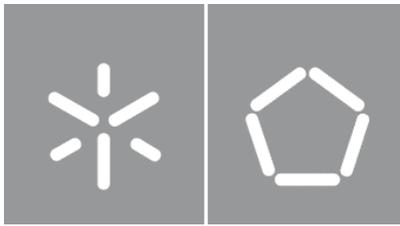


Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Juliana Filipa Pereira de Almeida

**Processo de moldação por injeção para a
produção de componentes tridimensionais com
eletrónica integrada**

setembro 2022



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Juliana Filipa Pereira de Almeida

**Processo de moldação por injeção para a
produção de componentes tridimensionais com
eletrónica integrada**

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação do

Doutora Sílvia Manuela Ferreira da Cruz

Professor Doutor Júlio César Machado Viana

setembro 2022

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

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

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

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



**Atribuição
CC BY**

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

Agradecimentos

No âmbito desta dissertação de mestrado, gostaria de agradecer a todas as pessoas e entidades envolvidas por todo o apoio e ajuda prestada ao longo deste percurso.

Assim, gostaria de começar por agradecer aos meus orientadores, Professor Doutor Júlio Viana e Doutora Sílvia Cruz, pela oportunidade de realização desta dissertação, pela orientação e disponibilidade prestadas, pelos conselhos deixados e pelo acompanhamento incondicional.

Aos técnicos do Departamento de engenharia de polímeros, em especial ao Engenheiro Maurício Malheiro, pelo auxílio e disponibilidade nas atividades realizadas.

Aos técnicos do PIEP, que foram incansáveis.

Aos meus amigos, que fizeram com que esta etapa fosse inesquecível. Obrigado pelos momentos bons e principalmente pelo apoio nos momentos menos bons.

Por fim, queria agradecer aos meus pais por todo o amor, por toda a paciência e sobretudo por todos os esforços que sempre fizeram para me proporcionar o melhor. Ao meu namorado, por acreditar nas minhas capacidades e no meu sucesso, muitas vezes ainda mais que eu própria, e estar sempre lá nos bons e maus momentos.

A todos vocês, o meu sincero obrigado!

Declaração de Integridade

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

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

Resumo

A tecnologia *3 Dimensional Molded Interconnected Device* (3D MID), combina peças de plástico moldadas por injeção com padrões de circuitos condutores, capazes de integrar funções mecânicas e elétricas num único dispositivo.

Esta tecnologia oferece a melhor combinação de liberdade de design geométrico e oportunidade de miniaturização, associada a redução de peso do produto. Como resultado, é considerada cada vez mais importante para aplicações especialmente na indústria automóvel, tecnologia médica, tecnologia da informação (TI), e telecomunicações.

A cadeia de processo para o fabrico de um MID é composta por três etapas: numa primeira, a peça é produzida por moldação por injeção, depois procede-se à ativação da superfície do circuito por meio da incidência de energia laser e, por fim, faz-se a metalização do circuito através da imersão do componente num conjunto de banhos químicos. De forma a garantir a funcionalidade elétrica dos componentes, através da ativação adequada da superfície e de uma correta metalização é, também, essencial garantir a uniforme concentração e dispersão das partículas metálicas na superfície, na sua fase de produção, bem como garantir o rigor dimensional e uma superfície do componente adequada.

Este trabalho descreve um estudo efetuado no sentido de apurar a influência das condições do processamento na qualidade da metalização. Com base numa caracterização morfológica das amostras e medição da rugosidade, antes e depois da metalização, foram avaliados os efeitos da variação dos parâmetros de injeção, nomeadamente a temperatura do fundido, a temperatura do molde e a velocidade de injeção na distribuição das cargas que compõe a matriz polimérica.

Adicionalmente o estudo foi complementado com o estudo de simulações no Moldex3D.

Palavras-Chave: Condições do processo de injeção, Dispersão de cargas, Tecnologia LDS, 3D-MID, Rugosidade

Abstract

The 3 Dimensional Molded Interconnected Device (3D MID) technology combines injection molded plastic parts with conductive circuit patterns, capable of integrating mechanical and electrical functions in a single device.

This technology offers the best combination of geometric design freedom and opportunity for miniaturization, coupled with reduced product weight. As a result, it is considered increasingly important for applications especially in the automotive industry, medical technology, information technology (IT), and telecommunications.

The process chain for the manufacture of an MID consists of three steps: first, the part is produced by injection molding, then the surface of the circuit is activated by laser energy, and finally the circuit is metallized by immersing the component in a set of chemical baths. In order to ensure the electrical functionality of the components, through adequate surface activation and correct metallization, it is also essential to ensure the uniform concentration and dispersion of the metallic particles on the surface, in its production phase, as well as to ensure dimensional accuracy and an adequate component surface.

This paper describes a study carried out to determine the influence of processing conditions on metallization quality. Based on a morphological characterization of the samples and roughness measurement, before and after metallization, the effects of varying the injection parameters, namely casting temperature, mold temperature and injection speed on the distribution of the fillers that compose the polymeric matrix were evaluated.

Additionally, the study was complemented with simulations in Moldex3D.

Keywords: Injection process conditions, Dispersion of charges, LDS technology, 3D-MID, Roughness

Índice

Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de abreviaturas e siglas	viii
Índice de figuras	ix
Índice de tabelas	xi
Capítulo 1. Introdução	1
1.2. Enquadramento e Motivação	2
1.3. Objetivos.....	2
1.4. Estrutura da dissertação.....	3
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica	4
2.1. <i>Molded Interconnect Devices</i>	4
2.1.1. Processos de produção	5
2.1.2. Aplicações.....	7
2.2. <i>Laser Direct Structuring, LDS</i>	9
2.2.1. Moldação por injeção	9
2.2.2. Estruturação a laser	10
2.2.3. Metalização	10
2.3. Estado-da-arte	12
2.3.1. Estruturação a laser e Metalização.....	12
2.3.2. Testes de força de adesão	13
2.3.3. Novos Materiais.....	14
2.3.4. Distribuição de cargas	15
Capítulo 3. Metodologias	17
3.1. Desenho de experiências.....	17
3.1.1. Método Taguchi.....	17

3.2.	Moldex 3D	19
Capítulo 4. Materiais e Métodos		20
4.1.	Características da peça	20
4.1.1.	Polímero	20
4.1.2.	Geometria da peça	21
4.2.	Otimização do processo	22
4.2.1.	Variáveis a estudar	22
4.2.2.	DOE	22
4.3.	Equipamento de processamento.....	23
4.4.	Procedimento de avaliação do peso e da contração	24
4.4.1.	Contração	24
4.5.	Simulações do processo	25
4.5.1.	DOE	26
4.6.	Estruturação a Laser	28
4.7.	Caracterização Morfológica.....	29
4.7.1.	Microscopia Ótica, OM.....	29
4.7.2.	Microscopia Eletrónica de Varrimento, SEM	29
4.8.	Metalização.....	30
4.9.	Medição da Rugosidade	31
4.10.	Resistência elétrica.....	32
Capítulo 5. Resultados e Discussão		33
5.1.	Moldação por injeção	33
5.1.1.	Variação do Peso.....	34
5.1.2.	Contração	35
5.1.2.1.	Contração na direção do fluxo.....	35
5.1.2.2.	Contração na direção transversal ao fluxo	35

5.1.2.3.	Contração na espessura da peça	36
5.2.	Análise microestrutural.....	37
5.2.1.	Microscopia ótica, MO	37
5.2.2.	Microscopia eletrônica de varrimento, SEM.....	38
5.3.	Simulações	46
5.3.1.	Contração	47
5.3.2.	Concentração de cargas	49
5.4.	Metalização.....	51
5.5.	Mediação da rugosidade.....	52
5.6.	Resistência elétrica.....	53
Capítulo 6.	Conclusão e Trabalhos futuros	54
	Conclusão	54
	Sugestões para Trabalhos Futuros	54
	Referências Bibliográficas	55
	Anexos	60
	Anexo I - Ficha técnica LCP Vectra E840i LDS	60
	Anexo II – Máquina de injeção ENGEL ES 200/45 HL-V	63
	Anexo III – Resultados da Microscopia ótica	64
	Anexo IV – Resultados do SEM.....	66
	Anexo V – Resultados das Simulações no Moldex3D	72
	Anexo VI – Metalizações	77

Lista de abreviaturas e siglas

3D	Tridimensional
Au	Ouro
Cu	Cobre
DoE	<i>Design of Experiences</i>
LCP	Polímero líquido cristalizado
LDS	<i>Laser Direct Structuring</i>
LSS	<i>Laser Subtractive Structuring</i>
MID	<i>Molded Interconnect Devices</i>
MWCNT	Multiwall carbon nanotubes
Ni	Níquel
OM	Microscopia ótica
PA6	Poliamida 6
PBT	Polibutileno Tereftalato
PCB	<i>Printed Circuit Board</i>
PET	Politereftalato de Etileno
PP	Polipropileno
SEM	Microscopia Eletrônica de Varrimento
T_f	Temperatura do fundido [°C]
T_m	Temperatura do molde [°C]
V_i	Velocidade de injeção [mm/s]
Mm	Micrómetro (10^{-6} m)
Λ	Comprimento de onda (nm = 10^{-9} m)

Índice de figuras

Figura 1 - Sequência de processo de fabrico MID. Adaptada de: [2].....	5
Figura 2 - Processo de produção de um MID utilizando o método Hot Embossing. Adaptado de: [12]	6
Figura 3 - Processo de produção de um MID utilizando o processo de Moldação por bi-injeção. Adaptado de: [2].....	6
Figura 4 – Exemplos de aplicações MID [15], [21], [22].	8
Figura 5 - Sequência do Processo LDS [23].	9
Figura 6 - Ilustração esquemática da estruturação a laser. Adaptada de: [27].....	10
Figura 7 – Esquema genérico de um Sistema. Adaptado de: [53]	18
Figura 8 - Representação em Solidworks da peça em estudo.	21
Figura 9 - Representação do canal de alimentação em Solidworks.	22
Figura 10 - a) Escape de gases na peça. b) Escape de gases do poço frio.....	26
Figura 11 - Reprodução da peça e canal de alimentação no Moldex3D.	26
Figura 12 - Equipamento com laser Nd:YAG.	28
Figura 13 - Imagem da área de estudo.....	29
Figura 14 - Equipamento de limpeza por ultrassons.....	30
Figura 15 - Banho de cobre.....	31
Figura 16 - Equipamento de medição de rugosidade.	32
Figura 17 - Gráfico do peso das amostras.	34
Figura 18 - Contração na direção do fluxo.	35
Figura 19 - Contração na direção transversal ao fluxo.	36
Figura 20 - Contração na espessura.....	37
Figura 21 – Análise morfológica de uma amostra da experiência (objetiva 5x)	37
Figura 22 – Análise morfológica de uma amostra da experiência 8 (objetiva 5x)	38
Figura 23 - Imagens obtidas do SEM das experiências 1 a 4 (Esquerda: Ampliação 120x, 15kv; Direita: Ampliação 1000x, 15 kv).....	40
Figura 24 - Imagens obtidas do SEM das experiências 5 a 8 (Esquerda: Ampliação 120x, 15kv; Direita: Ampliação 1000x, 15 kv)	41
Figura 25 - Análise de EDS da superfície da amostra de LCP Vectra, e respetivos gráficos de elementos (Z1 e Z2) e percentagem atómica.	43

Figura 26 – Análise SEM de uma amostra de LCP Vectra, a) região não estruturada, b) região com estruturação laser (Ampliação 1000x; 15kv).	44
Figura 27 - Imagens SEM das amostras depois da estruturação laser.	46
Figura 28 - Demonstração da medição da contração no Moldex3D.	47
Figura 29 - Contração na direção do fluxo medida no Moldex.....	48
Figura 30 - Contração na direção transversal ao fluxo medida no Moldex.	49
Figura 31 - Contração na espessura medida no Moldex.	49
Figura 32 – Concentração de cargas ao longo da espessura.	51
Figura 33 - Amostras 1, 2, 6 e 7 após metalização.	51

Índice de tabelas

Tabela 1 – Processos de referência de fabrico de MID. Adaptado de: [2]	7
Tabela 2 - Espessuras das camadas Cu-Ni-Au. Adaptada de: [28].....	11
Tabela 3 - Exemplo de uma matriz L4. Adaptado de: [55]	19
Tabela 4 – Propriedades do LCP Vectra E840i LDS.	20
Tabela 5 - Fatores do plano de experiências.	23
Tabela 6 - Plano de experiências.....	23
Tabela 7 – Características da máquina de injeção.	24
Tabela 8 - Valores para a realização do DOE.	27
Tabela 9 - Parâmetros do laser	28
Tabela 10 - valores obtidos na moldação por injeção.	33
Tabela 11 - Dados de injeção obtidos nas simulações.....	47
Tabela 12 – Valores de Ra, Rq e Rz obtidos para os discos após moldação por injeção (injetado), após irradiação laser (estruturado) e após a metalização (metalizado).	53
Tabela 13 – Valores obtidos na medição da resistência.	53
Tabela 14 - Condições do banho MID Copper 100 XB (MID Strike/Build electroless copper process) sugerido pela MacDermid e indicado para substratos de PC.....	77

Capítulo 1. Introdução

Este capítulo tem como objetivo apresentar a empresa onde foi realizado o presente projeto de mestrado, fazer um breve enquadramento e motivação do tema relevante para o trabalho relatado nos capítulos posteriores. O capítulo termina com a identificação dos objetivos e estrutura da presente dissertação.

1.1. Apresentação da Empresa

O PIEP, Polo de Inovação em Engenharia de Polímeros, é uma associação privada e sem fins lucrativos, de matriz tecnológica e científica, suportada num modelo de gestão empresarial.

Foi fundado em 13 de dezembro de 2000 por iniciativa industrial, em estreita colaboração com o Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho (DEP/UM) e com o Instituto de Apoio às Pequenas e Médias Empresas e à Inovação (IAPMEI). Reúne condições de excelência para o exercício da atividade de I&DT em parceria com a indústria nacional e internacional.

O PIEP pretende dar uma resposta de excelência na entrega de produtos e serviços em tempo oportuno, orientada às necessidades de I&D+i das empresas do sector dos plásticos e afins, através de atividades de inovação, transferência de tecnologia, consultoria técnico-científica e prestação de serviços.

De uma forma geral, o PIEP atua ao nível da prestação de serviços de testes e ensaios e diagnósticos de falha, do desenvolvimento de novos materiais e produtos, das tecnologias de processamento e ferramentas produtivas, tendo por base a promoção dos princípios do desenvolvimento sustentável (Economia Circular e Ambiente).

O PIEP pretende também contribuir na vertente da formação, apoiando o desenvolvimento de recursos humanos com competências que garantam o aumento da capacidade e experiência em inovação industrial na área da engenharia de polímeros.

Atualmente, o PIEP desenvolve a sua atividade nos grandes mercados e setores mais estratégicos de aplicação dos materiais poliméricos e compósitos, nomeadamente: Automóvel, Aeronáutica, Espaço e defesa, Naval, Energia; Construção; Equipamento elétrico e eletrónico; Ferrovia; Calçado; Embalagem, Saúde e dispositivos médicos. [1]

1.2. Enquadramento e Motivação

A tecnologia 3 Dimensional Molded Interconnect Device (3D MID), produzida pela técnica Laser Direct Structuring (LDS), permite a incorporação de circuitos eletrónicos em componentes tridimensionais, de elevada complexidade geométrica, associando também funcionalidade e estética. Esta técnica é composta por três etapas: numa primeira, a peça é produzida por moldação por injeção, depois procede-se à ativação da superfície do circuito por meio da incidência de energia laser e, por fim, faz-se a metalização do circuito através da imersão do componente num conjunto de banhos químicos. De forma a garantir a funcionalidade elétrica dos componentes, através da ativação adequada da superfície e de uma correta metalização é, também, essencial garantir a uniforme concentração e dispersão das partículas metálicas na superfície, na sua fase de produção, bem como garantir o rigor dimensional e uma superfície do componente adequada [2].

Para além disso, os materiais utilizados nesta tecnologia são carregados e têm custo muito elevado e, apenas uma percentagem de cargas é utilizada. Se através das condições de processamento fosse possível aumentar e “controlar” a concentração de cargas na superfície, podia-se reduzir o custo dos materiais e evitar o desperdício das cargas que ficam no núcleo e não são utilizadas nesta tecnologia. Assim, dando foco na uniforme concentração e dispersão das partículas metálicas na superfície, é importante estudar de que forma as condições do processo influenciam a sua dispersão e, consequentemente a qualidade da metalização dos componentes.

1.3. Objetivos

Neste contexto, este estudo teve como objetivo analisar a influencia das condições do processo (velocidade de injeção, temperatura do fundido, temperatura do molde, etc.), na concentração e dispersão das partículas, no rigor dimensional (contração, empeno) dos componentes produzidos por moldação por injeção.

As condições consideradas no plano experimental foram suportadas no estado da arte que reportam estudos que analisam a influencia das condições do processo na dispersão de cargas e tendo em consideração a informação disponibilizada pelo fornecedor da matéria prima, relativamente as condições mais adequadas para processamento deste material, nomeadamente o LCP Vectra, quando a sua finalidade é o LDS.

O estudo foi complementado pela execução de um plano de testes e ensaios, nomeadamente um DOE das condições de processo, a análise morfológica para avaliação da dispersão e concentração das

partículas, a medição da rugosidade superficial após a ativação laser, devido à diferente migração e dispersão das partículas, etc.

Posteriormente, a funcionalidade MID dos componentes foi validada através da aplicação das restantes etapas da tecnologia LDS, nas condições do processo que se concluíram ser as mais adequadas. No final, obteve-se uma área revestida para avaliação da metalização das peças produzidas.

1.4. Estrutura da dissertação

Esta dissertação está organizada do seguinte modo:

- Capítulo 1, “Introdução”, apresenta a empresa, é apresentado o enquadramento e motivação que deram origem a este trabalho e qual o objetivo deste.
- Capítulo 2, “Revisão Bibliográfica”, contextualiza-se o tema e é apresentada uma visão geral do estado da arte relevante na temática da presente dissertação.
- Capítulo 3, “Metodologias”, é explicada toda a teoria por detrás dos métodos utilizados ao longo da dissertação.
- Capítulo 4, “Materiais e métodos”, inicialmente é feita uma apresentação do material e da geometria da peça que serão utilizados no estudo. Na segunda parte, selecionam-se as variáveis que se afiguram dominantes no estudo em questão. Por último, a terceira parte descreve de forma pormenorizada os testes e respetivas metodologias/procedimentos adotados no decorrer dos trabalhos, para o estudo e análise das 3 variáveis selecionadas para o estudo.
- Capítulo 5, “Resultados e discussão”, são apresentados e analisados todos os dados obtidos através dos testes realizados e descritos no Capítulo 4.
- Capítulo 6, “Conclusão e Sugestões de Trabalhos futuros”, são apresentadas as principais conclusões resultantes do trabalho desenvolvido e trabalhos futuros.
- “Referências Bibliográficas”
- “Anexos”

Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é feita uma contextualização sobre a tecnologia MID e sobre o processo LDS. É ainda apresentada uma visão geral do estado-da-arte relevante na temática da presente dissertação.

2.1. *Molded Interconnect Devices*

Produtos novos e inovadores estão a chegar rapidamente ao mercado e a substituir os produtos atuais em tempos cada vez mais curtos [3]. A contínua miniaturização e crescente complexidade dos componentes como resultado da integração de diversas funções, em conjunto com a redução do ciclo de vida dos produtos são os principais desafios que os fornecedores de componentes funcionais modernos e de elevada qualidade têm de enfrentar nos dias de hoje. Isto provoca uma pressão competitiva para encurtar o tempo de desenvolvimento, mas fornecer produtos com um desempenho continuamente melhorado, a preços mais baixos [4 - 5]. Para enfrentar esses desafios e permitir produtos com formas tridimensionais, os MID, foram desenvolvidos pela indústria eletrónica [6]. Esta tecnologia foi introduzida em 1985 nos Estados Unidos, país líder no ramo da tecnologia MID desde o final dos anos 80 até à década de 90. Depois disso a Alemanha surgiu como líder e continua a sê-lo até aos dias de hoje [7].

MID é a abreviatura de *Molded Interconnect Device* [2]. Um MID pode ser definido como um componente feito de polímero termoplástico, produzido pelo processo de moldação por injeção, com padrões de circuitos condutores, obtidos através de estruturação a laser e metalização seletiva, onde são integradas funções mecânicas e elétricas [8], [9]. O potencial da tecnologia MID deriva da liberdade do *design* 3D, possibilidade de miniaturização e maior integração funcional num único componente. Além disso, permite a redução do custo de produção ao eliminar o número de componentes eletrónicos [10], [11]. A versatilidade do *layout* MID permite a integração de sensores, interruptores e antenas para transmissão ou receção de ondas eletromagnéticas [2], [10], [11].

2.1.1. Processos de produção

A sequência de processo de fabrico de um MID pode ser dividida em quatro etapas. O processo tem início com a moldação por injeção de um componente plástico, seguido da estruturação do circuito condutor e subsequente metalização e, por fim, montagem dos componentes eletrónicos. Na Figura 1 está representada a sequência do processo de fabrico de um MID [10].



Figura 1- Sequência de processo de fabrico MID. Adaptada de: [2]

Uma característica notável da tecnologia MID é diversidade de diferentes processos de fabrico. As três primeiras etapas “Moldação por injeção”, “Estruturação a laser” e “Metalização” são necessárias para criar a parte básica do corpo de um MID. A última etapa “Montagem” é relevante para a colocação dos componentes SMD¹. Alguns dos processos disponíveis abrangem mais do que uma etapa do processo [3], [8].

A produção de um MID tem início por meio de um de três processo de moldação por injeção: Moldação por injeção simples (one-shot), Moldação por bi-injeção (two-shot) ou Moldação por inserto, conhecido por In-Mold Electronics (IME) [2], [9].

- **Moldação por injeção**

Na moldação por injeção, o corpo principal do MID é produzido com material termoplástico e obtido num único ciclo de moldação por injeção. Diferentes tecnologias podem ser aplicadas para obter os caminhos condutores subsequentes.

A primeira tecnologia para formar os circuitos dos caminhos condutores é a estruturação a laser. Dentro da estruturação laser, pode distinguir-se entre o método aditivo e subtrativo.

