esquema deste processo de otimização bem como as amostras onde foi realizado o estudo do mesmo. Inicialmente a radiação laser foi incidida na amostra com espaçamentos de 1 cm, no entanto com esta distância não foi possível remover a resina *epoxy*, tendo esta sido removida quando o espaçamento foi diminuído para 0,5 cm. Nestas condições, foi possível destacar a resina *epoxy* do substrato aplicando uma pequena força na zona lateral da resina.

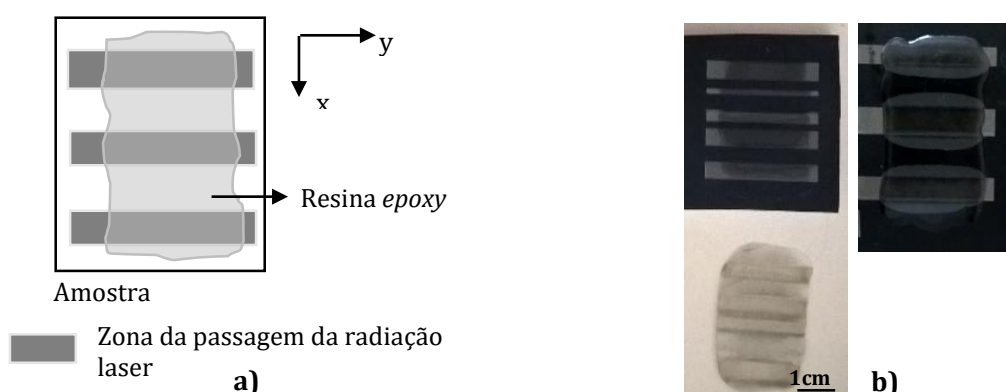


Figura 49- a) Esquema do processo de otimização da limpeza a laser e b) fotografias dos testes realizados.

Com o avanço tecnológico e em constante mudança, as empresas necessitam de aumentar a sua produtividade para ganhar vantagem à concorrência, como anteriormente já foi referido. Cada vez mais, o mercado exige que as empresas sejam flexíveis e que apresentem produtos cada vez com maior qualidade e para isso, é necessário abordar novos processos de produção mais inovadores, eficazes e preferencialmente de custo inferior. Na produção de qualquer peça, o

produto final é o resultado de todas as etapas de um processo produtivo e a sua qualidade depende de cada etapa. No desenvolvimento das pás eólicas, a etapa inicial é uma das mais importantes, pois define a qualidade de acabamento. Com base neste trabalho, a tecnologia laser para a limpeza é um processo inovador e eficaz. No entanto, é necessário combinar tecnologias de forma a que o produto final seja vantajoso para a **Ria Blades SA**. Assim sendo, a implementação do processo de limpeza com tecnologia laser numa linha de produção requer um sistema robotizado (Figura 50) que controle o movimento de todo o sistema laser e cabeça galvanométrica ao longo do molde, sendo necessário programar o sistema robotizado por forma a automatizá-lo eficazmente. É ainda de salientar que alguns moldes não têm uma geometria plana, logo será necessário implementar sensores ao sistema para ajustar a distância focal e outros parâmetros relacionados com as dimensões dos diferentes moldes existentes na **Ria Blades SA**.



Figura 50-Sistema robotizado. Adaptado de [72].

Face ao exposto, a implementação do método de limpeza apresentado irá beneficiar a **Ria Blades SA** na produção das pás eólicas, de acordo com os pontos identificados na Figura 51.

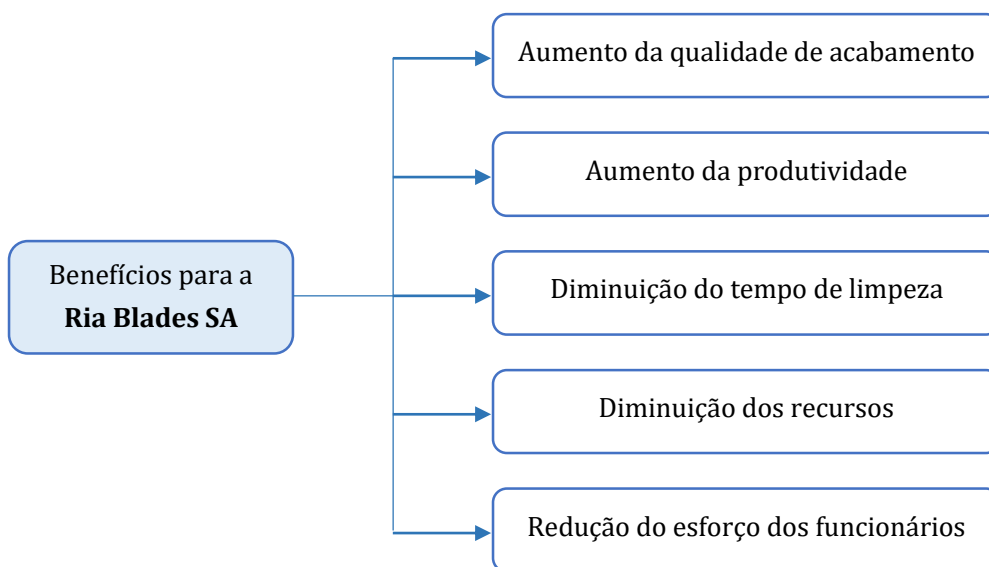


Figura 51-Esquema dos benefícios do processo de limpeza a laser.

Contudo, não obstante o investimento inicial ter de ser elevado devido aos custos associados à implementação desta tecnologia, nomeadamente o custo do laser e do sistema robotizado, a longo prazo a empresa terá o retorno do investimento efetuado devido aos benefícios supracitados que este sistema apresenta.

5 Conclusões e trabalhos futuros

O principal objetivo desta dissertação foi estudar o efeito da tecnologia laser na limpeza e remoção de resíduos da superfície dos moldes, constituídos por um material polimérico, utilizados para a produção de pás eólicas pela empresa **Ria Blades SA**. O método aqui proposto pretende ser uma alternativa ao método convencional usado pela empresa, na qual recorre ao polimento manual dos moldes. Este método além de muito agressivo para a superfície dos moldes, comprometendo a sua reutilização, é também muito moroso envolvendo muita mão de obra.

O desenvolvimento desta tecnologia completamente nova neste tipo de aplicação obrigou a que no presente trabalho tivessem de ser explorados vários parâmetros na interação da radiação laser com o substrato (molde), nomeadamente o efeito da geometria de varrimento, da intensidade de corrente, da distância focal e do número de passagens da radiação laser.

A caracterização das amostras foi realizada recorrendo a um vasto conjunto de técnicas experimentais avançadas, nomeadamente à perfilometria ótica, microscopia de varrimento, espectroscopia de dispersão eletrónica, espectroscopia de Raman, ângulo de contacto e absorção.

O estudo foi dividido em duas partes, uma primeira dedicada ao efeito da interação do feixe laser com a superfície do molde e outra à remoção dos resíduos deixados no molde após o processo de produção das pás eólicas. Nos ensaios realizados diretamente no molde com uma distância focal de 10 *cm*, mesmo com a intensidade de corrente mínima (16 A), verificou-se que a ação do laser danificava em demasia a superfície, sendo a rugosidade da superfície demasiado elevada. No entanto, através da mediação do ângulo de contacto, verificou-se que estas superfícies apresentavam ainda uma superfície hidrofílica, tal como a superfície sem incidência de radiação laser.

Relativamente aos ensaios realizados com a variação da distância focal, foi possível concluir que a distância de 11,5 *cm* é a que melhor se adequa para este processo tendo em consideração a lente da cabeça galvanométrica utilizada, para um comprimento de varrimento do feixe laser de 1 *cm*, intensidade de corrente de 16 A, velocidade de varrimento do feixe de 1000 *mm/s*, frequência de 6 kHz e uma velocidade de deslocamento da amostra de 5 *mm/s*. Através do EDS, concluiu-se que não existe diferença na composição química elementar do substrato antes e após a incidência de radiação laser, significando que a interação da radiação laser não promoveu alterações da composição do substrato.