No método aditivo, a superfície da peça plástica que contém partículas metálicas é parcialmente estruturada de acordo com o padrão do circuito condutor e depois é feita a metalização [2], [8], [12]. O

¹ Componentes eletrónicos ultraminiaurizados, que são soldados diretamente na superfície, o que permite economizar muito espaço e reduzir bastante o tamanho dos circuitos eletrónicos [66].

método subtrativo, consiste em revestir toda a superfície do substrato com metal (metalização) por deposição física de vapor, e depois os metais das áreas indesejadas são removidos por laser para criar o padrão do circuito condutor [2], [9]. Um exemplo do método aditivo é o LDS, *Laser Direct Structuring* e do método subtrativo é o LSS, *Laser Subtractive Structuring* [2].

A segunda tecnologia é a estampagem a quente (Hot Embossing). Esta tecnologia combina as duas etapas do processo: estruturação e metalização. Com um punção com relevo, a estrutura do circuito condutor é diretamente prensada a quente na superfície 3D da peça moldada por injeção [3].

Na Figura 2 é possível ver as etapas da tecnologia.

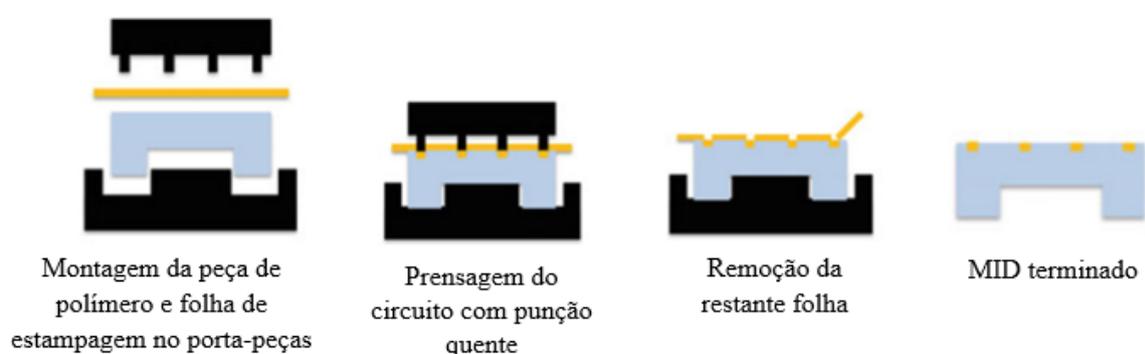


Figura 2 - Processo de produção de um MID utilizando o método Hot Embossing. Adaptado de: [12]

- **Moldação por Bi-Injeção**

Na moldação por bi-injeção, o componente plástico é produzido numa sequência de dois ciclos de moldação por injeção. O material termoplástico utilizado é diferente nos dois ciclos de moldação. O plástico para na primeira injeção não é carregado nem adequado para o LDS, enquanto para a segunda injeção é necessário um plástico metalizável ou vice-versa. O material da segunda injeção sobrepõe-se parcialmente ao primeiro material, de modo que as áreas sobreinjetadas criem o padrão do circuito condutor. A peça completa é então mergulhada em banhos de metalização formando sucessivas camadas metálicas sobre a superfície do material metalizável [7], [12], [13].



Figura 3 - Processo de produção de um MID utilizando o processo de Moldação por bi-injeção. Adaptado de: [2]

- **In-Mold Electronics (IME)**

Na tecnologia IME são utilizados filmes flexíveis com circuitos metálicos já estruturados antes do processo de moldação por injeção. Após a colocação do filme no molde, o termoplástico é injetado e obtém-se uma peça com o circuito condutor desejado [14].

Tabela 1 – Processos de referência de fabrico de MID. Adaptado de: [2]

<i>Fabrico corpo base</i>	<i>Estruturação</i>	<i>Metalização</i>
Moldação por injeção	Estruturação laser aditiva	Processos químicos
	Estruturação laser subtrativa	Processos físicos
	Estampagem a quente	
Moldação por bi-injeção		Processos químicos
IME		

2.1.2. Aplicações

Os MIDs têm sido implementados em diversas aplicações e produtos industriais. Devido aos múltiplos potenciais de integração funcional e miniaturização, os produtos eletrónicos produzidos pela tecnologia MID são utilizados numa vasta gama de aplicações na indústria automóvel, tecnologia médica, telecomunicações e eletrónica industrial.

- **Indústria Automóvel**

Na indústria automóvel, a utilização de MIDs está a aumentar devido a uma procura cada vez mais forte por parte dos fabricantes por uma maior segurança e integração de funções nos seus veículos. Como é um setor muito competitivo, os MIDs têm de ser altamente rentáveis e fiáveis [2], [12].

Volantes desenvolvidos pela TRW para a BMW, antenas tubarão e sensores de controlo para ar condicionado são exemplos de aplicações da tecnologia MID na indústria Automóvel [4], [15]–[17].

- **Tecnologia Médica**

Devido ao desenvolvimento demográfico e ao interesse crescente em melhorar a qualidade de vida dos pacientes, a indústria médica requer, cada vez mais, produtos inovadores, de elevada eficiência e vantajosos em termos de custos. Além disso, são necessárias características especiais para aplicações médicas, que podem ser alcançadas utilizando a tecnologia MID [2], [12].

Aparelhos auditivos são o produto mais comum, mas outros como bombas de insulina e instrumentos cirúrgicos e dentários estão a emergir no mercado [18], [19].

- **Telecomunicações**

Uma multiplicidade de tipos, *designs*, miniaturização caracteriza o desenvolvimento dos dispositivos eletrônicos portáteis. Os utilizadores esperam cada vez mais funções em equipamentos compactos e modernos. As antenas integradas em *smartphones* tornaram-se o maior mercado neste setor. [15] Os benefícios da utilização de MIDs na área das telecomunicações residem na combinação da liberdade de *design* 3D com propriedades de transdutores eletromagnéticos² para diferentes normas sem fios, como por exemplo Wi-Fi , *Bluetooth* e sistema universal de telecomunicações móveis (UMTS) [2], [12].

- **Eletrónica Industrial**

Os MID são utilizados com sucesso no campo da automação, que requer uma alta flexibilidade, disponibilidade e rentabilidade. Conceitos de sensores inteligentes, que se baseiam na disposição de díodos emissores de luz (LED) ou chips de sensores e dispositivos de identificação por radiofrequência (RFID) são algumas das aplicações dos MIDs no campo da automação [2], [20].



Volante desenvolvido pela TRW para BMW



Portador de microfone para aparelho auditivo



Antenas para dispositivos portáteis



LED

Figura 4 – Exemplos de aplicações MID [15], [21], [22].

² Um transceptor é um dispositivo que combina um transmissor e um recetor utilizando componentes de circuito comuns para ambas as funções num só aparelho.

2.2. Laser Direct Structuring, LDS

Laser Direct Structuring, LDS é um método de produção de MIDs que tem vindo a ser desenvolvido pela LPKF Laser & Electronics AG, um fabricante de tecnologia industrial com sede em Garbsen, Alemanha, desde 1997 [15].

LDS é um método aditivo que permite produzir circuitos condutores de elevada precisão em MIDs 3D complexos. Neste momento, LDS representa uma quota significativa (mais de 50%) do mercado de estruturação MID. Tornou-se num processo de referência na produção MID desde a década passada, devido ao elevado grau de versatilidade, rápida prototipagem, baixo custo de ferramentas e alta liberdade de *design* 3D [2].

Em geral, a sequência de produção para a tecnologia aditiva LDS inclui três etapas: A primeira etapa que consiste na moldação por injeção do componente plástico, a segunda etapa, a estruturação a laser dos caminhos condutores no componente plástico e a última etapa, a metalização dos caminhos condutores, como apresentado na Figura 5.



Figura 5 - Sequência do Processo LDS [23].

2.2.1. Moldação por injeção

O primeiro passo consiste na produção do componente plástico de acordo com o que foi concebido num sistema CAD/CAM [6]. No processo LDS, o componente plástico é produzido através de moldação por injeção, a partir de um polímero termoplástico que contém aditivos especiais ativáveis por laser. O grânulo plástico seco e pré-aquecido é forçado a alta temperatura e alta pressão para dentro do molde. Após o arrefecimento, o componente solidificado é removido do molde [2], [24].

Estão disponíveis no mercado inúmeros materiais amorfos e semi-cristalinos para o processo LDS. A escolha dos materiais pode ser feita com base nas condições da aplicação para o qual será usado

e também com base no preço do material. Uma lista atualizada dos materiais adequados para o processo LDS foi disponibilizada pela LPKF Laser & Electronics AG [25].

2.2.2. Estruturação a laser

O segundo passo é a estruturação das linhas do circuito através de irradiação laser. O método LDS baseia-se no princípio de ablação e nucleação por irradiação laser. O laser infravermelho Nd:YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) desenha as linhas do padrão do circuito na superfície, através da remoção de cerca de 1-2 μm de material e simultaneamente desencadeia uma reação físico-química que ativa o aditivo. Assim, uma superfície micro-rugosa é criada onde, grandes quantidades do aditivo são expostas, o que garante uma boa adesão entre a camada metálica e o polímero. Para além disso, durante a etapa seguinte, a metalização, que é realizada num banho de cobre, o aditivo exposto e ativado tem um efeito catalítico nas áreas irradiadas, de modo a que a metalização ocorra apenas nas áreas estruturadas a laser no componente [24], [26], [27].

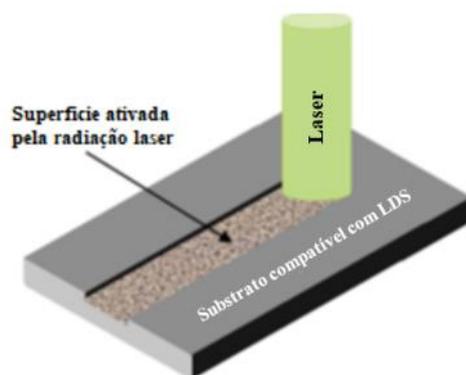


Figura 6 - Ilustração esquemática da estruturação a laser. Adaptada de: [27]

2.2.3. Metalização

A etapa da metalização dos componentes tem início com uma etapa de limpeza. Esta etapa é essencial no processo LDS, para garantir a qualidade das linhas de circuito. A limpeza pode ser feita por um banho supersónico aquoso misturado com um agente tensoativo, limpeza com jato de água ou limpeza com jato de CO_2 . O objetivo da limpeza é remover os resíduos formados durante a etapa do laser.

Após a etapa da limpeza, um banho de cobre (Cu) é sempre o motor de arranque para a metalização. Posteriormente, camadas de níquel (Ni) e ouro (Au) são adicionados no topo da camada de cobre [27]. A camada de ouro é adicionada de forma a promover a não oxidação dos circuitos e a camada

de níquel é adicionada entre as duas camadas para impedir a difusão do ouro para a camada de cobre [12].

As espessuras das três camadas de cobre, níquel e ouro são apresentadas na Tabela 2, onde é possível ver a espessura mínima, típica e máxima e a tolerância máxima para as três camadas [28].

Tabela 2 - Espessuras das camadas Cu-Ni-Au. Adaptada de: [28]

Espessura da camada	Unidade	Mín.	Típico	Máx.	Tolerância $\pm \mu\text{m}$
Cu	μm	3	7	15	3
Ni	μm	3	7	20	3
Au	μm	0.05	0.1	0.15	0.05

2.3. Estado-da-arte

A tecnologia MID tem sido utilizada num número crescente de aplicações industriais. No entanto, as enormes aplicações dos dispositivos MID fazem com que estes enfrentem desafios difíceis, dos quais a qualidade e fiabilidade [5], [29].

LDS foi claramente distinguido como o melhor método em comparação com outros processos para fabrico de MIDs. Contudo também precisa de mais desenvolvimento, especialmente em termos de qualidade, precisão e o seu impacto na qualidade final do dispositivo MID [4], [30].

2.3.1. Estruturação a laser e Metalização

B.Bachy et al. [31] estudaram a influência dos parâmetros laser, nomeadamente potência do laser, velocidade do laser e frequência do laser nas dimensões da ranhura (largura e profundidade), perfil da ranhura e qualidade do processo LDS. Os investigadores concluíram que o efeito da velocidade e potência do laser no perfil e dimensões da ranhura são maiores do que o efeito da frequência do laser. Além disso, o perfil de metalização depende do perfil da ranhura criada que depende novamente dos parâmetros LDS. Verificou-se também que as dimensões do contorno da ranhura, incluindo largura e altura, devem ser reduzidas ao valor mais baixo possível, de forma a reduzir os defeitos na metalização e consequentemente aumentar a qualidade dos produtos MID finais [31].

Num outro estudo realizado por *B.Bachy et al.* [29] foi estudada a influencia dos parâmetros do processo na qualidade e precisão LDS, assim como na qualidade final da metalização. Os parâmetros LDS estudados foram o ângulo de incidência do laser, distância focal, potencia do laser, velocidade do laser e frequência do laser. Concluíram que os parâmetros do processo investigado têm um grande efeito no tipo de estruturação (ranhura) obtido, especialmente a potência do laser e a velocidade do laser. A rugosidade da superfície após a metalização, que é importante para a qualidade MID, depende da qualidade LDS, particularmente do tipo de estruturação, bem como da potência do laser. Concluíram também que o aumento da rugosidade da superfície leva a um aumento da força adesiva [29].

Um estudo [32] foi realizado para examinar a influencia dos parâmetros LDS na qualidade do MID. O estudo foi utilizado para otimizar os parâmetros do laser que mais influenciam a rugosidade e a adesão das camadas de metalização. Neste estudo, os investigadores discutem o impacto de três parâmetros clássicos, nomeadamente a potência do laser, velocidade do laser e a frequência do laser. A

investigação foi realizada para diferentes substratos de polímeros de LCP Vectra E840i LDS, PA6/6T Ultramid T4381 LDS e PET + PBT Pocan DPT 7140 [32].

C. Goth [28] focou no processo de metalização como um passo importante no processo MID. Este estudo concentrou-se na metalização química de peças MID feitas de substratos termoplásticos. As reações químicas durante a metalização, a sequência do processo para a metalização, as espessuras de camada do sistema de revestimento padrão (Cu-Ni-Au) e os requisitos com maior influência na qualidade da metalização são descritos neste estudo. Foi mencionado que a alta resistência de aderência da estrutura de metalização pode ser conseguida através da superfície rugosa [33].

Em [34] foi contruído um modelo para descrever os mecanismos de interação entre o laser e o substrato. O modelo foi confirmado para uma série de experiências incluindo investigações da rugosidade, estrutura da superfície e espectro energético. Os investigadores verificaram que após o raio laser ser focalizado em partículas termoplásticas, parte delas são evaporadas. As partículas metálicas são poupadas porque a energia do feixe laser não as pode evaporar. Essas partículas metálicas que ficam formam uma camada com um determinado perfil de rugosidade que é a base da metalização. Concluíram que a qualidade da metalização esta relacionada com o perfil de rugosidade. Geralmente quanto maior o grau de rugosidade melhor a qualidade da metalização, mas se mais energia for convertida em calor numa área limitada, as partículas termoplásticas sob a camada metálica derretem até fundirem, mas não são removidas. Assim, obtêm um grau de rugosidade mais elevado, mas a camada metálica é danificada. Isto leva a um terrível resultado de metalização [34].

2.3.2. Testes de força de adesão

Na tecnologia MID, a qualidade final dos produtos é determinada de forma significativa pela força de adesão entre a metalização e o substrato. Tal como já foi referido, o mecanismo de ligação entre a metalização e o substrato é baseado numa adesão mecânica realizada pela superfície micro-rugosa, que é criada no substrato na etapa da estruturação a laser. Na etapa da metalização, as camadas de cobre, níquel e ouro apresentam uma espessura muito fina, o que torna a medição da força de adesão destas camadas um desafio notável [2], [11].

Existem várias formas de medir a força de adesão de estruturas metálicas: Teste de destaque com fita-cola (Peel test), Testes de Corte (Shear test), Teste de tração (Pull-off test), etc, mas nenhuma é totalmente eficaz e fiável para MIDs produzidos por LDS. Todos estes são padronizados para a

tecnologia PCB³ e são adaptados para MIDs. Além da geometria 3D dos dispositivos MID, o principal desafio é a menor espessura em comparação com a tecnologia PCB, o que dá origem a resultados com valores elevados de desvio padrão [11], [27].

Num estudo realizado por *C.Goth et al.* [35] foi apresentado um novo método de teste para medir a força de adesão da camada de metalização em componentes MID, o teste Hot Pin Pull (teste de tração com pino quente). Este método de teste é um método destrutivo que permite determinar a força de adesão através da medição da força vertical aplicada que é necessária para destacar a camada metálica da superfície do substrato [35]. Também *T.Kunh e J.Frank* [36] investigaram os fatores que influenciam a força de adesão. Neste trabalho vários testes de medição da força de adesão foram apresentados e estudados, incluindo o novo método de teste apresentado em [35]. Os testes foram realizados com dois materiais distintos, LCP Vectra E840i e PA6T/X Vestamid HT plus TGP 3586. Verificaram que a micro-rugosidade produzida pela estruturação a laser é essencial para aumentar a força de adesão da metalização em MIDs. Concluíram que todos os métodos de teste apresentados são adequados para uma medição básica da força de adesão, mas o novo método de teste apresenta resultados com menor desvio padrão, até 5% [36].

2.3.3. Novos Materiais

Devido ao crescente desenvolvimento em diversas áreas de aplicação de MIDs fabricados através de LDS e ao preço dos materiais utilizados ser relativamente alto, levou os investigadores a proporem novos materiais. A este respeito foram tomadas diferentes direções para efeitos de desenvolvimento. Uma considera a utilização de materiais de base alternativos, enquanto a outra focou-se em propor a substituição de aditivos precursores [6].

LDS baseia-se na noção de ativação laser de plásticos especialmente aditivados. Os aditivos que permitem o processo LDS devem satisfazer alguns requisitos tais como boa compatibilidade química e distribuição homogénea na matriz, não prejudicar as propriedades elétricas e mecânicas do substrato, estabilidade térmica a alta temperatura de processamento do plástico e nenhuma atividade catalítica no seu estado não ativado. Existem vários aditivos comercialmente disponíveis para este processo, mas a maioria deles são bastante caros. Embora a estrutura química dos aditivos seja geralmente

³ Printed circuit Board são as vulgares placas eletrônicas (“verdes”), cuja função é garantir suporte físico e em simultâneo contacto elétrico para a montagem e funcionamento dos componentes eletrônicos. A nível mecânico, os PCB’s são usados como suportes estruturais para componentes eletrônicos que são ligados por um processo de soldadura [67].

desconhecida, alguns metal-orgânicos como paládio, compostos à base de cobre ou acetatos de níquel foram relatados como precursores de metalização eficazes [37], [38].

O aluminato de cobre foi aplicado à tecnologia LDS em policarbonato (PC). Devido à baixa densidade e baixo custo, o aluminato de cobre demonstrou potencial na substituição do cromato de cobre, aditivo LDS de topo utilizado na indústria atual [39].

Ratautas et al. [40] estudaram a funcionalização do polipropileno carregado com nanotubos de carbono multiwall (MWCNT) para LDS. Introduziram o MWCNT como alternativa para os dispendiosos aditivos à base de paládio. Através de microscopia de Raman e Microscopia eletrônica de varrimento, verificaram que LDS fez várias alterações importantes ao MWCNT/PP, o que torna possível o revestimento seletivo de cobre (metalização seletiva), demonstrando assim com sucesso o uso de MWCNT como aditivo precursor [40].

Por outro lado, é bem conhecido que as fibras de vidro (GFs) são amplamente utilizadas no reforço de polímeros devido às suas propriedades mecânicas superiores, boa processabilidade e baixos custos de fabrico [41]–[44].

Num estudo realizado por *Z. Yu et al.* [45] foi demonstrado com sucesso a possibilidade de utilizar compostos de policarbonato reforçados com fibras de vidro para LDS. Foram preparadas amostras de PC/GF com quantidades definidas de aditivo LDS comercial (óxido de estanho e mica), para investigar a influência do complexo metálico nas propriedades de estruturação a laser e revestimento metálico. Este estudo confirmou que o complexo metálico, bem como os compostos de PC reforçados com GF, podem ser aplicados com sucesso em LDS [45]. Também em [46] um estudo realizado demonstrou que o Nylon PA6 – GF30 misturado com 3% Merk Ireotec 8841, aditivo comercial, foi um sucesso para possível uso na tecnologia MID [46].

2.3.4. Distribuição de cargas

Estudos referentes a compósitos termoplásticos carregados com cargas (p. ex., partículas de carbono, etc.), os parâmetros de moldação por injeção que maior influência têm na distribuição das cargas ao longo da espessura são a velocidade de injeção, temperatura do fundido e temperatura do molde [59]–[63].

No que respeita a tecnologia 3D-MID, muitas pesquisas e desenvolvimentos, incluindo novos materiais, tecnologias e processos para aprimorar a estruturação a laser e a metalização foram feitos. Mas, apesar de muita pesquisa, um estudo focado na etapa de moldação por injeção para 3D-MID, na influência das

condições do processo na distribuição de cargas organometálicas e o seu efeito na metalização não se encontram reportadas.

Uma das características das peças moldadas por injeção é o caráter anisotrópico ao longo da espessura, devido à formação de uma estrutura laminada com três camadas. A primeira camada, a casca, aparece junto ao molde e caracteriza-se por apresentar uma microestrutura com elevada orientação na direção do fluxo, causada pelo fluxo em fonte e um arrefecimento brusco que ocorre devido às temperaturas baixas do molde. A segunda camada, sub-casca, aparece entre a casca e o núcleo e forma-se devido à aplicação da segunda pressão. Geralmente, esta camada também apresenta orientação na direção do fluxo. Por último, a terceira camada é o núcleo. Esta camada aparece no interior da moldação e é caracterizada por ter uma microestrutura mais uniforme e sem orientação [57].

Para MID-LDS a quantidade de partículas metálicas na zona da casca no material plástico é um fator crucial para a etapa da metalização. Quando a superfície do material plástico é estruturado pelo laser, o polímero por onde o feixe laser passou é removido, e é criada uma superfície micro-rugosa onde são expostas as cargas organometálicas que estão incorporadas no material. Estas cargas são ativadas pelo laser e servem como locais de nucleação para o processo de metalização. Para além disso, a superfície micro-rugosa também funciona como âncora para a adesão entre o polímero e a camada metálica.

Para um crescimento suficiente da camada metálica, as cargas na superfície têm de ser suficientes, caso contrário, os poucos locais de nucleação onde a metalização começa não são suficientes para preencher as restantes áreas irradiadas pelo laser com a camada de cobre. Por conseguinte, uma camada homogénea e contínua de metal não se pode desenvolver, dando origem a uma fraca camada de metalização [58]. Portanto, quanto mais partículas estiverem à superfície, mais locais de nucleação serão criados, melhorando a adesão entre a camada de metalização e o polímero.

Capítulo 3. Metodologias

Neste capítulo são apresentadas as metodologias que foram usadas na presente dissertação, nomeadamente o desenho de experiências e o *software* de simulação Moldex3D.

3.1. Desenho de experiências

O desenho de experiências (*Design Of Experiencies*, DOE) consiste na análise de um sistema (processo ou produto), através da realização de um teste ou uma série de testes que permitem alterar de forma intencional as variáveis de entrada do sistema de forma a observar e identificar razões que provocam as alterações obtidas nas variáveis de saída (resposta/outputs) [47], [48].

3.1.1. Método Taguchi

O método Taguchi é um método de desenho de experiências de fatoriais fracionados, ou seja, apenas uma fração do número total de combinações das variáveis de entrada é realizado, o que permite minimizar custos experimentais e facilitar o acesso às informações necessárias. Para isso, o Dr. Genichi Taguchi propôs a utilização de matrizes compostas por vetores ortogonais para definir os testes a serem realizados [49], [50].

O objetivo do método Taguchi é reduzir a variação do sistema. A redução da variação é atingida quando se selecionam os melhores níveis dos fatores de controlo, que afetam de forma significativa a resposta, permitindo que o sistema seja menos sensível à variação do ruído, ou seja, mais robusto.

Para Taguchi, existem dois tipos de variáveis/fatores no planeamento de experiências: Fatores de controlo e fatores de ruído. Os fatores ou parâmetros de controlo são aqueles que se mantêm constantes durante o processo e cuja escolha depende do operador. Os fatores de ruído são fatores incontroláveis ou, cujo controlo seja demasiado dispendioso [52].

Na Figura 7 está representado o esquema genérico do sistema.

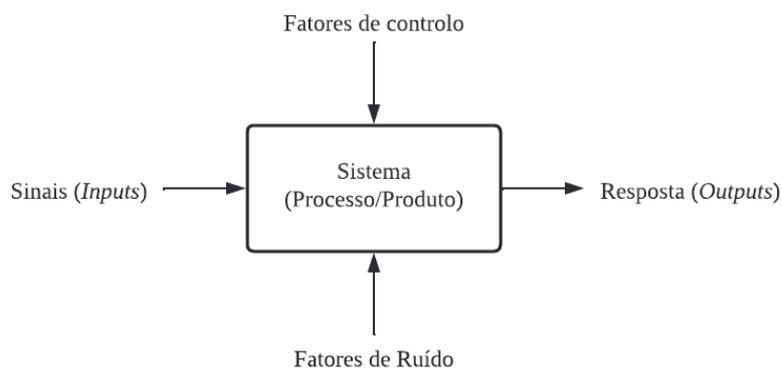


Figura 7 – Esquema genérico de um Sistema. Adaptado de: [53]

Taguchi não define um estratégia fixa a adotar quanto à aplicação do seu método, porém, existe etapas que, obrigatoriamente, têm de ser realizadas segundo determinada ordem [48], [53].

O método Taguchi inicia-se com a determinação do problema ou de qual o objetivo do estudo a efetuar. O segundo passo no método é determinar qual a resposta a ser otimizada. A resposta é o parâmetro cuja variação tem um efeito crítico na qualidade final do produto. Após escolhida a resposta a utilizar é necessário decidir que característica de qualidade melhor se adapta à resposta escolhida e ao estudo em questão.

O terceiro passo é a identificação dos fatores de ruído que possam ter um impacto negativo no rendimento do sistema ou na qualidade. O quarto passo é a identificação dos parâmetros operatórios que têm efeitos significativos na resposta escolhida. Os parâmetros de controlo (teste) são aqueles cujos valores vão ser controlados e alterados. Os níveis para cada parâmetro são escolhidos neste ponto. O número de níveis, associados aos seus valores, para cada parâmetro de teste definem os ensaios a serem realizados. O próximo passo é a escolha da matriz de experiências e a definição do procedimento de análise de dados. A matriz escolhida é tal que satisfaça o número de graus de liberdade suficiente para os parâmetros e respetivos níveis em estudo.

A nível exemplificativo, se forem identificados 3 fatores com 2 níveis cada fator, e se for utilizado o plano fatorial completo, o número de experiências seria: $N_t = 2^3 = 8$ experiências. No entanto, Taguchi apresenta uma matriz ortogonal $L_{\text{experiências}}(\text{Níveis}^{\text{fatores}}) = L_4(2^3)$ em que o índice diz respeito ao número de experiências a realizar. Ou seja, em vez de 8 experiências, Taguchi desenvolveu um método que permite desenvolver apenas 4 [50]. Na Tabela 3 é possível ver a

representação de uma tabela de Taguchi L4, onde estão representadas as 4 experiências (1 a 4), os 3 fatores (A, B e C) e os dois níveis (1 e 2) de cada fator.

Tabela 3 - Exemplo de uma matriz L4. Adaptado de: [55]

Experiência	A	B	C
1	1	1	1
2	1	2	2
3	2	1	2
4	2	2	1

Quando se seleciona a matriz ortogonal, procura-se que esta tenha o menor número de experiências, mas que consiga conter toda a informação necessária. A escolha da matriz está sempre dependente do número de fatores e de interações entre eles, assim como do número de níveis associados a cada fator. Taguchi já fornece várias matrizes com vetores ortogonais das quais poderá ser selecionada a desejada.

O próximo passo é a realização dos ensaios determinados pela matriz de vetores ortogonais e o registo dos respetivos resultados. Nesta etapa poderá ser realizado apenas um ensaio para cada combinação paramétrica ou várias repetições dependendo do número de parâmetros de ruído. Depois de realizados os ensaios, determina-se a combinação paramétrica ótima [48], [54].

3.2. Moldex 3D

O *software* Moldex 3D 2021 consiste numa ferramenta 3D de engenharia assistida por computador com alta capacidade analítica e de elevada precisão de cálculo. É um produto líder mundial em tecnologia 3D real para o projeto e otimização do processo na indústria de moldação por injeção de plásticos.

Este *software* permite a simulação da mais ampla gama de processos de moldação por injeção para otimizar a conceção e manufatura do produto, encurtar o tempo de colocação no mercado e aumentar o retorno sobre o investimento (ROI) efetuado sobre o produto [56].

Para o estudo de comparação entre o caso real e as simulações, inserem-se no *software* os parâmetros que se pretendem variar e recolhem-se os resultados. Verificou-se o efeito que os parâmetros tiverem na distribuição de partículas ao longo da espessura da peça, assim como, possíveis defeitos que possam ocorrer e ser prejudiciais para o resultado final do produto.

Capítulo 4. Materiais e Métodos

Este capítulo encontra-se dividido em 3 partes. Uma primeira parte, dedicada às características da peça apresentando o material utilizado e a geometria. A segunda parte, justifica e apresenta a seleção das variáveis estudadas. A terceira parte, descreve de forma pormenorizada, os testes e respetivas metodologias/procedimentos adotados no decorrer dos trabalhos.

4.1. Características da peça

4.1.1. Polímero

O trabalho experimental foi conduzido utilizando um Polímero Líquido Cristalizado (LCP) com 40% de cargas minerais incorporadas, mais propriamente o LCP Vectra E804i LDS. Este polímero está comercialmente disponível em forma de *pellets* e é fornecido pela *Celanise Corporation* (Alemanha).

O LCP Vectra E840i LDS é um polímero de coloração preta, altamente cristalino, não inflamável, com elevada estabilidade dimensional e pouca ou nenhuma retração na direção do fluxo.

Na Tabela 4, são apresentadas algumas das propriedades e condições de processamento do LCP Vectra recomendadas pelo fornecedor. No Anexo 1 é apresentada a ficha técnica do material.

Tabela 4 – Propriedades do LCP Vectra E840i LDS.

Propriedade	Valor	Unidade
Massa volúmica	1,810	g/cm^3
Contração (Direção fluxo)	0,1	%
Temperatura de desumidificação	150	°C
Tempo de desumidificação	6	h
Temperatura de fundido	340 - 345	°C
Temperatura do bico	340 - 350	°C
Temperatura do molde	80 - 120	°C

Antes de ser processado, o LCP necessita de ser previamente desumidificado, durante um período de 6 horas, a uma temperatura constante de 150 °C. Este procedimento é imprescindível pois é nesta etapa que é retirada toda a humidade que pode estar presente no material. Deste modo evitam-se anomalias e defeitos no processamento do material, como por exemplo o aparecimento de bolhas de ar ou até mesmo a degradação do material.

4.1.2. Geometria da peça

A peça que foi utilizada para fazer o estudo tem o formato de disco com 60 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, com uma ataque lateral, cujas dimensões do ataque na interface com a peça são 1,5 mm x 15 mm. Na Figura 8 é possível ver um representação da geometria da peça e do canal de alimentação.

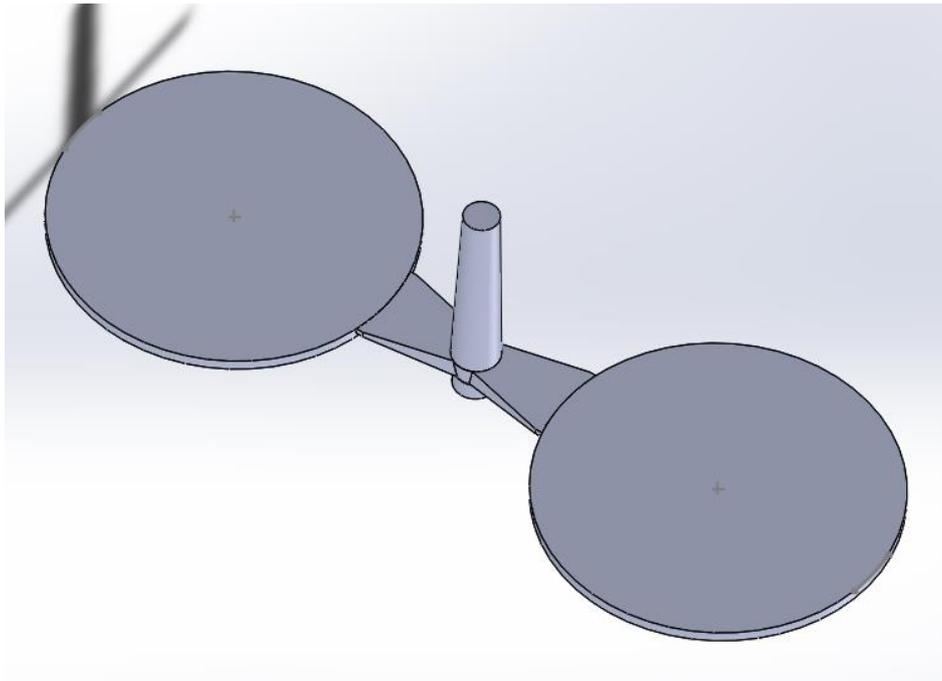


Figura 8 - Representação em *Solidworks* da peça em estudo.

Na Figura 9 é possível ver a representação do canal de alimentação (canal frio) e a localização do ponto de ataque.

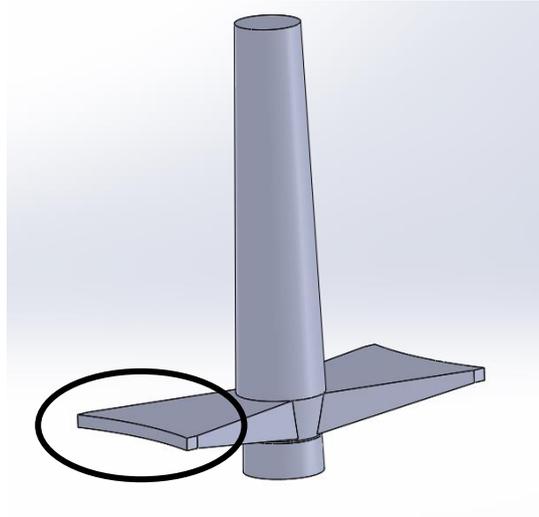


Figura 9 - Representação do canal de alimentação em Solidworks.

4.2. Otimização do processo

4.2.1. Variáveis a estudar

Estudos anteriormente citados na secção 2.3.4 do capítulo 2 mostram que os parâmetros de moldação por injeção que mais efeito afetar a distribuição de cargas numa peça injetada são a temperatura do fundido, a temperatura do molde e a velocidade de injeção [58–63]. Portanto, para esta dissertação propõe-se o estudo desses mesmos fatores.

4.2.2. DOE

Após a seleção dos fatores estar finalizada é necessário planejar as experiências. Para isso, utiliza-se o método Taguchi descrito na secção 3.1.1 do Capítulo 3.

Na Tabela 5 é possível verificar os fatores em estudo e os valores respetivos aos níveis, assim como as unidades de cada fator. Os valores da temperatura do molde e da temperatura do fundido foram selecionados a partir do intervalo de valores fornecidos na ficha técnica do material (Anexo I). Os valores da velocidade da injeção foram determinados experimentalmente em investigações preliminares realizadas no PIEP.

Tabela 5 - Fatores do plano de experiências.

Temperatura do molde [°C]	Temperatura do fundido [°C]	Velocidade de injeção [mm/s]
120	330	20
140	340	40

Na Tabela 6, é possível verificar o plano de experiência, que neste caso se trata de uma tabela L_8 .

Tabela 6 - Plano de experiências

Experiência	Temperatura do molde [°C]	Temperatura do fundido [°C]	Velocidade de injeção [mm/s]
1	120	340	20
2	120	340	40
3	120	330	20
4	120	330	40
5	140	330	20
6	140	330	40
7	140	340	20
8	140	340	40

No plano de experiências (Tabela 6) é possível verificar que serão efetuadas 8 experiências. Neste caso, as 8 experiências serão realizadas tanto em forma teórica recorrendo a simulações no programa *Moldex3D*, como em forma prática para, posteriormente, se poder comparar os resultados.

4.3. Equipamento de processamento

Os discos foram injetados numa máquina de injeção Engel ES 200/45 HL-V, cujas especificações se encontram na Tabela 7. A fotografia da máquina utilizada encontra-se no Anexo II.

Tabela 7 – Características da máquina de injeção.

Marca		ENGEL	
Modelo		ES 200/45 HL-V	
Unidade de injeção	Diâmetro do Parafuso	mm	30
	Largura do parafuso	L/D	20,5
	Volume teórico de injeção	cm^3	99
	Pressão de injeção	MPa	221
	Velocidade de injeção	cm^3/s	126
Unidade de fecho	Força de fecho	kN	450
	Dimensão dos pratos da máquina	mm	550 x 430
	Distância máxima entre os pratos	mm	530
	Altura do Molde (Min – Máx)	mm	180 – 350
	Curso máximo de abertura do molde	mm	180
	Curso de extração	mm	100

4.4. Procedimento de avaliação do peso e da contração

Para controlar o peso das amostras, recorreu-se a uma balança digital. Para cada experiência foram pesadas cinco amostras e foi feita a média do peso e o desvio padrão.

4.4.1. Contração

Para aplicações MID-LDS, é importante evitar defeitos como contração após o processamento [33], [65], de forma a garantir, posteriormente, uma boa definição dos circuitos eletrónicos a serem integrados na peça. Desta forma, este é um fator que deve ser controlado após a moldação por injeção.

Como o LCP Vectra é um material reforçado, é esperado que a contração seja anisotrópica, ou seja, maior na direção do fluxo do que na direção transversal, devido à orientação preferencial das cargas na direção do fluxo.

As medições da contração foram efetuadas com um paquímetro digital de precisão. Para cada experiência foram medidas cinco peças. A contração foi analisada na direção do fluxo, na direção transversal ao fluxo e na espessura.

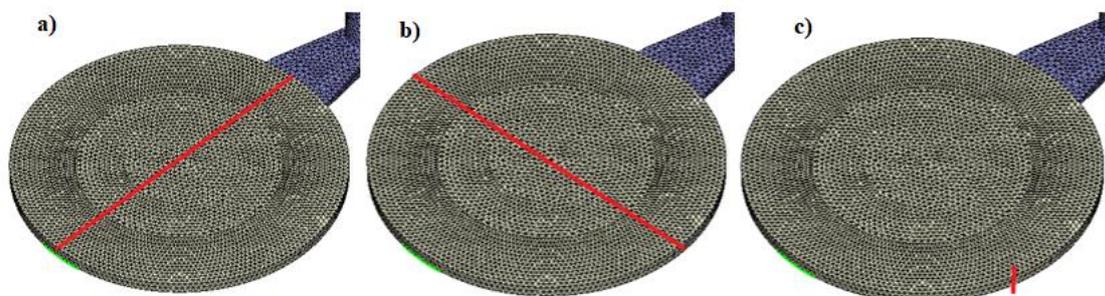


Figura 10 - Esquema representativo de medição da contração. a) Direção do fluxo; b) Direção transversal ao fluxo; c) Espessura.

Seguidamente calculou-se a média total das amostras para cada zona medida e calculou-se a contração através da seguinte fórmula matemática:

$$\text{Contração (\%)} = \frac{\text{Dimensão do molde} - \text{Dimensão da peça}}{\text{Dimensão do molde}} \times 100 \quad (1)$$

As medidas do molde são 61 mm de diâmetro e 2,1 mm de espessura.

4.5. Simulações do processo

As simulações foram realizadas no programa Moldex3D 2021 com as condições baseadas no estudo experimental.

A injeção da peça é feita a partir de canais frios com ataque lateral. Para que o ataque da peça fosse o mais parecido com a realidade quanto possível foi considerado no desenho CAD o desenho do canal de alimentação. As linhas de refrigeração foram desenhadas no Solidworks, segundo o molde, o que garante um correto posicionamento entre os canais e as peças, minimizando os erros de refrigeração e alimentação. Para além disso, foram desenhados em Solidworks zonas de escape de gases, tendo em conta o molde utilizado, para evitar prisões de ar podendo dar origem a moldações incompletas, como pode ser visto na Figura 11, representados pelas linhas verde e vermelha.

O desenho CAD das peças e do canal de alimentação foi exportado em formato STEP e as linhas dos canais refrigeração e de escape de gases foram exportadas em formato IGS.

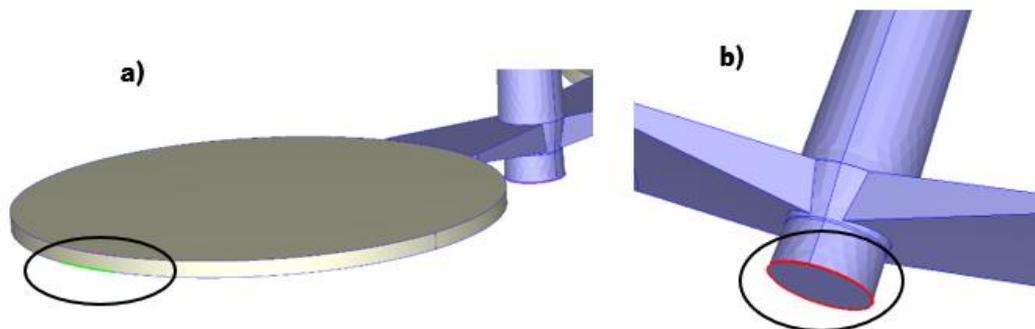


Figura 11 - a) Escape de gases na peça. b) Escape de gases do poço frio.

A informação do material utilizado, LCP Vectra E820i, também foi introduzida no software uma vez que é um material específico e não se encontra diretamente disponível no *software*.

Por fim, a malha foi gerada utilizando um comprimento global entre nós de 1mm. Após a geração da malha foi necessário realizar uma análise à malha de forma a averiguar se esta possuía erros. Na Figura 12, é possível observar que se obteve uma boa correspondência com a peça real para realizar as simulações.

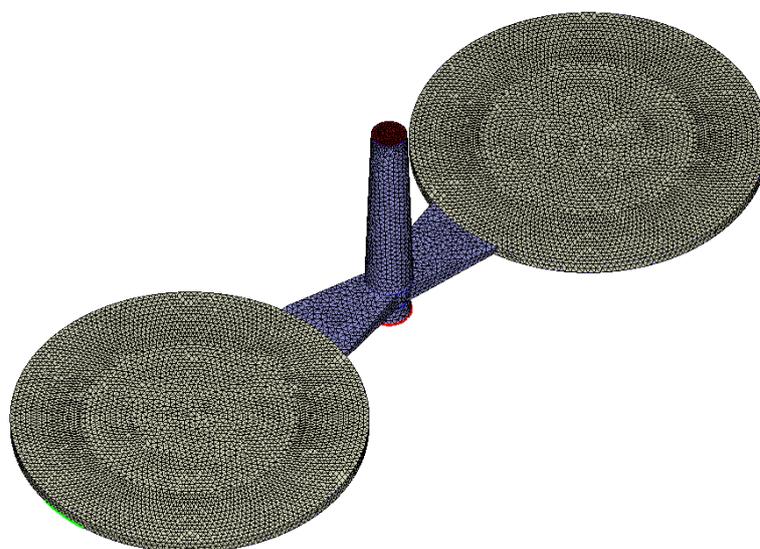


Figura 12 - Reprodução da peça e canal de alimentação no Moldex3D.

4.5.1. DOE

De forma a averiguar a influência dos parâmetros de processamento foi também realizado um DOE no Moldex3D. Para este efeito, foram colocados no software os valores dos fatores que se pretende estudar,

ou seja temperaturas do molde, temperaturas do fundido e tempos de injeção, que estão diretamente relacionados com a velocidade de injeção.

Para cada linha do DOE foram ajustados os valores dos parâmetros no *software* o mais parecido possível com os valores reais obtidos na moldação por injeção, para se obter uma comparação o mais fidedigna possível.

As injeções que foram realizadas a 20 mm/s resultaram num tempo de injeção de aproximadamente 1.50s, e as injeções realizadas a 40 mm/s resultaram num tempo de injeção de aproximadamente 0.75s. Portanto, estes foram os valores considerados para as simulações.

Os valores do tempo de compactação de 5s e tempo de arrefecimento de 15s foram mantidos para todas as simulações, assim como a pressão máxima de injeção que foi mantida a 150 MPa. A pressão de compactação, introduzida no software em percentagem da pressão de injeção, foi calculada considerando segundo os valores pressão de compactação considerados na componente experimental, e foi calculada individualmente para cada experiência.