No caso da aplicação da tecnologia laser para remover os resíduos do substrato, verificou-se que a corrente mínima (16 A) não é suficiente para os remover, pelo que foi necessário aumentar a intensidade de corrente aplicada até aos 22 A para promover o destacamento da resina do substrato. Além disso, verificou-se que a espessura e a heterogeneidade da camada de resina são um ponto crítico para a sua remoção obrigando a um ajuste dos parâmetros conforme a sua espessura.

Após a remoção da resina *epoxy* através da incidência da radiação laser, verificou-se que a rugosidade média da superfície é da mesma ordem de grandeza da rugosidade da superfície sem passagem da radiação laser, sendo um ponto importante para a aplicação do desmoldante na fase posterior. Além disso, através da espectroscopia de Raman conclui-se que não existe diferença na estrutura da resina *epoxy* entre a zona com e sem contacto com o substrato após a incidência da

radiação laser. Esta mesma técnica permitiu ainda averiguar que também não existe diferença entre o substrato antes e após a interação com a radiação laser.

É de salientar que a resina se destaca do molde sem qualquer alteração/ decomposição. O aquecimento induzido pela incidência do feixe laser provoca tensões térmicas na interface entre os dois materiais, as quais são suficientes para promover o destacamento da resina *epoxy* do substrato. É ainda de referir que este comportamento é muito favorável uma vez que não há formação de gases resultantes da composição da resina o que é benéfico para os funcionários e de um modo geral para o meio ambiente. Face a este resultado, faz-se ainda um estudo de otimização do processo, o qual revelou que é possível remover por completo a camada de resina, sem alterar o substrato, fazendo incidir o feixe laser apenas nalgumas zonas da resina.

Tendo em conta todas as considerações anteriores, é possível concluir que a limpeza com laser, em particular de *Nd:YAG* é viável, uma vez que permite retirar as camadas de resina *epoxy* com diferentes espessuras, com uma qualidade muito melhor que o processo de convencional utilizado pela **Ria Blades SA**, e conseqüentemente melhorará a qualidade do acabamento da peça de produção. Além disso, o processo é muito mais rápido e envolve muito menos mão de obra.

Dadas as potencialidades demonstradas da tecnologia laser para a limpeza da superfície e tendo em consideração o presente estudo do processo e tendo em vista a sua aplicação, será importante estudar:

- Os restantes materiais utilizados pela empresa, nomeadamente a *Gitter tape*, dupla face, *Panzer tape*, dupla face de fibra de vidro, o poliuretano e cola *pliogrip*;
- A limpeza a laser com velocidade de deslocamento da amostra mais elevadas, de forma a reduzir o tempo de limpeza;
- A limpeza a laser em zonas com curvaturas acentuadas, visto que os resíduos depositados nos moldes são em grande parte nas extremidades (abas);
- O efeito da superfície para um laser de modo contínuo e com um comprimento de onda mais adequado (*Nd:YAG* de 946 nm). Conforme se viu nos ensaios de absorção.