Na Tabela 8, estão indicados os valores da temperatura do molde, temperatura do fundido, tempo de injeção e pressão de compactação para cada linha do DOE.

Tabela 8 - Valores para a realização do DOE.

Experiência	Temperatura do molde [°C]	Temperatura do fundido [°C]	Tempo de injeção [s]	Pressão de compactação [% P. injeção]
1	120	340	1.50	73
2	120	340	0.75	80
3	120	330	1.50	80
4	120	330	0.75	72
5	140	330	1.50	75
6	140	330	0.75	77
7	140	340	1.50	74
8	140	340	0.75	74

4.6. Estruturação a Laser

A estruturação a laser foi realizada para definir as linhas do circuito condutor na peça. Foi utilizado um equipamento com um laser Nd:YAG de comprimento de onda 1064 nm, modelo *Fusion3D 1100* (Figura 13), que se encontra no Polo de Inovação em Engenharia de Polímeros, PIEP. Esta máquina é produzida pela LPKF Laser & Electronics AG Company (Alemanha) [64]. Na Tabela 9 encontram-se disponíveis os parâmetros do laser e os respectivos valores. Os valores foram escolhidos tendo em consideração ensaios prévios feitos com discos de LCP.



Figura 13 - Equipamento com laser Nd:YAG.

Tabela 9 - Parâmetros do laser

Parâmetros	Valor	Unidade
Potência	5	W
Frequência	175	kHz
Velocidade	2	m/s
Diâmetro do feixe	40	μm

Na Figura 14 é possível ver uma imagem da área estruturada pela irradiação laser e, posteriormente metalizada.

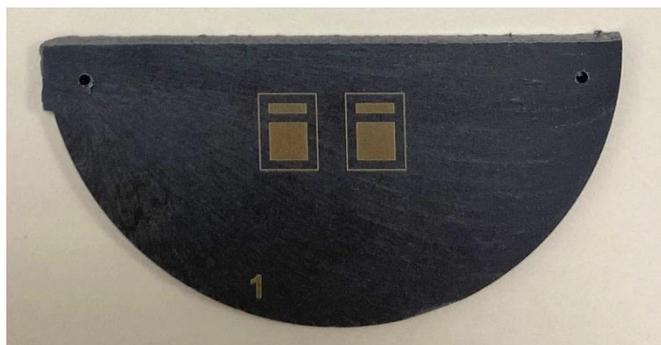


Figura 14 - Imagem da área de estudo

4.7. Caracterização Morfológica

Uma dispersão preliminar das cargas metalo-orgânicas na matriz polimérica foi realizada por Microscopia Ótica (MO). A dispersão e os efeitos do laser no polímero e nas cargas incorporadas foram avaliados por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM).

4.7.1. Microscopia Ótica, OM

Para uma primeira avaliação da distribuição das cargas minerais na matriz polimérica, a MO foi realizada utilizando um microscópio ótico *OLYMPUS BH-2* com câmara digital *Leica*, presente no Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho (DEP/UM). Como o LCP é um material extremamente frágil, foram cortadas pequenas secções do centro do disco com aproximadamente 1x1cm com auxílio do torno e serra manual, embebidas em resina epóxi e polidas para se poder avaliar a distribuição de cargas ao longo da espessura da amostra no microscópio ótico de reflexão.

4.7.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento, SEM

Com o objetivo de estudar a dispersão das cargas metalo-orgânicas ao longo da espessura e a morfologia adquirida pelo polímero após a estruturação a laser (estrutura micro-rugosa), recorreu-se à Microscopia eletrónica de varrimento, SEM. O equipamento utilizado para a realização do ensaio foi um microscópio eletrónico de varrimento *Fei Nova 200*, presente no laboratório de serviços de caracterização de Materiais da Universidade do Minho (SEMAT/UM).

Numa primeira etapa foram analisadas as amostras (pequenas secções do centro do disco), para avaliar a dispersão das cargas ao longo da espessura. Antes da realização do ensaio as amostras foram mergulhas em azoto líquido, e de seguida cada amostra foi fraturada de forma a obter-se uma superfície de fratura frágil. As secções resultantes foram fixadas num suporte de alumínio com auxílio de uma fita-cola de carbono de dupla face. De seguida, foram revestidas com uma camada de cerca de 20

nm de espessura de ouro-paládio (Au-Pd) para tornar a amostra eletricamente condutora. As imagens foram obtidas com uma voltagem de 15 kV usando o Detetor de Retrodifundidos (det BSED).

Numa segunda etapa foram analisadas as amostras sujeitas a radiação laser. Estas amostras apenas foram fixadas no suporte com auxílio da fita-cola de carbono e revestidas com uma camada de cerca de 20 nm de Au-Pd. As imagens foram obtidas com uma voltagem de 10 kV utilizando o detetor EDT.

4.8. Metalização

A metalização uma etapa do processo LDS realizada após a estruturação a laser. Em seguida é realizado um conjunto de banhos, sendo eles pela seguinte ordem: cobre, níquel, paládio e por fim o ouro. A metalização das amostras realizou-se seguindo as instruções da ficha técnica fornecida pela MacDermid, que se encontram no Anexo VI.

Como já foi referido, antes de se colocar as peças no banho de cobre é necessária uma etapa de limpeza para garantir que não há resíduos do laser ou sujidades na peça que possam afetar a qualidade dos caminhos condutores. A limpeza foi realizada por ultrassons durante 10 min a 50/60 Hz. Antes e depois da etapa da limpeza as peças foram passadas por água desionizada. Para garantir que as amostras não iam para o banho de cobre com água, estas foram secas com ar comprimido. Na Figura 15, é possível ver o equipamento usado para a limpeza com ultrassons.



Figura 15 - Equipamento de limpeza por ultrassons.

Como o LCP é um material que metaliza com facilidade, apenas foi utilizado um dos banhos de cobre, MID Copper 100 XB Build, em vez dos dois banhos de cobre como recomendado pelo fornecedor para materiais como o PC, que são de difícil metalização.

O banho de cobre foi mantido a 60 °C e as peças foram colocadas todas ao mesmo tempo para garantir que foram metalizadas todas nas mesmas condições, e estiveram no banho 1 hora. Na Figura 16 é possível ver o banho de cobre que foi usado para a metalização dos canais condutores.



Figura 16 - Banho de cobre.

Neste caso, as peças não foram colocadas nos banhos de níquel e ouro, porque a camada de ouro é uma camada de proteção para evitar a oxidação dos circuitos e a camada de níquel apenas é usada para evitar a difusão da camada de ouro para a camada de cobre, e o objetivo neste caso é perceber se há influência dos parâmetros de injeção na metalização, ou seja, se os canais metalizam ou não, e medir a rugosidade após a metalização.

4.9. Medição da Rugosidade

A rugosidade superficial das amostras é um fator importante para o método LDS. Na teoria, quanto maior a rugosidade superficial da amostra depois da irradiação laser, melhor será a qualidade da metalização, uma vez que maior será a adesão entre o polímero e a camada metálica .

O equipamento utilizado para a medição da rugosidade foi um Microscópio ótico de mediação 3D, do modelo InfiniteFocusSL da marca Alicona, presente no Polo de Inovação em Engenharia de Polímeros, PIEP. Na Figura 17 é possível ver uma imagem do equipamento que foi utilizado.



Figura 17 - Equipamento de medição de rugosidade.

A medição da rugosidade foi realizada nas amostras após a moldação por injeção, após a estruturação laser e após a metalização. As Rugosidades analisadas foram a Ra, Rq e Rz, segundo a norma ISO 4287 e a norma ISO 4288. A rugosidade Ra é rugosidade média do perfil, a rugosidade Rq é a rugosidade quadrática do perfil, e por fim, a rugosidade Rz é a rugosidade média do pico ao vale.

4.10. Resistência elétrica

A resistência elétrica é a capacidade física que um corpo tem de se opor à passagem de corrente elétrica.

A resistência elétrica foi medida na superfície da zona metalizada das amostras com auxílio de um voltímetro e com dois eletrodos.

Esta medição foi feita para validar a qualidade da metalização e se existiu alguma a influência das condições do processo entre as amostras metalizadas.

Capítulo 5. Resultados e Discussão

Com os resultados que se seguem pretende-se estudar a influência dos parâmetros de moldação por injeção na dispersão de cargas ao longo da espessura, discutindo qual das experiências permite obter maior concentração de cargas na zona da casca. São analisados os resultados obtidos de forma experimental, e também os resultados obtidos através de simulações.

5.1. Moldação por injeção

Na Tabela 10 são apresentados os valores obtidos na máquina de moldação por injeção para as diferentes experiências.

Tabela 10 - valores obtidos na moldação por injeção.

Experiência	Pinj (MPa)	tinj (s)	tciclo (s)	tdosagem (s)
1	110	1,46	19,5	6,35
2	94,6	0,79	20,5	6,28
3	99,6	1,49	19,6	6,42
4	111	0,78	18,9	6,78
5	100,3	1,5	19,4	6,14
6	98	0,78	19,4	6,88
7	108	1,76	20,6	8,18
8	108,3	0,78	18,1	5,18

Analisando a tabela é possível concluir nas experiências 1, 3, 5 e 7 os valores do tempo de injeção têm um valor próximo de 1,5s que corresponde ao valor de velocidade de injeção de 20 mm/s. E nas experiências 2, 4, 6 e 8 o valor do tempo de ciclo ronda os 0,78 s que corresponde à velocidade de injeção de 40 mm/s.

Na experiência 8, dado que as condições processo, que neste caso, temperatura do fundido de 340 °C, temperatura do molde de 140 °C, correspondem às temperaturas mais elevadas, as amostras finais apresentaram rebarba.

5.1.1. Variação do Peso

Na Figura 17 está apresentado um gráfico com o peso das amostras e o respetivo desvio padrão. Através da análise do gráfico da Figura 18, observa-se que:

- As experiências 1,2, 5 e 6 apresentam massa inferior a 11 gramas e as experiências 3, 4 e 7 apresentam massa superior a 11 gramas, mas a diferença entre as massas é muito reduzida, assim como o desvio padrão.
- A experiência 8 apresenta massa superior a 12 gramas e um desvio padrão de 0,3 gramas entre as amostras da experiência. Como já referido, durante a etapa da moldação por injeção as peças da experiência 8 apresentavam rebarba. Com a aplicação da pressão de compactação, que é aplicada para injetar mais material para o interior da cavidade de forma a compensar contrações volumétricas, entrou mais material para o molde provando o aumento do peso da peça. Para além disso, provavelmente, como o material estava muito fundido, a velocidade de injeção máxima, de 40 mm/s, foi suficiente para permitir que o material escapasse pela cavidade, não sendo a força de fecho suficiente para impedir a ligeira abertura do molde.

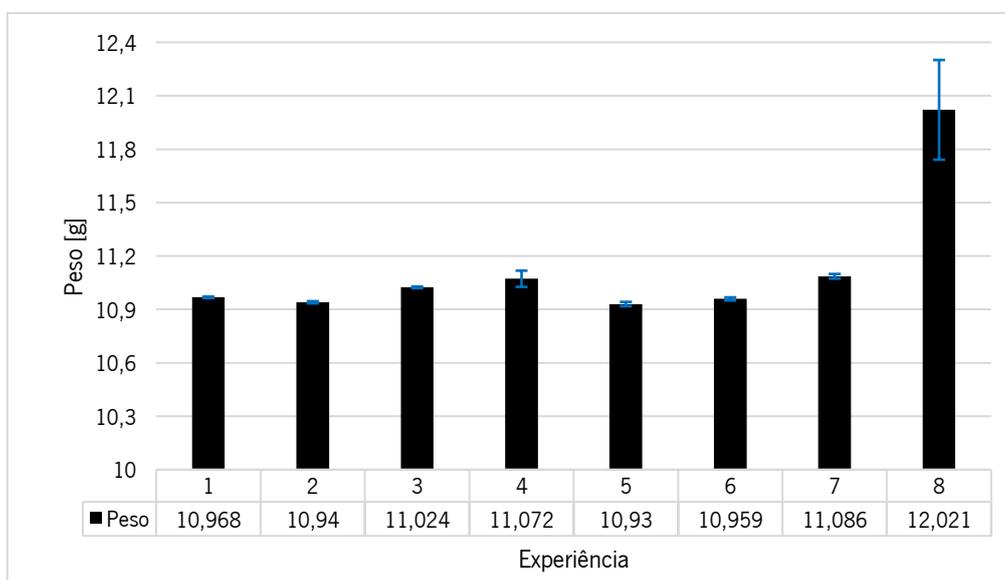


Figura 18 – Peso das amostras.

5.1.2. Contração

Nesta secção apresentam-se os valores da contração para as diferentes experiências. Este estudo foi realizado a fim de se compreender se as variações das condições de processamento promovem diferenças significativas na contração.

5.1.2.1. Contração na direção do fluxo

Através da análise do gráfico da Figura 19 é possível retirar algumas conclusões:

- Na direção do fluxo todas as experiências apresentam valores muito baixos de contração, ou seja, a peça contrai menos na direção do fluxo.
- A experiência com contração maior é a experiência 5. Na Experiência 5 as peças foram injetadas com temperatura do molde máxima (140°C) e temperatura do fundido mais baixa (330°C). Como a temperatura do molde é elevada, explica o porquê de o material demorar mais a arrefecer dentro da cavidade moldante promovendo o aumento da contração.

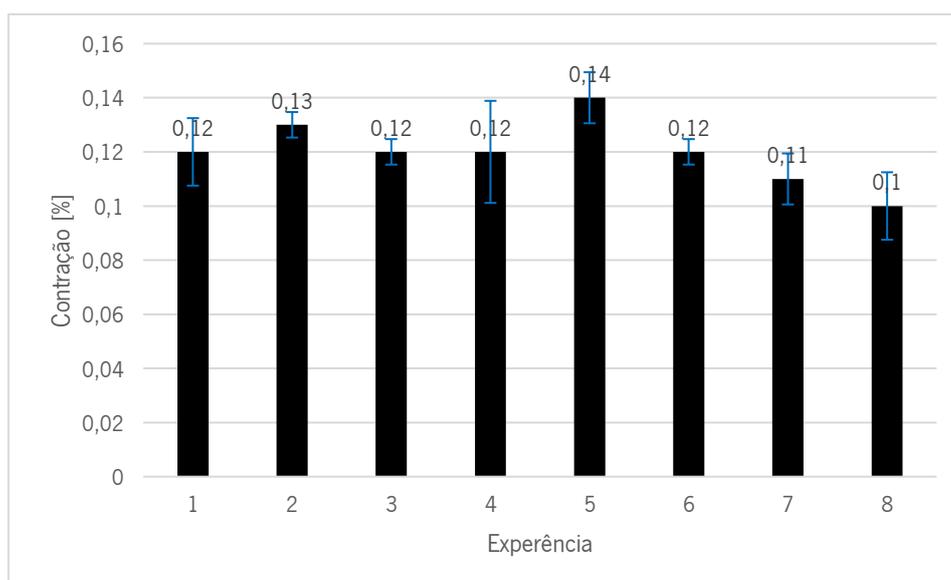


Figura 19 - Contração na direção do fluxo.

5.1.2.2. Contração na direção transversal ao fluxo

Como já seria de esperar, visto que o LCP é um material carregado, a contração na direção transversal é superior à contração na direção do fluxo. Contudo, os valores de contração obtidos são todos abaixo de 0,5%, como pode ser analisado no gráfico da Figura 20.

É possível concluir também que as experiências 6, 7 e 8 apresentam contração maior na direção transversal ao fluxo. Estas Experiências foram realizadas à temperatura do molde superior, de 140 °C.

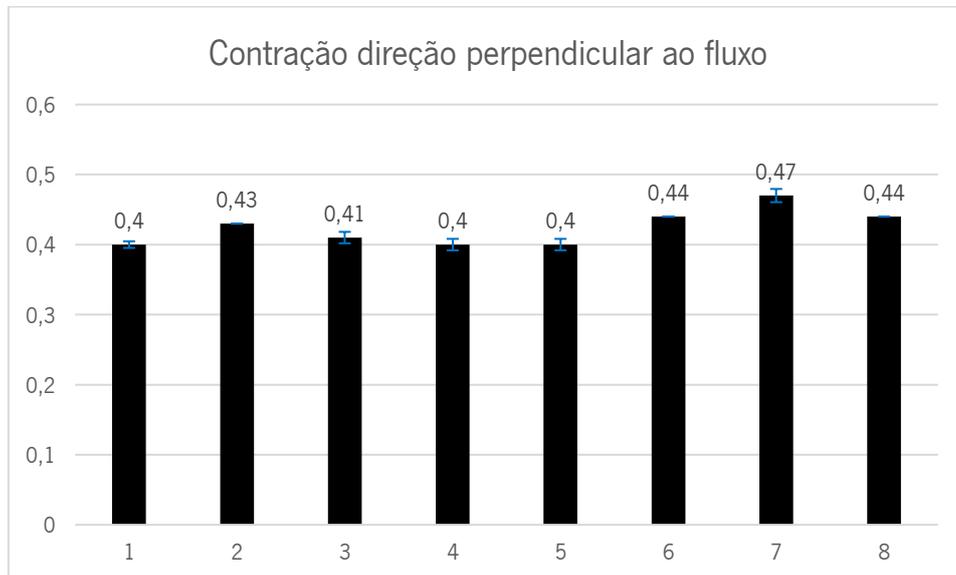


Figura 20 - Contração na direção transversal ao fluxo.

5.1.2.3. Contração na espessura da peça

Através da análise do gráfico da Figura 21 é possível concluir que:

- A experiência 8 apresentam valor de contração negativo, ou seja, as peças apresentam espessura superior. Estes resultados mostram que a peça sofreu uma sobrecompactação.
- A experiência 7 foi a que sofreu menor contração, de 0,31%.

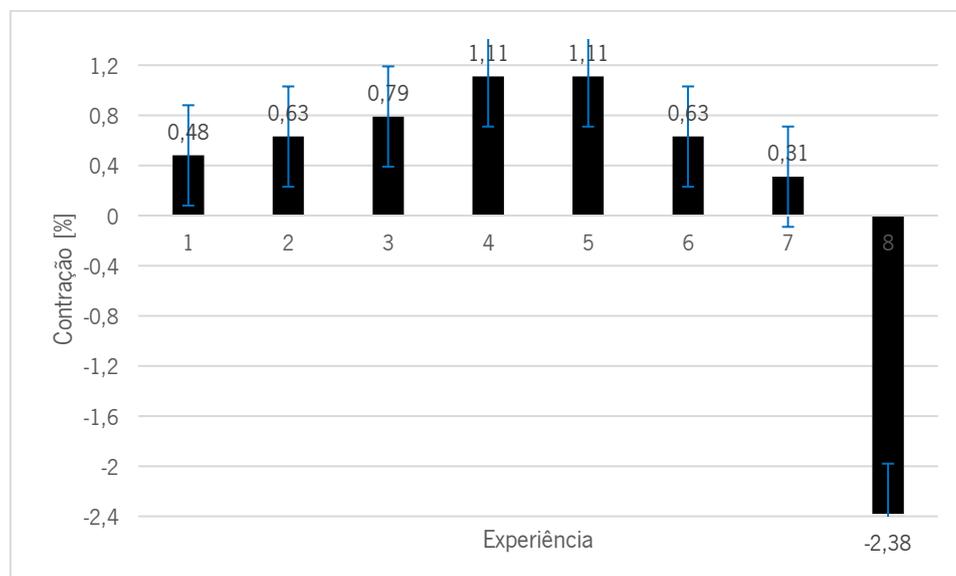


Figura 21 - Contração na espessura.

5.2. Análise microestrutural

5.2.1. Microscopia ótica, MO

Na Figura 21 é possível ver a microestrutura do LCP ao longo da espessura avaliada por microscopia ótica.

Numa primeira avaliação à parte da estrutura laminar do LCP, não é possível avaliar a distribuição e das cargas na matriz de LCP. No anexo III, é possível verificar as imagens das experiências efetuadas.

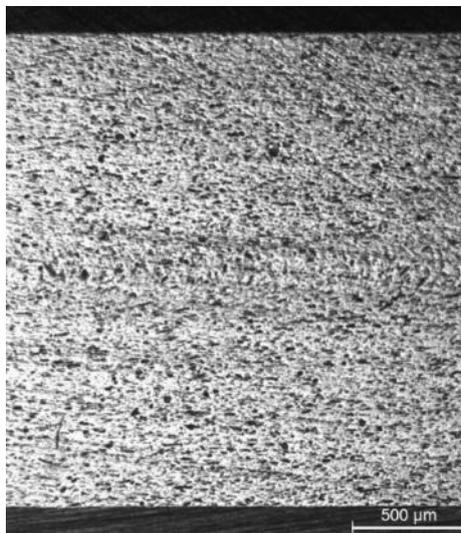


Figura 22 – Análise morfológica de uma amostra da experiência (objetiva 5x) .

Através de uma análise MO não foi possível analisar a distribuição de cargas.

Como referido anteriormente, na experiência 8, as amostras apresentaram rebarba, contudo, a Figura 23, é possível verificar na zona do núcleo, a existência de pontos pretos de grande dimensão que correspondem a vazios no núcleo da peça. Este fenómeno poderá estar relacionado por acumulação de gases na cavidade. No entanto a análise foi realizada apenas a uma amostra, o que não permite tirar conclusões.

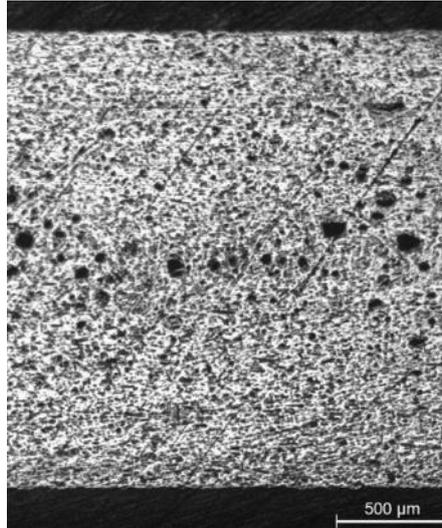


Figura 23 – Análise morfológica de uma amostra da experiência 8 (objetiva 5x) .

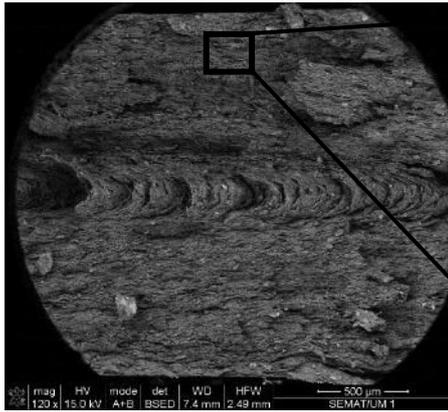
Com os resultados obtidos, não se consegue retirar conclusões sobre a influência dos parâmetros de injeção na distribuição de cargas na matriz, uma vez que nas imagens obtidas todas as amostras aparentam apresentar uma distribuição uniforme de cargas ao longo da espessura. Conclui-se apenas que as condições da experiência 8, que correspondem a temperatura do fundido de 340°C, temperatura do molde de 140 °C e velocidade de injeção de 40 mm/s provocaram defeitos no núcleo da peça.

5.2.2. Microscopia eletrônica de varrimento, SEM

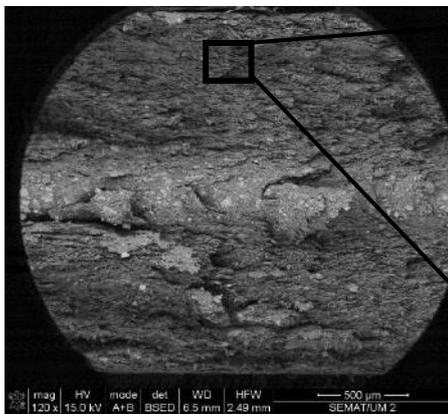
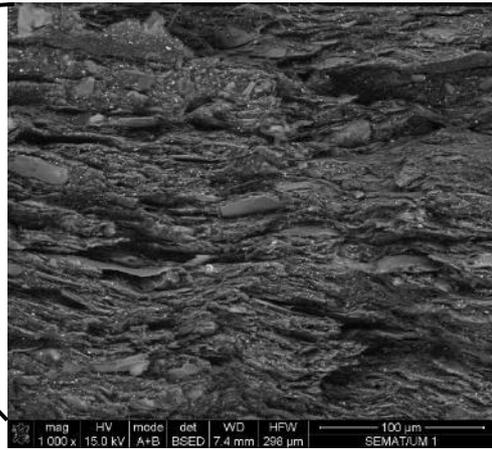
A microscopia eletrônica de varrimento permitiu avaliar a dispersão de cargas metalo-orgânicas ao longo da espessura. Nas Figura 24 e Figura 25 encontram-se representadas as imagens obtidas das superfícies de fratura do LCP Vectra nas diferentes experiências realizadas, com ampliação da zona da casca.

Nas imagens gerais é possível verificar que a zona do núcleo aparece sempre muito marcada, evidenciando a direção do fluxo. Verifica-se também que existem diferenças notórias entre imagens das diferentes condições.

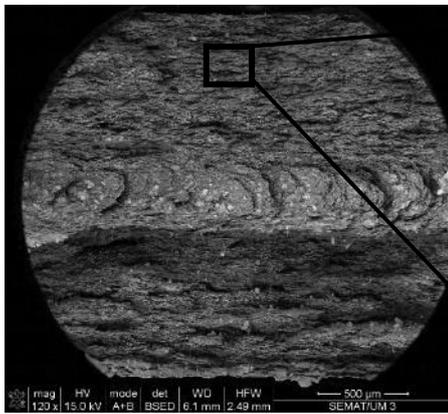
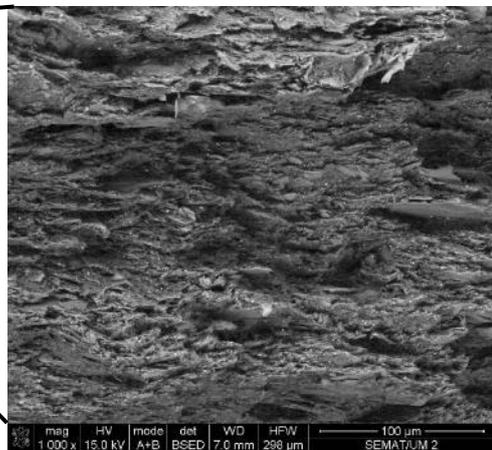
Analisando a imagem experiência 8 presente na Figura 25, é possível ver novamente a presença de vazios no núcleo da peça. É importante referir que as imagens da MO e SEM foram retiradas da mesma amostra. Como a peça apresenta defeitos, não serão feitas comparações das restantes experiências com a experiência 8.



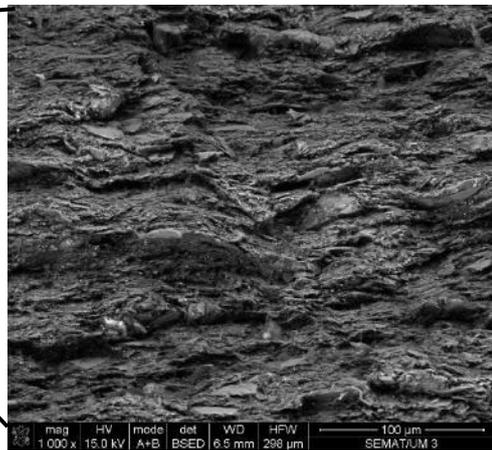
Exp.1: $T_i = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$

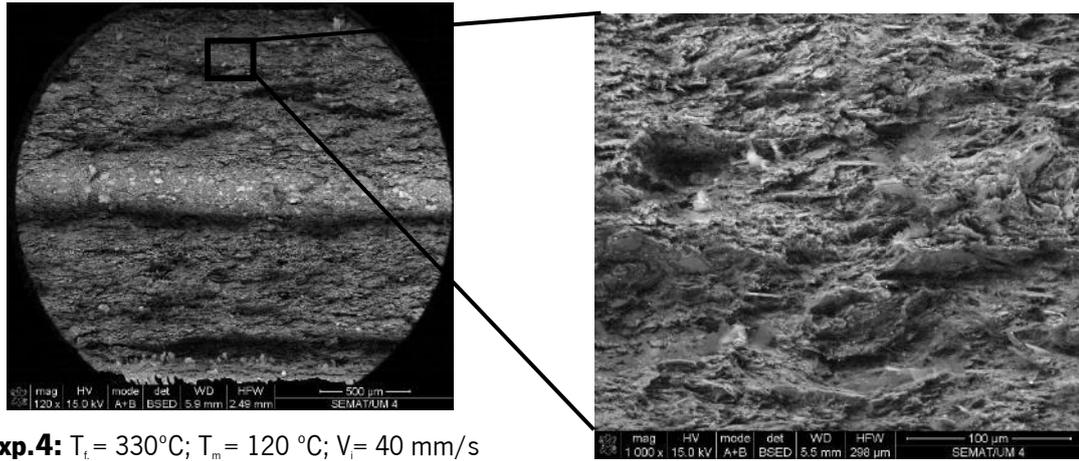


Exp.2: $T_i = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$



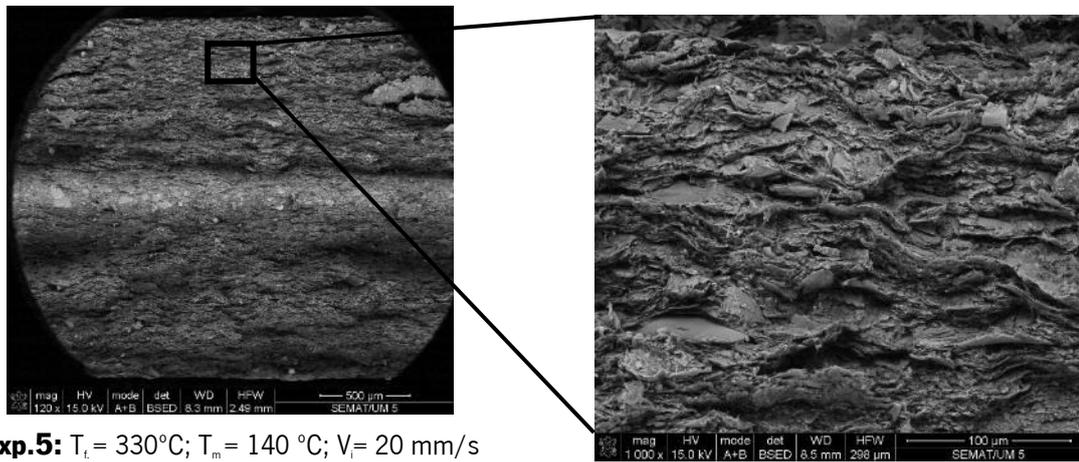
Exp.3: $T_i = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



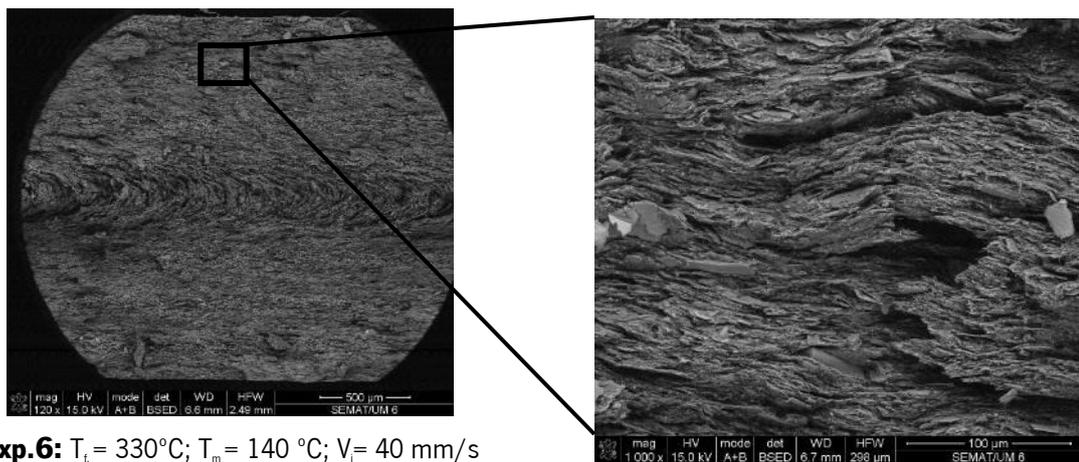


Exp.4: $T_i = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$

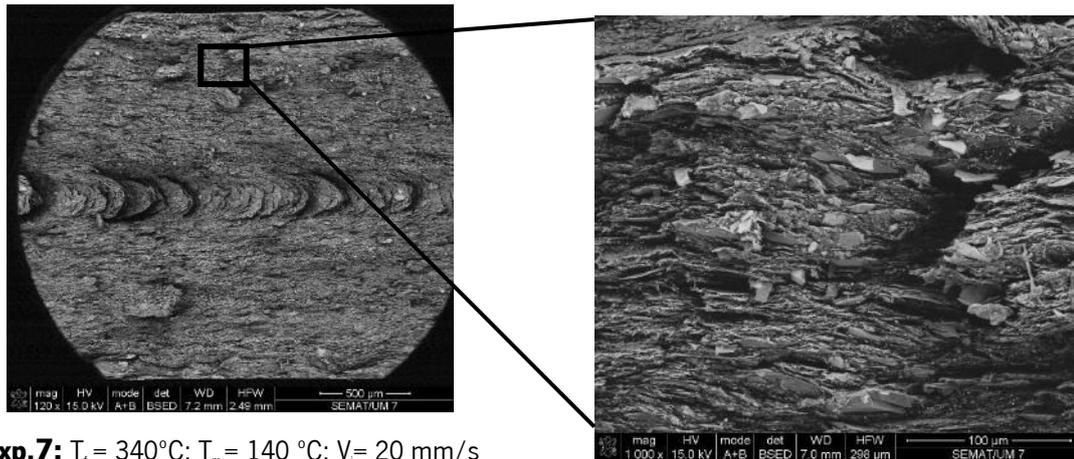
Figura 24 - Imagens obtidas do SEM das experiências 1 a 4 (Esquerda: Ampliação 120x, 15kv; Direita: Ampliação 1000x, 15 kv).



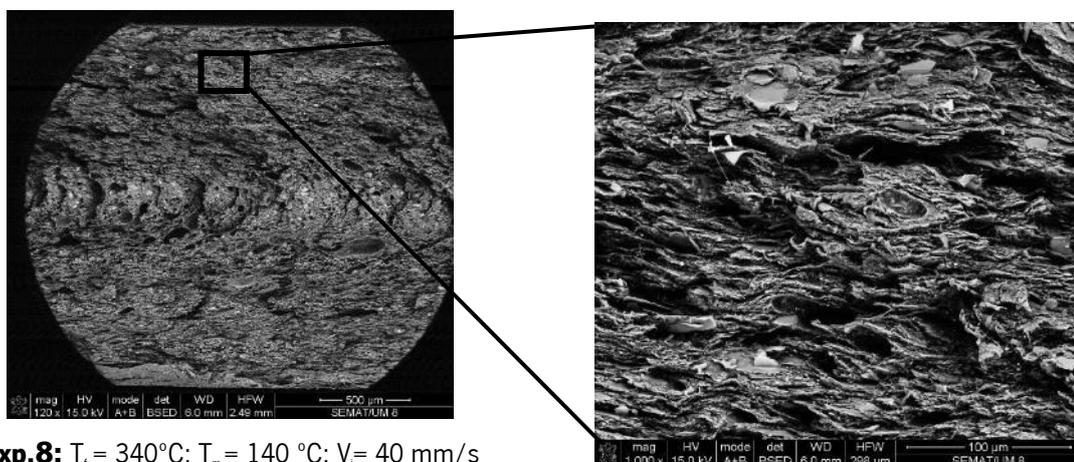
Exp.5: $T_i = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



Exp.6: $T_i = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$



Exp.7: $T_i = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



Exp.8: $T_i = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$

Figura 25 - Imagens obtidas do SEM das experiências 5 a 8 (Esquerda: Ampliação 120x, 15kv; Direita: Ampliação 1000x, 15 kv)

Analisando os parâmetros de injeção que foram alterados é possível retirar algumas conclusões a cerca da distribuição de cargas ao longo da espessura. Na Figura 24 estão representadas as experiências com temperatura do molde de 120°C .

Quando comparadas as imagens gerais da espessura da experiência 1 com a experiência 2 e a experiência 3 com a experiência 4, é possível verificar o efeito do aumento da velocidade de injeção. Com temperatura do molde de 120°C , em ambos os casos o aumento da velocidade de injeção de 20 mm/s para 40 mm/s aparenta não ser benéfico para o aumento de cargas na zona da casca. O que parece ocorrer é o aumento da concentração de cargas no núcleo que é exatamente o efeito oposto ao que é pretendido.

Com a temperatura do molde de 140°C , Figura 25, e comparando a experiência 5 com a experiência 6, aparenta acontecer o mesmo efeito.

Comprando a experiência 3 com a experiência 1 e a experiência 4 com a experiência 2 da Figura 24, é possível analisar o efeito do aumento da temperatura do fundido. Parece ocorrer um aumento das cargas na região da casca o que significa que o aumento da temperatura do fundido quando o molde de encontra a 120°C aparenta ter um efeito positivo. O mesmo acontece quando comparadas as experiências 5 e 7 na Figura 25.

Para comparar a variação da temperatura do molde, avaliou-se primeiro as experiências com velocidade de injeção de 20 mm/s e temperatura do fundido de 330°C, ou seja, as experiências 3 e 5. Neste caso, o aumento da temperatura do molde parece promover maior concentração de cargas na região do núcleo, não sendo um efeito benéfico para aplicações MID.

Passando para as experiências com velocidade de injeção de 20 mm/s e temperatura do fundido de 340°C, ou seja, as experiências 1 e 7, o aumento da temperatura do molde parece apresentar um efeito positivo.

Por último, as experiências com velocidade de injeção 40 mm/s e temperatura do fundido de 330°C, experiências 4 e 6, o aumento da temperatura do molde parece promover maior concentração na superfície.

Analisando agora as imagens da zona da casca (lado direito) na Figura 24 e Figura 25, as amostras que aparentam ter maior concentração de cargas na zona da casca são as amostras das experiências 1, 2, 6 e 7.

É ainda visível que o material se encontra carregado com pelo menos dois tipos de cargas metálicas diferentes, partículas metálicas (destacadas com um brilho diferente, mais claro) e cargas de maior dimensão (em formato de lascas), comprovado pela análise EDS, apresentada na Figura 26. A partir desta análise é determinado que além da elevada quantidade (esperada) de carbono (C) e oxigênio (O) inerentes à estrutura polimérica, está também presente em maior quantidade cobre (Cu), crômio (Cr), magnésio (Mg) e silício (Si), representando os elementos metalo-orgânicos referidos na literatura como sendo as cargas normalmente utilizadas para LDS. É de salientar que não apresenta paládio, sendo um material referido como muito usado também para LDS [37], [38].

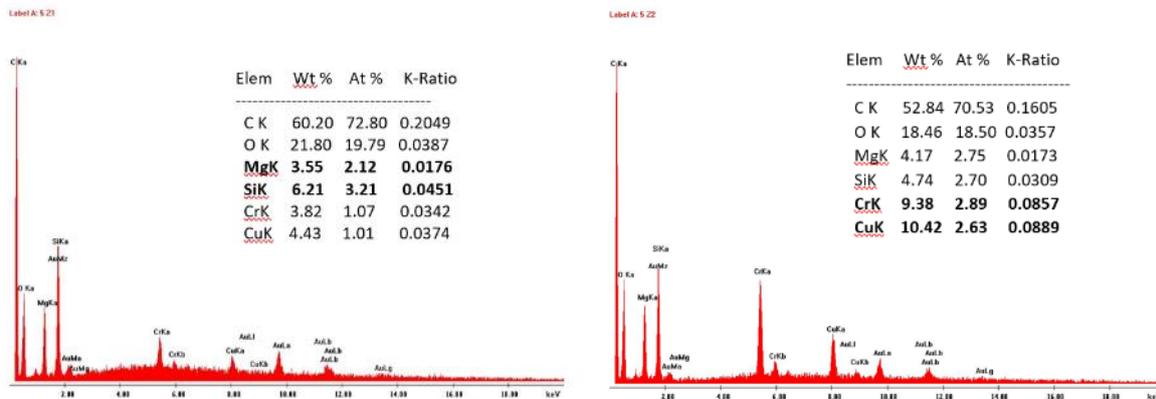
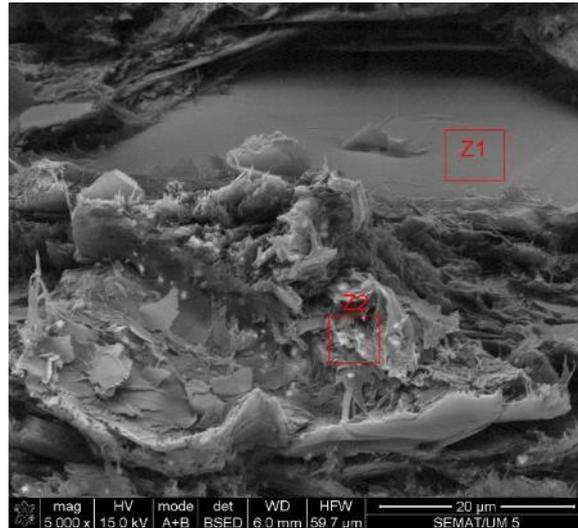


Figura 26 - Análise de EDS da superfície da amostra de LCP Vectra, e respectivos gráficos de elementos (Z1 e Z2) e percentagem atômica.

Na Figura 26 é possível observar a superfície da amostra de LCP após a injeção, lado a), e após a passagem do laser para estruturação, lado b). Ao analisar a imagem é facilmente identificado as duas regiões distintas, existindo uma maior rugosidade aparente no lado estruturado (b), como era de esperar dado que a rugosidade das amostras pode ser determinante nas deposições da metalização para a tecnologia LDS.

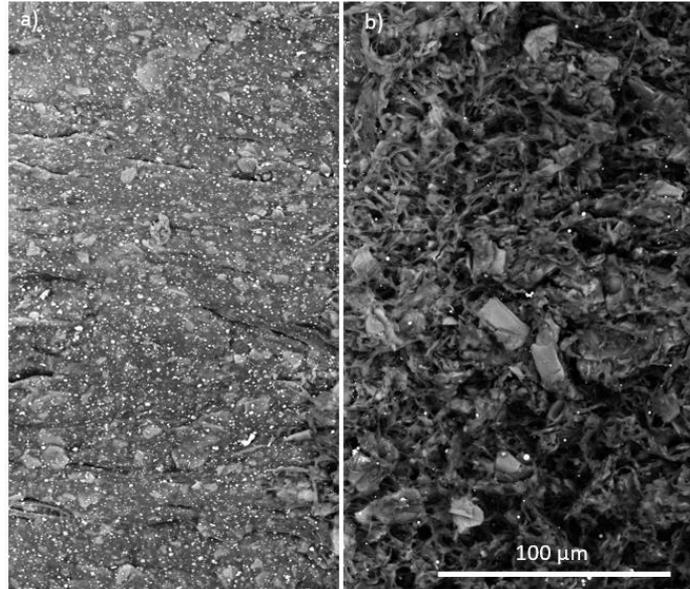
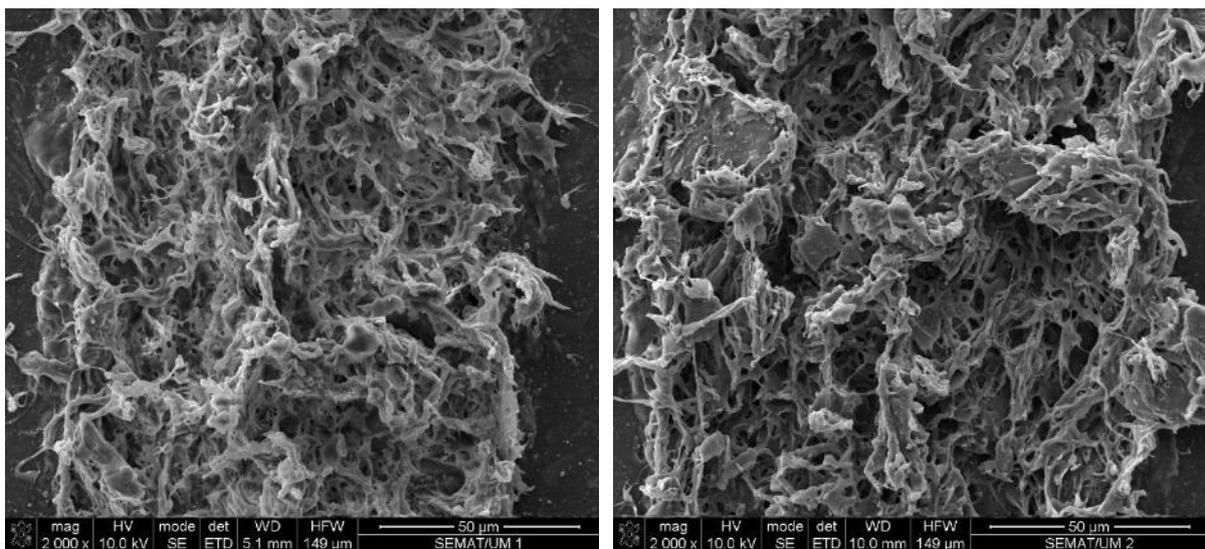


Figura 27 – Análise SEM de uma amostra de LCP Vectra, a) região não estruturada, b) região com estruturação laser (Ampliação 1000x; 15kv).