6 Referências

- [1] F. C. Campbell, *Manufacturing Processes For Advanced Composites*, vol. 1. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 2004.
- [2] "Acciona SA Wind Farms." [Online]. Available: <http://www.gettyimages.pt/detail/fotografia-de-not%C3%ADcias/employees-work-on-the-manufacture-of-wind-fotografia-de-not%C3%ADcias/481091849>. [Accessed: 29-Jun-2016].
- [3] Y. F. Lu, M. Takai, S. Komuro, T. Shiokawa, and Y. Aoyagi, "Surface cleaning of metals by pulsed-laser irradiation in air," *Appl. Phys. A Solids Surfaces*, vol. 59, pp. 281–288, 1994.
- [4] J. Padma Nilaya, M. B. Sai Prasad, and D. J. Biswas, "Observation of pitting due to field enhanced surface absorption during laser assisted cleaning of translucent particulates off metal surfaces," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 263, pp. 25–28, 2012.
- [5] M. Shamsujjoha, S. R. Agnew, M. A. Melia, J. R. Brooks, T. J. Tyler, and J. M. Fitz-Gerald, "Effects of laser ablation coating removal (LACR) on a steel substrate: Part 1: Surface profile, microstructure, hardness, and adhesion," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 281, pp. 193–205, Nov. 2015.
- [6] N. B. Dahotre and S. P. Harimkar, *Laser fabrication and machining of materials*. 2008.
- [7] W. Koechner, *Solid-State Laser Engineering*, Sixth Revi. New York: Springer Science + Business Media, Inc, 2006.
- [8] M. Weber, "Spectrum of Industrial and Scientific Lasers," 2011. [Online]. Available: <https://lenoxlaser.com/blog/spectrum-of-industrial-and-scientific-lasers/>. [Accessed: 20-Jul-2016].
- [9] T. Rivas, A. J. Lopez, A. Ramil, S. Pozo, M. P. Fiorucci, M. E. L. de Silanes, A. García, J. R. V. de Aldana, C. Romero, and P. Moreno, "Comparative study of ornamental granite cleaning using femtosecond and nanosecond pulsed lasers," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 278, pp. 226–233, 2013.
- [10] Z. Wang, Y.-B. Li, F. Bai, C.-W. Wang, and Q.-Z. Zhao, "Angle-dependent lubricated tribological properties of stainless steel by femtosecond laser surface texturing," *Opt. Laser Technol.*, vol. 81, pp. 60–66, 2016.
- [11] A. G. Rashid, *Laser- Surface Interactions*. Springer, 2014.
- [12] "How LASER Beam Welding Works." [Online]. Available: http://www.mapeng.net/news/mechanical_English_article/2013/11/mapeng_131112122119890.html. [Accessed: 10-Oct-2016].
- [13] W. M. Steen, *Laser material processing*. Springer- Verlag London, 1998.
- [14] D. Höche, J. Kaspar, and P. Schaaf, *Laser Surface Engineering*. Elsevier, 2015.
- [15] S. Martínez, A. Lamikiz, E. Ukar, A. Calleja, J. A. Arrizubieta, and L. N. Lopez de Lacalle, "Analysis of the regimes in the scanner-based laser hardening process," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 90, pp. 72–80, 2017.
- [16] X. P. Li, M. P. Roberts, S. O’Keeffe, and T. B. Sercombe, "Selective laser melting of Zr-based bulk metallic glasses: Processing, microstructure and mechanical properties," *Mater. Des.*, vol. 112, pp. 217–226, 2016.
- [17] S. Valkov, P. Petrov, R. Lazarova, R. Bezdushnyi, and D. Dechev, "Formation and characterization of Al-Ti-Nb alloys by electron-beam surface alloying," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 389, pp. 768–774, 2016.
- [18] C. Tan, H. Zhu, T. Kuang, J. Shi, H. Liu, and Z. Liu, "Laser cladding Al-based amorphous-nanocrystalline composite coatings on AZ80 magnesium alloy under water cooling condition," *J. Alloys Compd.*, vol. 690, pp. 108–115, 2017.
- [19] A. Lamraoui, S. Costil, C. Langlade, and C. Coddet, "Laser surface texturing (LST) treatment before thermal spraying: A new process to improve the substrate-coating adherence," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, pp. S164–S167, 2010.
- [20] Y. Fu, J. Li, Y. Liu, L. Liu, H. Zhao, and Y. Pan, "Influence of surface roughness on laser-induced damage of Nd:YAG transparent ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 10, pp. 12535–12542, 2015.
- [21] C. Chi, H. Katsui, R. Tu, and T. Goto, "Preparation of Li-Al-O films by laser chemical vapor deposition," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 143, no. 3, pp. 1338–1343, 2014.
- [22] Z. Weng, Y. Zhou, W. Lin, T. Senthil, and L. Wu, "Structure-property relationship of nano enhanced stereolithography resin for desktop SLA 3D printer," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 88, pp. 234–242, 2016.
- [23] C. Velotti, A. Astarita, C. Leone, S. Genna, F. M. C. Minutolo, and A. Squillace, "Laser Marking of Titanium Coating for Aerospace Applications," *Procedia CIRP*, vol. 41, pp. 975–980, 2016.