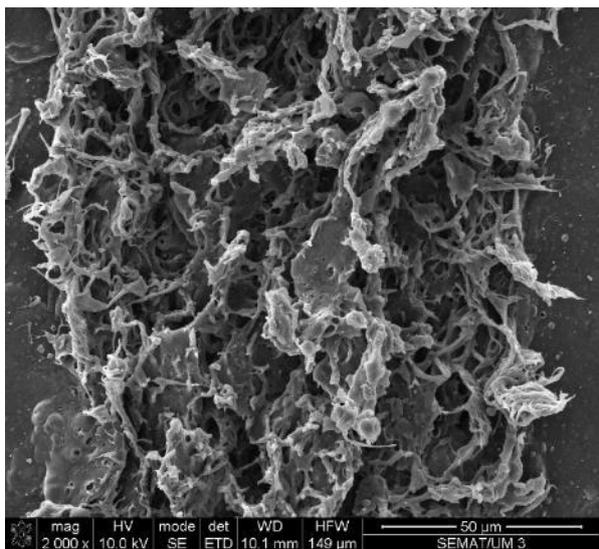
Na Figura 28 é possível ver imagens das amostras após a estruturação a laser. Ao analisar as imagens é possível retirar algumas conclusões:

- As imagens 1, 3 e 8 aparentam ter uma largura menor do canal estrutura.
- As amostras 1, 4, 5, 6 e 7 aparentam ter uma estrutura mais “fechada” depois da passagem pelo laser, ao contrário da amostra 2, 3 e 8 que aparentam ter uma estrutura mais “aberta”.

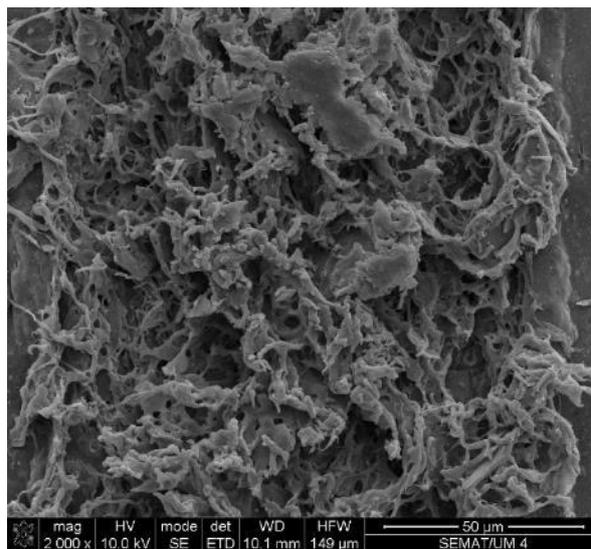


Exp.1: $T_i = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 20 \text{ mm/s}$

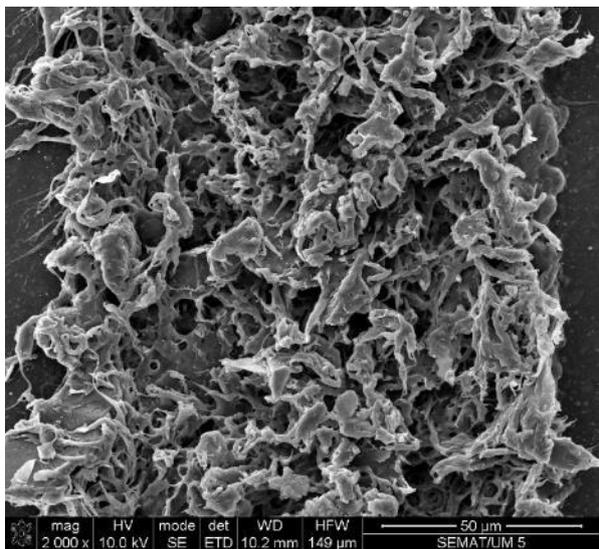
Exp.2: $T_i = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 40 \text{ mm/s}$



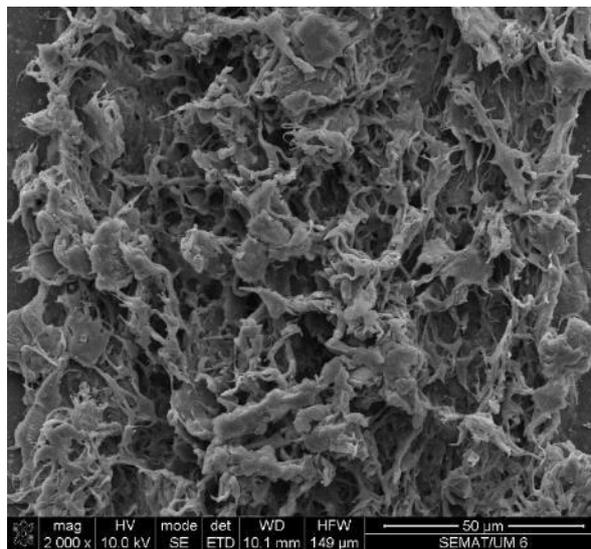
Exp.3: $T_r = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



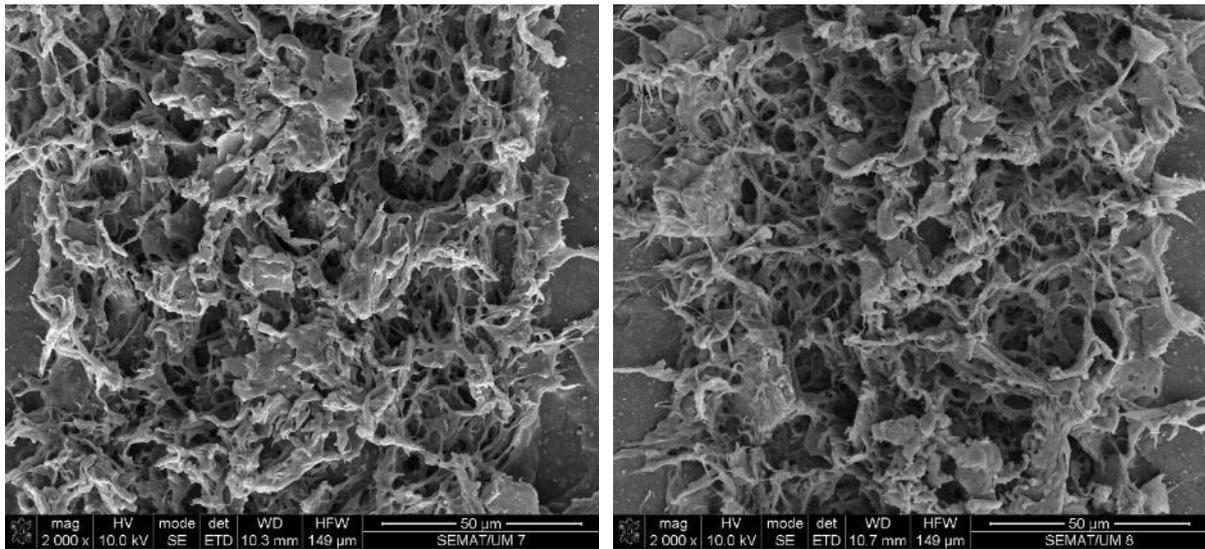
Exp.4: $T_r = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$



Exp.5: $T_r = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



Exp.6: $T_r = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$



Exp.7: $T_r = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$

Exp.8: $T_r = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$

Figura 28 - Imagens SEM das amostras depois da estruturação laser.

5.3. Simulações

Neste capítulo são analisados todos os resultados referentes às simulações efetuadas no programa Moldex3D 2021.

Analisando a Tabela 11 é possível concluir que os valores do tempo de injeção, tempo de ciclo e tempo de compactação apresentam valores muito semelhantes com os que foram obtidos experimentalmente.

A pressão de injeção apresenta valores muito inferiores, o que significa que o software não conseguiu simular o que realmente aconteceu experimentalmente. Um motivo para o qual isso pode ter acontecido é que o software considera que todas as cargas no material são partículas esféricas, com as mesmas dimensões, e, através das análises realizadas aos discos injetados já foi demonstrado que o material é carregado com, pelo menos, dois tipos de cargas diferentes e com diferentes tamanhos e formas. Esta característica do material pode influenciar a sua capacidade em fluir na cavidade, não sendo, no entanto, considerado no software de simulação.

Tabela 11 - Dados de injeção obtidos nas simulações.

Experiência	Pinj (MPa)	tinj (s)	tciclo (s)	t ciclo no final da compactação (s)
1	6,01	1,56	21,56	6,61
2	7,69	0,77	20,77	5,88
3	7,48	1,56	21,56	6,6
4	8,98	0,77	20,77	5,84
5	6,9	1,55	21,55	6,6
6	8,98	0,77	20,77	5,94
7	5,71	1,55	21,55	5,88
8	7,34	0,77	20,77	6,6

5.3.1. Contração

Na Figura 29 está demonstrado como foi medida a contração no software nas três direções, direção do fluxo, direção perpendicular ao fluxo e na espessura. As restantes imagens encontram-se no anexo V.

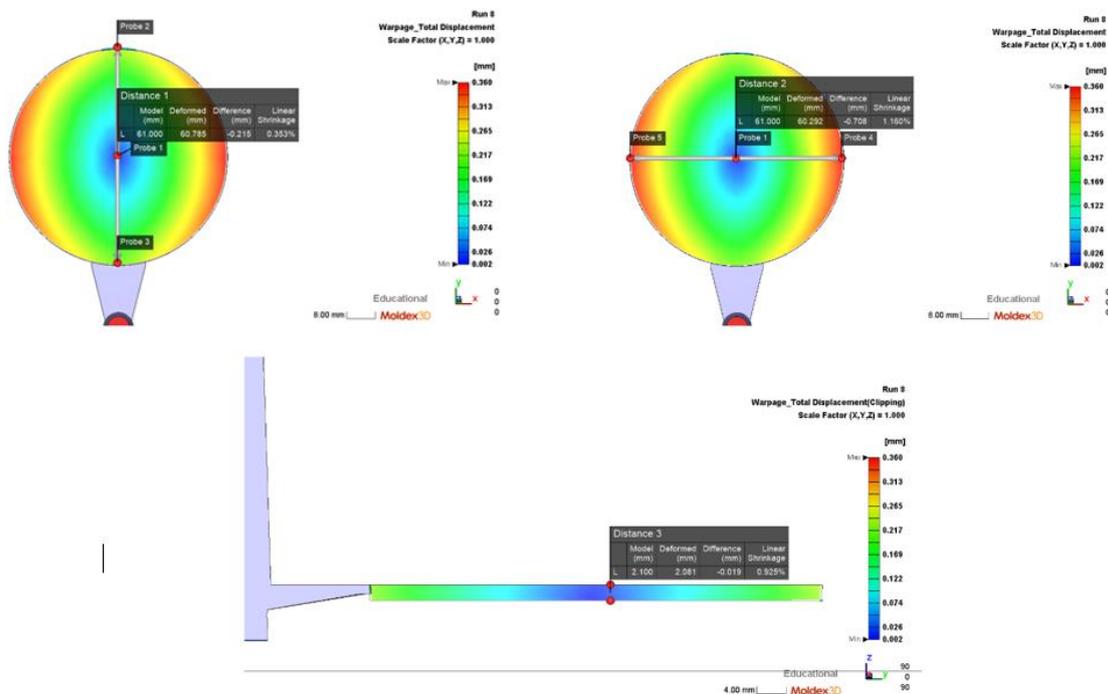


Figura 29 - Demonstração da medição da contração no Moldex3D.

Analisando o gráfico da Figura 30 e da Figura 31 verifica-se que também nas simulações as moldações sofreram maior contração na direção transversal ao fluxo, tal como seria de esperar por ser um material carregado. Os valores das contrações obtidos tanto na direção transversal como na direção do fluxo são maiores que nos resultados experimentais, mas continuam a ser valores de contração reduzidos.

Na direção do fluxo, as experiências que mais sofreram contração foram as experiências 2, 7 e 8, ao contrário do que aconteceu nos resultados experimentais onde estas experiências foram as que apresentavam valores de contração mais reduzidos.

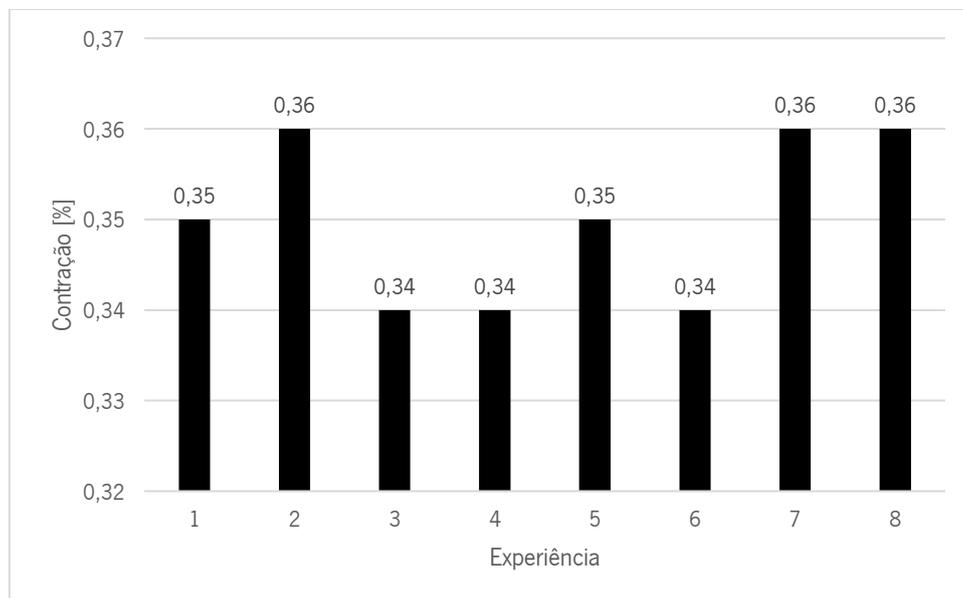


Figura 30 - Contração na direção do fluxo medida no Moldex.

Na direção transversal ao fluxo, as experiências que mais sofreram contração foram a 4 e a 6, e a que apresenta menor contração é a experiência 8.

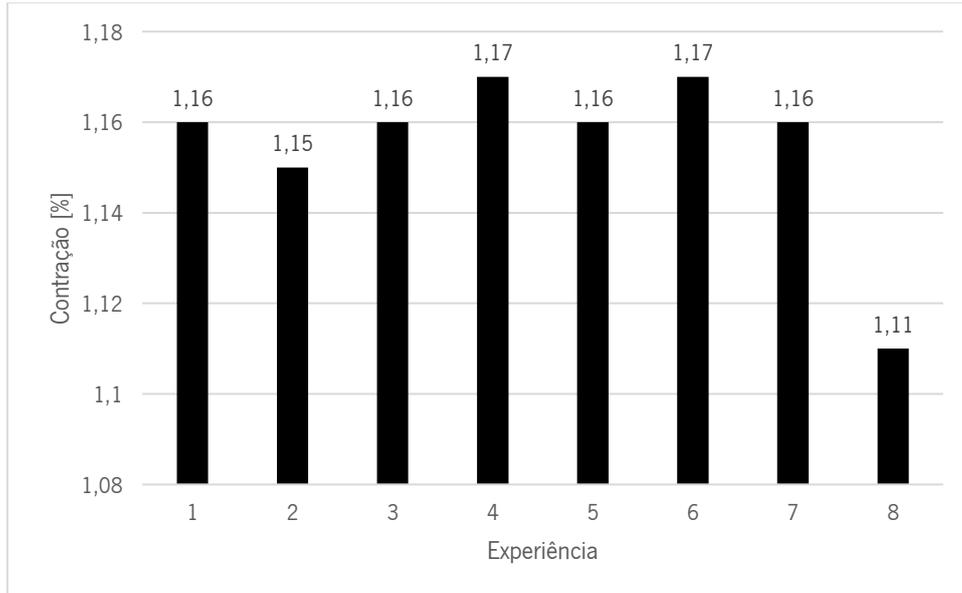


Figura 31 - Contração na direção transversal ao fluxo medida no Moldex.

Na **Figura 32** é possível analisar a contração na espessura da peça. As experiências 3, 4 e 8 apresentam contração menor. As restantes experiências apresentam um valor de contração muito próximo, por volta de 0,9%.

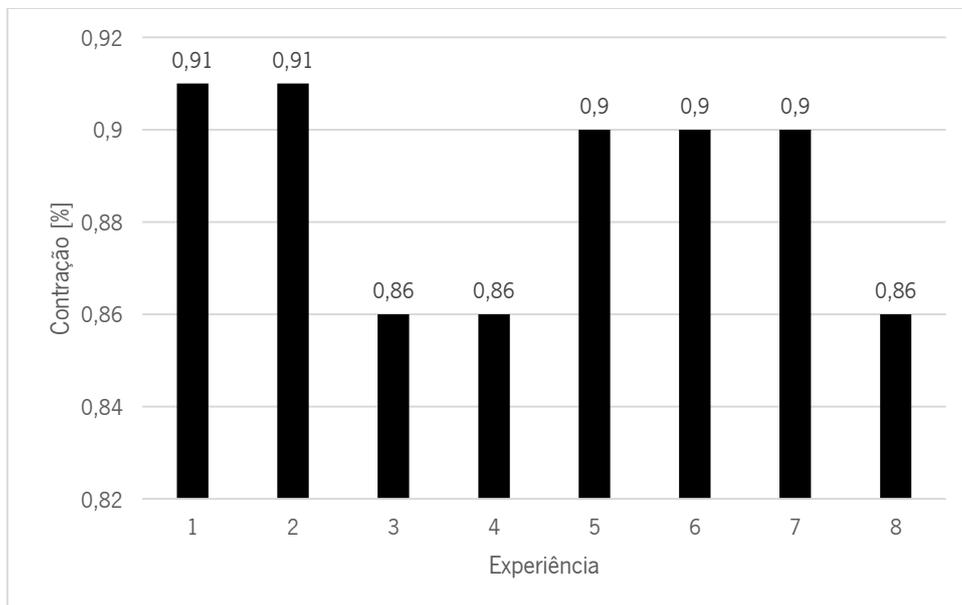


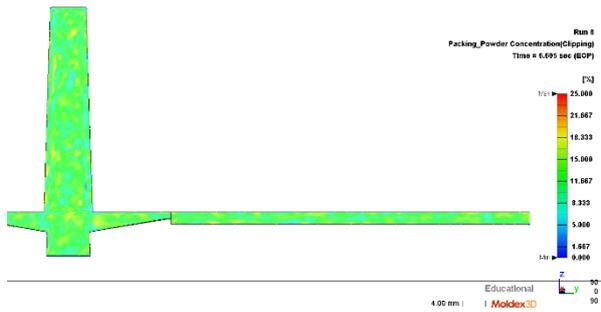
Figura 32 - Contração na espessura medida no Moldex.

5.3.2. Concentração de cargas

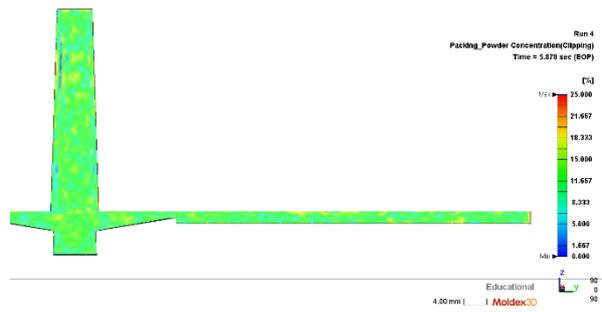
Ao analisar a Figura 33, verifica-se que para todas as experiências, as cargas estão distribuídas de forma uniforme ao longo de toda a peça, uma vez que, todas apresentam a mesma cor (verde). Verifica-se

também que em alguns pontos na casca existe maior concentração, que pode ser visto pela cor amarela e vermelha.

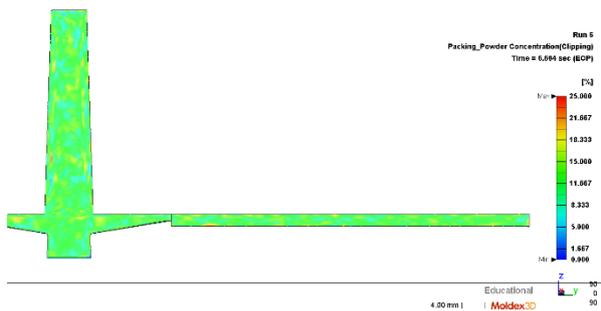
Os resultados não são fidedignos com a realidade, uma vez que, como já foi referido, o *Software* considera que as cargas são partículas esféricas, com as mesmas dimensões e na realidade o material é carregado com cargas de diferentes formas e tamanho.



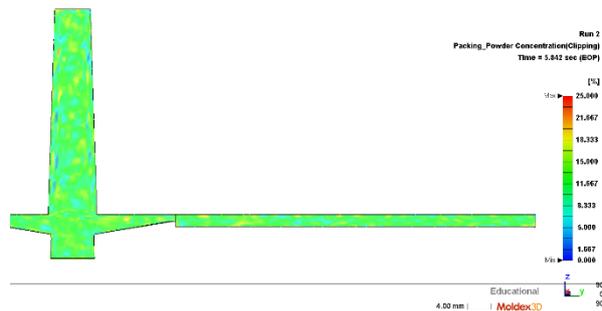
Exp.1: $T_f = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



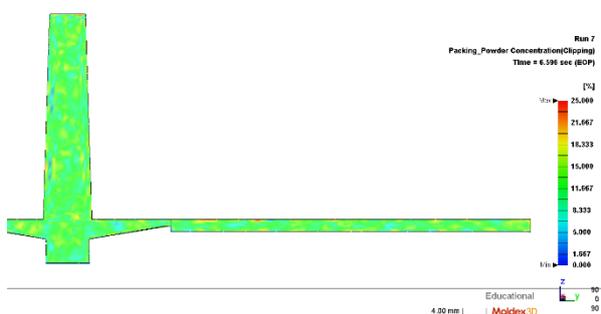
Exp.2: $T_f = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$



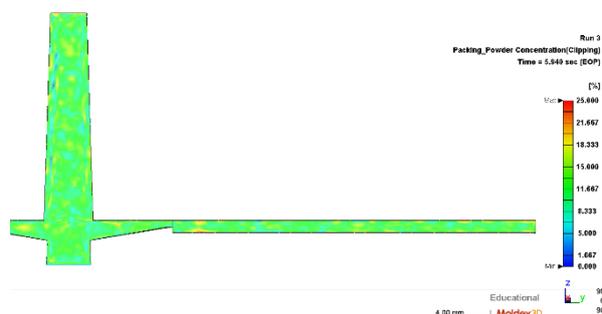
Exp.3: $T_f = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



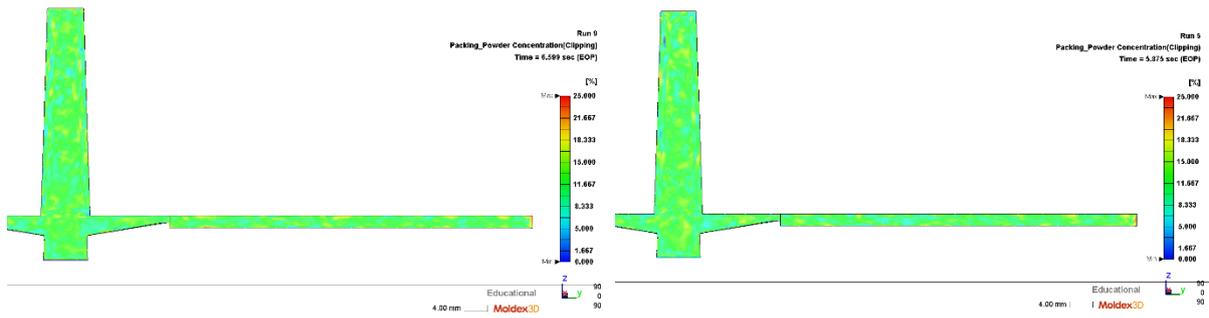
Exp.4: $T_f = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$



Exp.5: $T_f = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



Exp.6: $T_f = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$



Exp.7: $T_t = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 20 \text{ mm/s}$

Exp.8: $T_t = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 40 \text{ mm/s}$

Figura 33 – Concentração de cargas ao longo da espessura.

5.4. Metalização

Através da análise da Figura 34, onde se encontram as peças metalizadas das amostras 1, 2, 6 e 7 é possível ver que todas as peças metalizaram, no entanto é perceptível a variação do revestimento de cobre nas zonas com área superior.

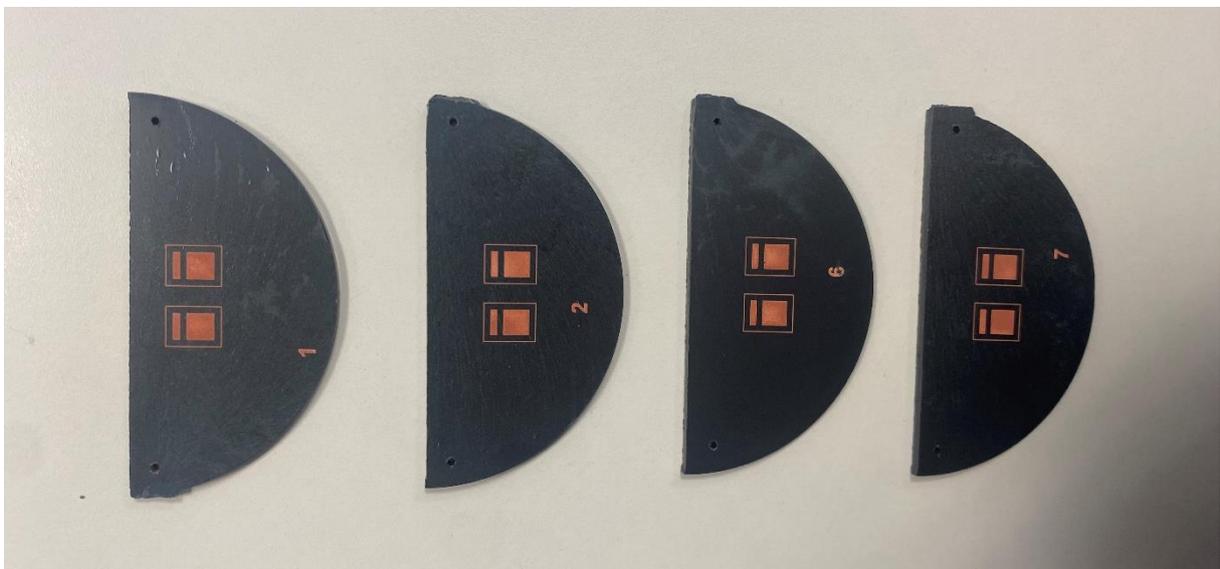


Figura 34 - Amostras 1, 2, 6 e 7 após metalização.

5.5. Mediação da rugosidade

Através da análise da Tabela 12 é possível retirar algumas conclusões:

- O disco com menor rugosidade após o processo de injeção foi o disco 1. (Molde com as paredes ligeiramente danificadas e quanto mais altas as temperaturas, mais fácil de replicar os defeitos para a superfície da peça).
- Como seria espectável, houve um aumento da rugosidade em todas as amostras após a estruturação laser. Como os valores de R_a , R_q e R_z são muito semelhantes em todas as amostras, indica que esses valores podem estar mais relacionados com os parâmetros do laser, que foram mantidos fixos para todas as experiências, do que com a variação dos parâmetros de injeção.
- Como esperado também, houve uma diminuição na rugosidade após a metalização. Isto acontece porque as partículas depositadas de cobre tendem a homogeneizar a superfície estruturada reduzindo também os valores de R_z .
- Para o método LDS, quanto menor a rugosidade após a metalização melhor, uma vez que significa que houve mais deposição de cobre. Nesse sentido, a experiência que demonstrou melhor desempenho foi a 2, seguida da experiência 6.

Tabela 12 – Valores de Ra, Rq e Rz obtidos para os discos após moldação por injeção (injetado), após irradiação laser (estruturado) e após a metalização (metalizado).

	Disco	Ra	Rq	Rz
Disco 1	Injetado	399,02575 nm	589,279 nm	5,48365 µm
	Estruturado	11,40885 µm	14,58765 µm	100,29605 nm
	Metalizado	10,63775 µm	12,76385 µm	64,3333 µm
Disco 2	Injetado	426,9402 nm	643,787 nm	6,558 µm
	Estruturado	11,19695 µm	14,1883 µm	96,41895 µm
	Metalizado	8,662 µm	10,536 µm	60,3614 µm
Disco 6	Injetado	473,41995 nm	689,12335 nm	6,04105 µm
	Estruturado	11,4435 µm	14,53175 µm	95,39555 µm
	Metalizado	9,72905 µm	11,83935 µm	63,23025 µm
Disco 7	Injetado	817,08805 nm	1,38705 µm	11,92475 µm
	Estruturado	11,4678 µm	14,5101 µm	98,79325 µm
	Metalizado	11,3652 µm	13,99995 µm	77,2591 µm

5.6. Resistência elétrica

Ao analisar a Tabela 13, é possível verificar que os valores da resistência medidos são muito baixos, o que significa que o material é muito condutor mostrando uma boa metalização final da peça.

Tabela 13 – Valores obtidos na medição da resistência.

Experiência	Resistência [Ω]	Desvio-Padrão
1	0,26	0,26 ± 0,05
2	0,22	0,22 ± 0,04
6	0,24	0,24 ± 0,05
7	0,24	0,24 ± 0,05

Capítulo 6. Conclusão e Trabalhos futuros

Conclusão

O objetivo deste trabalho era estudar a influencia das condições do processamento na dispersão das cargas da matriz polimérica usada na tecnologia 3DMID.

Com base numa caracterização morfológica das amostras e medição da rugosidade, antes e depois da metalização, foram avaliados os efeitos da variação dos parâmetros de injeção, nomeadamente a temperatura do fundido, a temperatura do molde e a velocidade de injeção na distribuição das cargas que compõe a matriz polimérica.

Adicionalmente o estudo foi complementado com o estudo de simulações no Moldex3D.

Os resultados mostraram que as condições temperatura do molde de 120 °C, temperatura do fundido de 340 °C e velocidade de injeção 40 mm/s (experiência 2) permitem promover uma maior concentração das cargas na casca, contudo, a caracterização morfológica das amostras e medição da rugosidade, antes e depois da metalização, e posterior medição da resistência elétrica permitem concluir que as condições de processo de injeção não foram suficientes para promover elevadas concentrações das cargas organometálicas a fim de se notar alterações significativas na qualidade final das peças metalizadas.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram identificar novas vias para dar continuidade ao estudo das variáveis do processo da moldação por injeção, que têm influência na distribuição de cargas ao longo da espessura. Portanto, sugere-se os seguintes tópicos como trabalhos futuros:

- Realizar um novo DOE com uma maior amplitude de valores entre as condições de processo, de modo a sentir-se maior impacto nos resultados obtidos.
- Estudar novos materiais adequados para a tecnologia LDS. Otimizar as condições de processamento para cada material e comparar os resultados obtidos entre os diferentes materiais, nomeadamente na metalização e condutividade elétrica.
- Estudar a influência da geometria através da escolha de geometrias mais complexas.

Referências Bibliográficas

- [1] PIEP (25 de março de 2021). Retirado de: [PIEP](#)
- [2] J. Franke, "Three-Dimensional Molded Interconnect Devices (3D-MID)", primeira ed., Hanser Publications, Munich, 2014. ISBN: 978-1-56990-551-7.
- [3] C. Jürgenhake, T. Falkowski, e R. Dumitrescu, "Classification of MID-prototypes", 12th International Congress Molded Interconnect Devices (MID) Conference IEEE, (2016).
- [4] N. Heining, W. John, e H. Böbler, "Manufacturing of molded interconnect devices from prototyping to mass production with laser direct structuring", 6th International Congress Molded Interconnect Devices (MID) Conference IEEE, 157–178 (2004).
- [5] C. Fechtelpeter et al., "Reability in MID: Barriers, potentials, fiels of action", 12th International Congress Molded Interconnect Devices (MID) Conference IEEE, 88–93 (2016)
- [6] B. Bachy, "Experimental Investigation, Modeling, Simulation and Optimization of Molded Interconnect Devices (MID) Based on Laser Direct Structuring (LDS)", Ph.D. Thesis, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Erlangen, Germany, 2017.
- [7] A. Islam, "Two component micro injection moulding for moulded interconnect devices", Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, Department of Mechanical Engineering, February 2008.
- [8] T. Mager, C. Jurgenhake, e R. Dumitrescu, "Functionalization of additive manufactures components with laser direct structurable lacquer", 13th International Congress Molded Interconnect Devices (MID) Conference IEEE, 75-83 (2018).
- [9] A. Islam, H. N. Hansen, P. T. Tang, e J. Sun, "Process chains for the manufacturing of molded interconnect devices", *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 42: 831–841 (2009).
- [10] P. Hunter, "The Adhesion Promotion and Metallisation Process: The Critical Step in Mid Manufacturing", *Circuit World*, 21(3): 28–32 (1995).
- [11] S. Brinkhues, A. Kanthamneni, A. Brose, S. Majcherek, e B. Schmidt, "Investigation of adhesion strength of metallization on thermoplastic and ceramic substrates", 12th International Congress Molded Interconnect Devices (MID) Conference IEEE, 1–6 (2016).
- [12] A. Brunet et al., *Molded Interconnect Devices*, em: I. Fassi e D. Shipley, *Micro-machining Technologies and Their Applications*, primeira ed., Springer, Switzerland, 2017. ISBN: 978-3-319-39650-7.
- [13] A. Islam, H. N. Hansen, P. T. Tang, M. B. Jørgensen e S. F. Ørts, "Two-component micro-injection moulding for MID fabrication", *Plast. Rubber Compos.*, 39 (7): 300–307 (2010).

-
- [14] J. A. Paulsen, M. Renn, K. Christenson, e R. Plourde, "Printing conformal electronics on 3D structures with aerosol jet technology", Future of instrumentation international workshop (FIIW), 47–50 (2012).
- [15] "Three-Dimensional Circuits LPKF LDS: Laser Direct Structuring for 3D Molded Interconnect Devices" (10 de novembro de 2021). Retidado de: [brochure_lpkf_laser_direct_structuring_en.pdf](#)
- [16] "3D-MID for automotive – Complexity in the most compact of spaces" (15 de dezembro de 2021). Retidado de: [3D-MID FOR AUTOMOTIVE - COMPLEXITY IN THE MOST COMPACT OF SPACES - Harting 3D MID \(3d-circuits.com\)](#)
- [17] A. Friedrich, B. Geck, O. Klemp, e H. Kellermann, "On the design of a 3D LTE antenna for automotive applications based on MID technology", Proceedings of the 43rd European Microwave Conference, 640–643 (2013).
- [18] "3D-MID Systems in medical engineering - more compact, lightweight and more accurate" (15 de dezembro de 2021). Retirado de: [3D-MID SYSTEMS IN MEDICAL ENGINEERING – MORE COMPACT, LIGHTWEIGHT AND MORE ACCURATE - Harting 3D MID \(3d-circuits.com\)](#)
- [19] "Interface: Multi-Shot Molding Makes Fewer Tools and Parts Possible" (15 de dezembro de 2021). Retirado de: [28811-ChassisInterface.pdf \(rodpub.com\)](#)
- [20] "3D-MID in industry - The future of manufacturing" (16 de dezembro de 2021). Retirado de: [3D-MID IN INDUSTRY - THE FUTURE OF MANUFACTURING - Harting 3D MID \(3d-circuits.com\)](#)
- [21] "XANTAR® LDS Materials boost antenna applications in portable electronics" (10 de janeiro de 2022). Retirado de: [XANTAR® LDS MATERIALS BOOST ANTENNA APPLICATIONS IN PORTABLE ELECTRONICS \(pressreleasefinder.com\)](#)
- [22] "LED Luminaire - Full focus with little energy" (10 de janeiro de 2022). Retirado de: [LED LUMINAIRE - FULL FOCUS WITH LITTLE ENERGY - Harting 3D MID \(3d-circuits.com\)](#)
- [23] "3D MIDs through laser direct structuring (LDS)" (22 de janeiro de 2022) .Retirado de: [3D-MID Technology with Laser Direct Structuring \(LDS\) \(lpkf.com\)](#)
- [24] C. Goth e M. Römer, "Laser direct structuring and two-component injection molding for MID series production ". Disponível em: [Like a PCB, but 3D | HARTING AG \(3d-circuits.com\)](#)
- [25] "Approved THERMO-PLASTIC LDS Materials», (15 de abril de 2022). Retirado de: [LPKF_LDS_Polymers_Approval_List_2022-03.pdf](#)
- [26] U. Q. e S. R. Helge Bettina Kniess, "Additive for Lds Plastics", Patente 9982113, 2017.
- [27] T. Kuhn, A. Kruegelstein, e J. Franke, "Mechatronic integrated devices produced by laser direct
-

-
- structuring on powder-coated aluminum substrates", 39th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE), 27–32 (2016).
- [28] C. Goth, "Metallization for 3D-MIDs". Disponível em: [Like a PCB, but 3D | HARTING AG \(3d-circuits.com\)](#)
- [29] B. Bachy, R. Süß-Wolf, e J. Franke, "On the quality and the accuracy of the laser direct structuring, experimental investigation and optimization", *Journal of Laser Applications*, 30(2):022006 (2018).
- [30] M. Huske, J. Kickelhain, J. Muller, e G. Eber, "Laser supported activation and additive metallization of thermoplastics for 3D-MIDs", *Proceedings of 3rd LANE*, (2001).
- [31] B. Bachy e J. Franke, "Experimental investigation and optimization for the effective parameters in the laser direct structuring process", *Journal of Laser Micro Nanoengineering.*, 10(2):202–209 (2015).
- [32] P. Buckmüller, W. Eberhardt, U. Keßler, H. Willeck, e H. Kück, "Aluminium wedge-wedge wire bonding on thermoplastic substrates made by LPKF-LDS® technology", *3rd Electronics System Integration Technology Conference ESTC*, (2010).
- [33] C. Goth e T. Heimann, "Materials , mold making and injection molding for 3D-MIDs". Disponível em: [Like a PCB, but 3D | HARTING AG \(3d-circuits.com\)](#)
- [34] H. Yan, J. Chen, e J. Zhao, "3D-MID manufacturing via laser direct structuring with nanosecond laser pulses", *Journal of Polymer Engineering.*, 36 (9): 957–962 (2016).
- [35] C. Goth, T. Kuhn, G. Gion, e J. Franke, "Hot pin pull method – new test procedure for the adhesion measurement for 3D-MID", *Advanced Materials Research*, 1038: 115–120 (2014).
- [36] T. Kuhn e J. Franke, "Test methods and influencing factors for the adhesion strength measurement of metallized structures on thermoplastic substrates", *IEEE 16th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC)*, 655–660 (2014).
- [37] "3D-MID Process: Materials" (25 de maio de 2022). Retirado de: [3D–MID Process | HARTING Technology Group](#)
- [38] J. Tengsuthiwat, M. R. Sanjay, S. Siengchin e C. I. Pruncu, "3D-MID Technology for Surface Modification of Polymer-Based Composites: A Comprehensive Review", *Polymers*, 12(6):1408 (2020).
- [39] J. uk Yang, J. H. Cho, e M. J. Yoo, "Selective metallization on copper aluminate composite via laser direct structuring technology", *Composites Part B: Engineering*, 110: 361–367 (2017).
- [40] K. Ratautas *et al.*, "Laser-induced selective metallization of polypropylene doped with multiwall
-

-
- carbon nanotubes", *Applied Surface Science*, 412: 319–326 (2017).
- [41] S. Y. Fu, B. Lauke, E. Mäder, C. Y. Yue e X. Hu, "Tensile properties of short-glass-fiber- and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites", *Composites Part A: Applied Science Manufacturing*, 31(10): 1117–1125 (2000).
- [42] A. T. DiBenedetto, "Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: A review", *Materials Science and Engineering: A*, 302 (1) : 74–82 (2001).
- [43] T. P. Sathishkumar, S. Satheeshkumar e J. Naveen, "Glass fiber-reinforced polymer composites - A review", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 33 (13): 1258–1275 (2014).
- [44] J. Singh, M. Kumar, S. Kumar e S. K. Mohapatra, "Properties of Glass-Fiber Hybrid Composites: A Review", *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 56(5): 455–469 (2017).
- [45] Z. Yu, J. H. Wang, Y. Li, e Y. Bai, "Glass Fiber Reinforced Polycarbonate Composites for Laser Direct Structuring and Electroless Copper Plating", *Polymer Engineering and Science*, 60 (4): 860–871 (2020).
- [46] G. Huang, H. Wang, Z. Wang, P. Lim, Y. C. Wan, e Y. Zhou, "Electrical Activation of Polymer Reny1002H Surface with Laser Irradiation for Molded Interconnect Devices", *J. Laser Micro Nanoeng.*, 16 (1): 1–6 (2021).
- [47] B. S. F. G. RAPOSO, «Utilização de ferramentas da qualidade na melhoria do desempenho da produção de masterbatches», Instituto Superior De Engenharia de Lisboa, 2021.
- [48] N. F. V. C. Moita, «Implementação do método Taguchi e análise de experiências na fase de testes de moldes para injeção de plásticos», Dissertação de Mestrado, Instituto Superior Técnico, 2007.
- [49] M. C. Cramez, "DOE", Departamento de Engenharia de Polímeros.
- [50] C. Martins, «Mestrado em Engenharia Polímeros Comportamento e Qualidade Materiais Plásticos Comportamento e Qualidade Materiais Plásticos PROGRAMA Comportamento e Qualidade Materiais Plásticos Ferramentas da qualidade Comportamento e Qualidade Materiais Plásticos Exem», pp. 1–33.
- [51] P. M. e Castro, "Método de Taguchi: Controlo de Qualidade com recurso não-convencional ao Desenho Estatístico de Experiências (DOE)".
- [52] M. Arvidsson e I. Gremyr, "Principles of robust design methodology", *Qual. Reliab. Eng. Int.*, 24 (1): 23–35 (2008).
- [53] Y. Y. Hong, A. A. Beltran, e A. C. Paglinawan, "A robust design of maximum power point tracking using Taguchi method for stand-alone PV system", *Appl. Energy*, 211(2017): 50–63 (2018).
- [54] A. J. A. Vieira, «Pultrusão de perfis para aplicações avançadas a partir de towpregs de elevado
-

-
- desempenho», Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, 2015.
- [55] R. K. Roy, "*A Primer on the Taguchi Method*", primeira ed., Van Nostrand Reinhold, United States of America, 1990. ISBN: 0-442-23729-4.
- [56] "Moldex 3D" (14 de março de 2022). Retirado de: [Moldex 3D - Simulflow](#)
- [57] H. Wu, L. Feng, A. Jiang, e B. Zhang, "Effect of the processing of injection-molded, carbon black-filled polymer composites on resistivity", *Polymer Journal*, 43 (11): 930–936 (2011).
- [58] A. J. Fischer, S. Meister, e D. Drummer, "Effect of fillers on the metallization of laser-structured polymer parts", *Journal of Polymers and Engineering.*, 37 (2): 151–161 (2017).
- [59] T. Villmow, S. Pegel, P. Pötschke, e U. Wagenknecht, "Influence of injection molding parameters on the electrical resistivity of polycarbonate filled with multi-walled carbon nanotubes", *Compos. Sci. Technol.*, 68 (3–4): 777–789 (2008).
- [60] M. Wu e L. Shaw, "Electrical and mechanical behaviors of carbon nanotube-filled polymer blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, 99 (2), 477–488 (2006).
- [61] D. Lellinger, D. Xu, A. Ohneiser, T. Skipa, e I. Alig, "Influence of the injection moulding conditions on the in-line measured electrical conductivity of polymer-carbon nanotube composites", *Phys. Status Solidi Basic Res.*, 245 (10): 2268–2271 (2008).
- [62] J. Tiusanen, D. Vlasveld, e J. Vuorinen, "Review on the effects of injection moulding parameters on the electrical resistivity of carbon nanotube filled polymer parts", *Compos. Sci. Technol.*, 72 (14): 1741–1752 (2012).
- [63] K. K. and N. O. Enomoto Kazuki, Ibshiyuki Ylisuhara, "Injection Molding of Polystyrene Matrix Composites Filled with Vapor grown Carbon Fiber", 511-516 (2002).
- [64] "LPKF Fusion3D 1100" (13 de maio de 2022). Retirado de: [LPKF Fusion3D 1100 - LPKF Laser & Electronics](#)
- [65] "Design rules for laser direct structured MID components" (2022). Retirado de: [lds_mid_designrules_en.pdf \(lpkf.com\)](#)
- [66] "Componentes SMD, o que são? Tipos e características!" (5 de junho de 2022). Retirado de: [Componentes SMD, o que são? Tipos e características! \(mundodaeletrica.com.br\)](#)
- [67] Â. D. M. da Silva, "Caracterização reológica de adesivos condutores para aplicações em circuitos impressos", Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, 2021.
-

Anexo I - Ficha técnica LCP Vectra E840i LDS



VECTRA® E840i LDS | LCP | Mineral Reinforced

Description

40% Mineral filled Laser Direct Structuring grade.