- [24] M. Paczkowska, "The evaluation of the influence of laser treatment parameters on the type of thermal effects in the surface layer microstructure of gray irons," *Opt. Laser Technol.*, vol. 76, pp. 143–148, 2016.
- [25] M. S. Brown and C. B. Arnold, "Laser Precision Microfabrication," *Springer Ser. Mater. Sci.*, vol. 135, no. 0933–033X, pp. 91–120, 2010.
- [26] K. S. Johansson, *20 Surface Modification of Plastics Modification of Plastics* :, Second Edi. Elsevier Inc.
- [27] T. Laumer, T. Stichel, K. Nagulin, and M. Schmidt, "Optical analysis of polymer powder materials for Selective Laser Sintering," *Polym. Test.*, vol. 56, pp. 207–213, 2016.
- [28] K. . Mittal, *Laser Surface Modification and Adhesion*. Germany: Scrivener, 2015.
- [29] N. Basile, M. Gonon, F. Petit, and F. Cambier, "Processing of a glass ceramic surface by selective focused beam laser treatment," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 1, pp. 1720–1727, 2016.
- [30] A. Kumar, V. R. Sonar, D. K. Das, R. B. Bhatt, P. G. Behere, M. Afzal, A. Kumar, J. P. Nilaya, and D. J. Biswas, "Laser cleaning of tungsten ribbon," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 308, pp. 216–220, 2014.
- [31] A. C. Tam, H. K. Park, and C. P. Grigoropoulos, "Laser cleaning of surface contaminants," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 127–129, pp. 721–725, May 1998.
- [32] M. Sundar, D. Whitehead, P. T. Mativenga, L. Li, and K. E. Cooke, "Excimer laser decoating of chromium titanium aluminium nitride to facilitate re-use of cutting tools," *Opt. Laser Technol.*, vol. 41, no. 8, pp. 938–944, Nov. 2009.
- [33] M. J. . Schmidt, L. Li, and J. . Spencer, "An investigation into the feasibility and characteristics of using a 2.5 kW high power diode laser for paint stripping," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 138, no. 1–3, pp. 109–115, Jul. 2003.
- [34] M. Sundar, D. Whitehead, P. T. Mativenga, L. Li, and K. E. Cooke, "Excimer laser decoating of chromium titanium aluminium nitride to facilitate re-use of cutting tools," *Opt. Laser Technol.*, vol. 41, no. 8, pp. 938–944, Nov. 2009.
- [35] A. Kurella and N. B. Dahotre, "Review paper: surface modification for bioimplants: the role of laser surface engineering," *J. Biomater. Appl.*, vol. 20, no. 1, pp. 5–50, Jul. 2005.
- [36] J. Mouhyi, L. Sennerby, and J. Van Reck, "The soft tissue response to contaminated and cleaned titanium surfaces using CO2 laser, citric acid and hydrogen peroxide: An experimental study in the rat abdominal wall," *Clin. Oral Implants Res.*, vol. 11, no. 2, pp. 93–98, 2000.
- [37] G. Buccolieri, V. Nassisi, A. Buccolieri, F. Vona, and A. Castellano, "Laser cleaning of a bronze bell," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 272, pp. 55–58, May 2013.
- [38] T. Ersoy, T. Tunay, M. Uğuryol, G. Mavili, and S. Akturk, "Femtosecond laser cleaning of historical paper with sizing," *J. Cult. Herit.*, vol. 15, no. 3, pp. 258–265, 2014.
- [39] S. Georgiou, V. Zafirooulos, D. Anglos, C. Balas, V. Tornari, and C. Fotakis, "Excimer laser restoration of painted artworks: procedures, mechanisms and effects," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 127–129, pp. 738–745, May 1998.
- [40] Y. Koh and I. Sárady, "Cleaning of corroded iron artefacts using pulsed TEA CO2- and Nd:YAG-lasers," *J. Cult. Herit.*, vol. 4, pp. 129–133, Jan. 2003.
- [41] C. Pelosi, L. Calienno, D. Fodaro, E. Borrelli, A. R. Rubino, L. Sforzini, and A. Lo Monaco, "An integrated approach to the conservation of a wooden sculpture representing Saint Joseph by the workshop of Ignaz Günther (1727–1775): Analysis, laser cleaning and 3D documentation," *J. Cult. Herit.*, vol. 17, pp. 114–122, Aug. 2015.
- [42] J. IBARRA, E. RODRÍGUEZ, O. JIMÉNEZ, G. GÓMEZ-ROSAS, M. FLORES, J. VERDUZCO, and J. CHÁVEZ, "Effect of laser shock processing on erosive resistance of 6061-T6 aluminum," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 26, no. 6, pp. 1522–1530, 2016.
- [43] H. Lee, N. Cho, and J. Lee, "Study on surface properties of gilt-bronze artifacts, after Nd:YAG laser cleaning," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 284, pp. 235–241, Nov. 2013.
- [44] M. P. Mateo, T. Ctvrtnickova, E. Fernandez, J. A. Ramos, A. Yáñez, and G. Nicolas, "Laser cleaning of varnishes and contaminants on brass," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 10, pp. 5579–5583, Mar. 2009.
- [45] T. Palomar, M. Oujja, I. Llorente, B. Ramírez Barat, M. V. Cañamares, E. Cano, and M. Castillejo, "Evaluation of laser cleaning for the restoration of tarnished silver artifacts," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 387, pp. 118–127, 2016.
- [46] J.-M. Lee, J.-E. Yu, and Y.-S. Koh, "Experimental study on the effect of wavelength in the laser cleaning of silver threads," *J. Cult. Herit.*, vol. 4, pp. 157–161, 2003.
- [47] Y. C. Guan, G. K. L. Ng, H. Y. Zheng, M. H. Hong, X. Hong, and Z. Zhang, "Laser surface cleaning of carbonaceous deposits on diesel engine piston," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 270, pp. 526–530, Apr. 2013.

- [48] D. Ahn, D. Jang, T. Park, and D. Kim, "Laser removal of lubricating oils from metal surfaces," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 18, pp. 3751–3757, May 2012.
- [49] P. Psyllaki and R. Oltra, "Preliminary study on the laser cleaning of stainless steels after high temperature oxidation," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 282, no. 1–2, pp. 145–152, Apr. 2000.
- [50] MOMENTIVE, "Resin MGS LR135 - Ficha técnica." Germany, 2011.
- [51] E. Duemichen, M. Javdanitehran, M. Erdmann, V. Trappe, H. Sturm, U. Braun, and G. Ziegmann, "Analyzing the network formation and curing kinetics of epoxy resins by in situ near-infrared measurements with variable heating rates," *Thermochim. Acta*, vol. 616, pp. 49–60, 2015.
- [52] F. Ferdosian, Z. Yuan, M. Anderson, and C. C. Xu, "Thermal Performance and Thermal Decomposition Kinetics of Lignin-Based Epoxy Resins," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 119, pp. 124–132, 2016.
- [53] F. Mustata, N. Tudorachi, and I. Bicu, "The kinetic study and thermal characterization of epoxy resins crosslinked with amino carboxylic acids," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 112, pp. 180–191, 2015.
- [54] S. V. Levchik and E. D. Weil, "Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins - A review of the recent literature," *Polym. Int.*, vol. 53, no. 12, pp. 1901–1929, 2004.
- [55] L. Merad, M. Cochez, S. Margueron, F. Jauchem, M. Ferriol, B. Benyoucef, and P. Bourson, "In-situ monitoring of the curing of epoxy resins by Raman spectroscopy," *Polym. Test.*, vol. 28, no. 1, pp. 42–45, 2009.
- [56] F. Jin, X. Li, and S. Park, "Journal of Industrial and Engineering Chemistry Synthesis and application of epoxy resins : A review," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 29, pp. 1–11, 2015.
- [57] FREKOTE, "Mold Release 55 NC." p. 10, 2010.
- [58] "Optical Perfilometry," *Materials Research Institute*. [Online]. Available: <https://www.mri.psu.edu/materials-characterization-lab/characterization-techniques/optical-profilometry>.
- [59] D. Przystacki, R. Majchrowski, and L. Marciniak-Podsadna, "Experimental research of surface roughness and surface texture after laser cladding," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 388, pp. 420–423, 2016.
- [60] "S neox - Non-contact 3D Surface Profiler." [Online]. Available: <http://www.sensofar.com/metrology/sneox/>. [Accessed: 15-Sep-2016].
- [61] C. M. . Vicente, P. S. André, and R. A. S. Ferreira, "Simple measurement of surface free energy using a web cam," *Rev. Bras. Ensino Física*, vol. 34, no. 3, pp. 1–5, Sep. 2012.
- [62] J. Chinnam, D. Das, R. Vajjha, and J. Satti, "Measurements of the contact angle of nanofluids and development of a new correlation," *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 62, pp. 1–12, 2015.
- [63] "ImajeJ." [Online]. Available: <http://imagej.net/Welcome>. [Accessed: 20-May-2016].
- [64] L. C. Tshabalala and S. Pityana, "Surface texturing of Si3N4–SiC ceramic tool components by pulsed laser machining," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 289, pp. 52–60, 2016.
- [65] V. D. Ta, A. Dunn, T. J. Wasley, J. Li, R. W. Kay, J. Stringer, P. J. Smith, E. Esenturk, C. Connaughton, and J. D. Shephard, "Laser textured surface gradients," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 371, pp. 583–589, 2016.
- [66] J. Qi, K. L. Wang, and Y. M. Zhu, "A study on the laser marking process of stainless steel," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 139, no. 1, pp. 273–276, 2003.
- [67] E. Cicală, A. Soveja, P. Sallamand, D. Grevey, and J. M. Jouvard, "The application of the random balance method in laser machining of metals," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 196, no. 1, pp. 393–401, 2008.
- [68] "Gwyddion." [Online]. Available: <http://gwyddion.net/>.
- [69] N. G. Semaltianos, W. Perrie, P. French, M. Sharp, G. Dearden, and K. G. Watkins, "Femtosecond laser surface texturing of a nickel-based superalloy," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 5, pp. 2796–2802, 2008.
- [70] G. Chen, Y. Wang, J. Zhang, and J. Bi, "An analytical solution for two-dimensional modeling of repetitive long pulse laser heating material," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 104, pp. 503–509, 2017.
- [71] R. Hardis, J. L. P. Jessop, F. E. Peters, and M. R. Kessler, "Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy, and DEA," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 49, pp. 100–108, 2013.
- [72] "Robotic Welding Series: Perfectly weld imperfect parts with adaptive welding." [Online]. Available: <https://www.krobotics.com/blog/robotic-welding-series-perfectly-weld-imperfect-parts-with-adaptive-welding/>.
- [73] B. K. Cheng, B. Naccarato, K. J. Kim, and A. Kumar, "Theoretical consideration of contact angle hysteresis using surface-energy-minimization methods," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 102, pp. 154–161, 2016.