Chemical abbreviation according to ISO 1043-1 : LCP
Inherently flame retardant
FDA compliant.

UL-Listing V-0 in black at 1.5mm thickness per UL 94 flame testing.

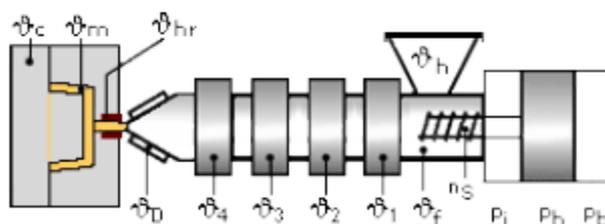
UL = Underwriters Laboratories (USA)

Physical properties	Value	Unit	Test Standard
Density	1810	kg/m ³	ISO 1183
Mold shrinkage - parallel	0.1	%	ISO 294-4
Mold shrinkage - normal	0.5	%	ISO 294-4

Mechanical properties	Value	Unit	Test Standard
Tensile modulus (1mm/min)	9300	MPa	ISO 527-2/1A
Tensile stress at break (5mm/min)	102	MPa	ISO 527-2/1A
Tensile strain at break (5mm/min)	3.4	%	ISO 527-2/1A
Flexural modulus (23°C)	10500	MPa	ISO 178
Flexural strength (23°C)	109	MPa	ISO 178
Unnotched impact str (Izod) @ 23°C	33	kJ/m ²	ISO 180/1U
Notched impact strength (Izod) @ 23°C	6.0	kJ/m ²	ISO 180/1A

Thermal properties	Value	Unit	Test Standard
DTUL @ 1.8 MPa	227	°C	ISO 75-1/-2
Coeff.of linear therm. expansion (parallel)	0.12	E-4/°C	ISO 11359-2
Coeff.of linear therm. expansion (normal)	0.27	E-4/°C	ISO 11359-2

Typical injection moulding processing conditions



Pre Drying:

Necessary low maximum residual moisture content: 0.01%

VECTRA should in principle be predried. Because of the necessary low maximum residual moisture content the use of dry air dryers is recommended. The dew point should be $\leq -40^\circ\text{C}$. The time between drying and processing should be as short as possible.

VECTRA® E840i LDS | LCP | Mineral Reinforced

Drying time: 6 h

Drying temperature: 150 - 150 °C

Temperature:

	Manifold	Mold	Melt	Nozzle	Zone4	Zone3	Zone2	Zone1	Feed	Hopper
min (°C)	340	80	340	340	335	325	320	315	60	20
max (°C)	350	120	350	350	345	335	330	325	80	30

Pressure:

	Inj press	Hold press
min (bar)	500	500
max (bar)	1500	1500

Speed:

Injection speed: medium

Screw speed

	16	25	40	55	75
Screw diameter (mm)					
Screw speed (RPM)	200	140	80	-	-

Special Info:

For MID applications mold temperature between 120 - 140°C are recommended. For applications with extremely thin wall applications pre-humidity of max. 0,01% is recommended. When using short metering strokes an accumulator is recommended to get short injec

Contact Information

Americas

Ticona North American Headquarters
Product Information Service
8040 Dixie Highway
Florence, KY 41042
USA
Tel.: +1-800-833-4882
Tel.: +1-859-372-3244
email: prodinfo@ticona.com
Ticona on the web: www.ticona.com

Customer Service
Tel.: +1-800-526-4960
Tel.: +1-859-372-3214
Fax: +1-859-372-3125

Europe

Ticona GmbH
Information Service
Tel.: +49 (0) 180-5842662 (Germany)
+49 (0) 69-30516299 (Europe)
Fax: +49 (0) 180-2021202 (Germany & Europe)
email: infoservice@ticona.de
Internet: www.ticona.com

VECTRA® E840i LDS | LCP | Mineral Reinforced

General Disclaimer

NOTICE TO USERS: Values shown are based on testing of laboratory test specimens and represent data that fall within the standard range of properties for natural material. These values alone do not represent a sufficient basis for any part design and are not intended for use in establishing maximum, minimum, or ranges of values for specification purposes. Colorants or other additives may cause significant variations in data values.

Properties of molded parts can be influenced by a wide variety of factors including, but not limited to, material selection, additives, part design, processing conditions and environmental exposure. Any determination of the suitability of a particular material and part design for any use contemplated by the users and the manner of such use is the sole responsibility of the users, who must assure themselves that the material as subsequently processed meets the needs of their particular product or use.

To the best of our knowledge, the information contained in this publication is accurate; however, we do not assume any liability whatsoever for the accuracy and completeness of such information. The information contained in this publication should not be construed as a promise or guarantee of specific properties of our products. It is the sole responsibility of the users to investigate whether any existing patents are infringed by the use of the materials mentioned in this publication.

Moreover, there is a need to reduce human exposure to many materials to the lowest practical limits in view of possible adverse effects. To the extent that any hazards may have been mentioned in this publication, we neither suggest nor guarantee that such hazards are the only ones that exist. We recommend that persons intending to rely on any recommendation or to use any equipment, processing technique or material mentioned in this publication should satisfy themselves that they can meet all applicable safety and health standards.

We strongly recommend that users seek and adhere to the manufacturer's current instructions for handling each material they use, and entrust the handling of such material to adequately trained personnel only. Please call the telephone numbers listed (+49 (0) 69 30516299 for Europe and +1 859-372-3244 for the Americas) for additional technical information. Call Customer Services for the appropriate Materials Safety Data Sheets (MSDS) before attempting to process our products.

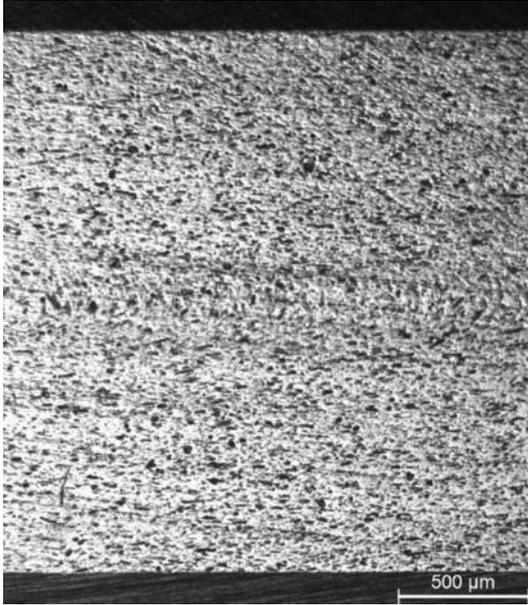
The products mentioned herein are not intended for use in medical or dental implants.

© Copyright 2007, Ticona, all rights reserved. (Pub. 13-October-2011)

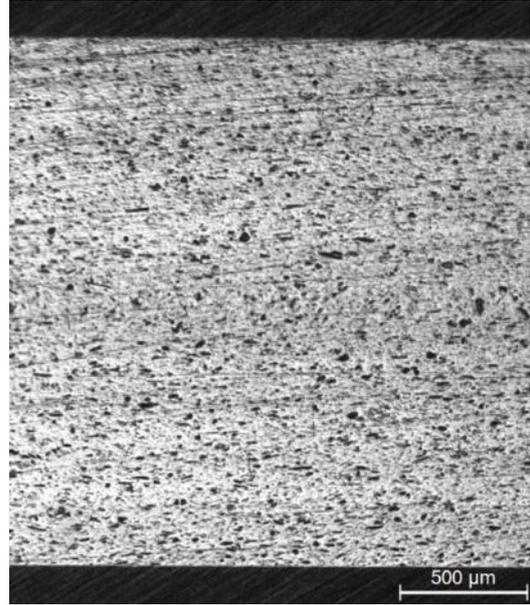
Anexo II – Máquina de injeção ENGEL ES 200/45 HL-V



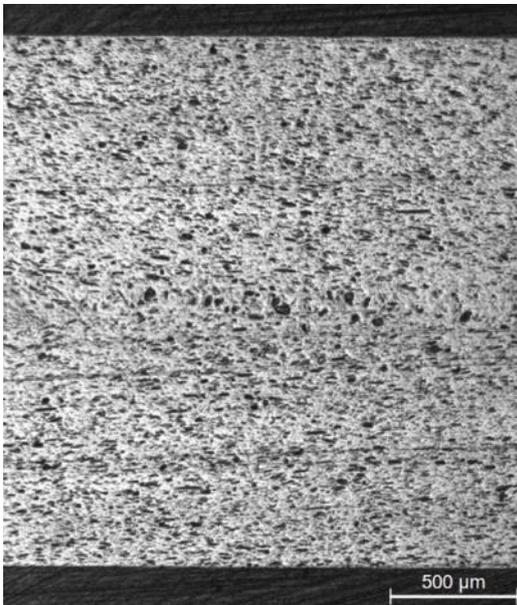
Anexo III – Resultados da Microscopia ótica



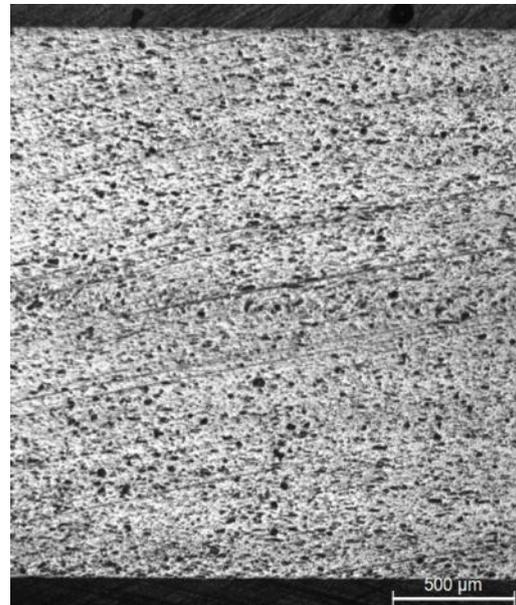
Exp.1: $T_r = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



Exp.2: $T_r = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$



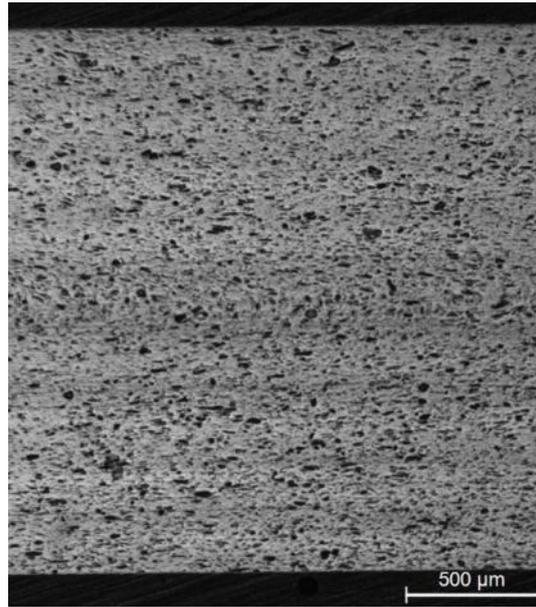
Exp.3: $T_r = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



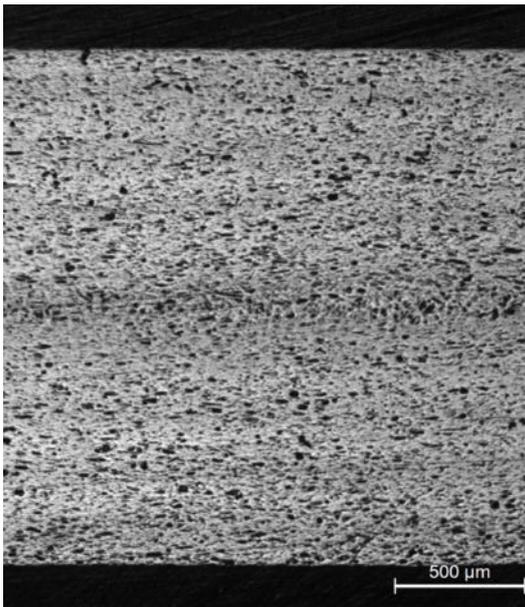
Exp.4: $T_r = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$



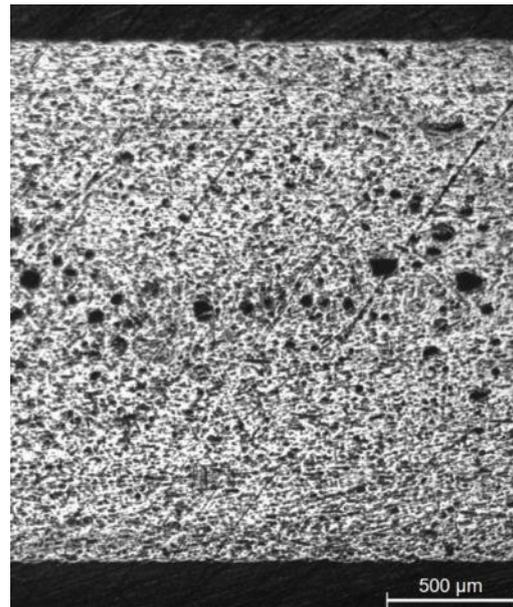
Exp.5: $T_f = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



Exp.6: $T_f = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$



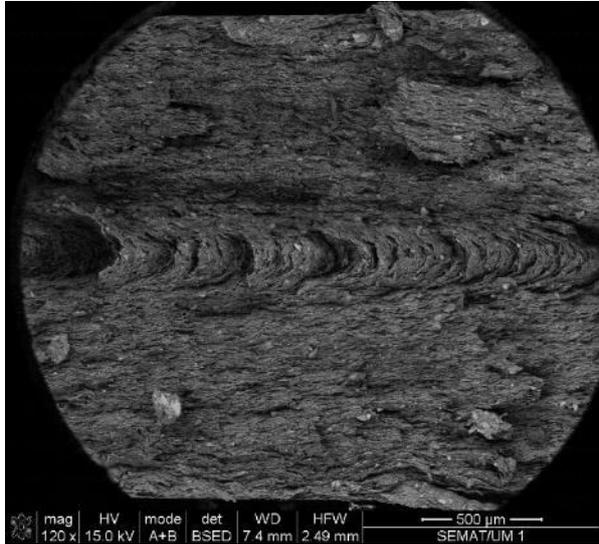
Exp.7: $T_f = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



Exp.8: $T_f = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$

Anexo IV – Resultados do SEM

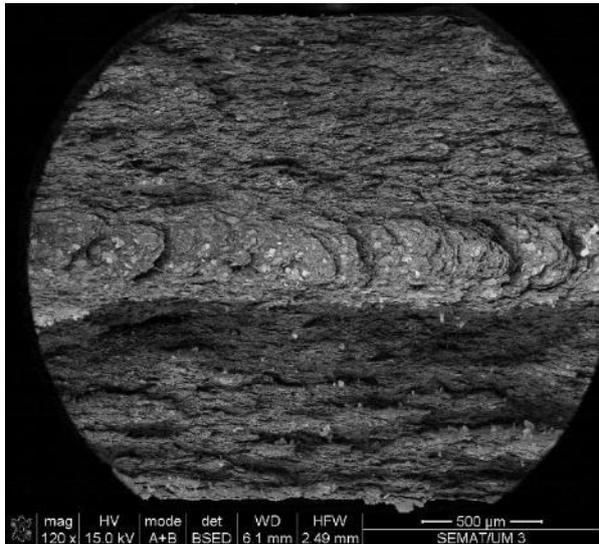
Imagens de SEM da superfície da fratura do LCP Vectra.



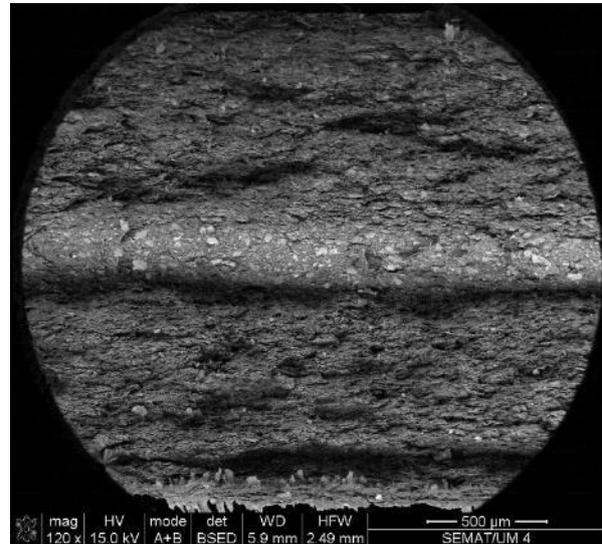
Exp.1: $T_r = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



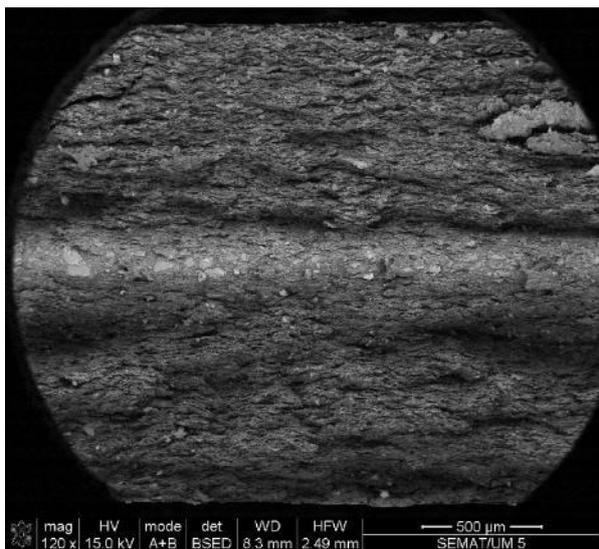
Exp.2: $T_r = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$



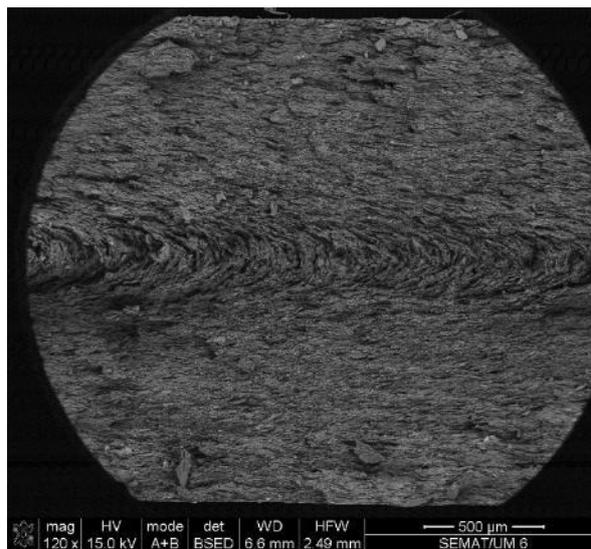
Exp.3: $T_r = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



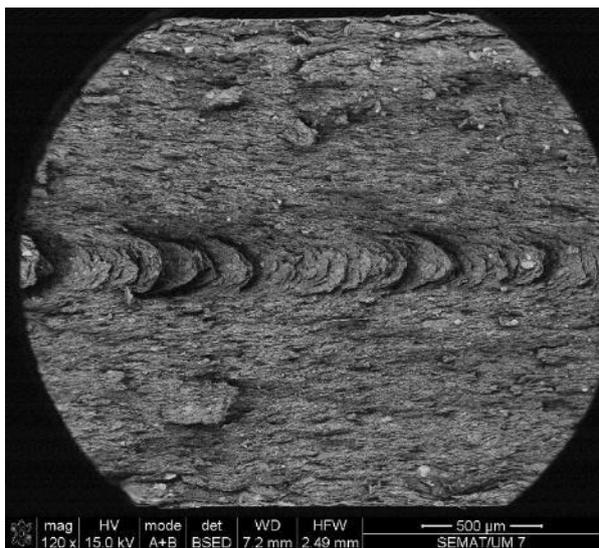
Exp.4: $T_r = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$



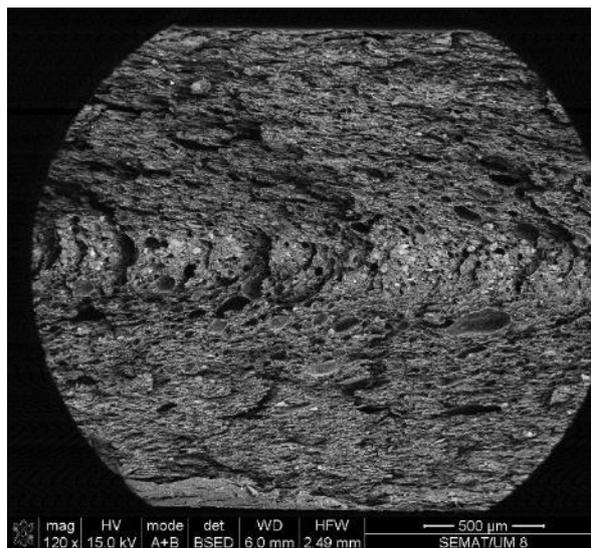
Exp.5: $T_r = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_f = 20\text{ mm/s}$



Exp.6: $T_r = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_f = 40\text{ mm/s}$

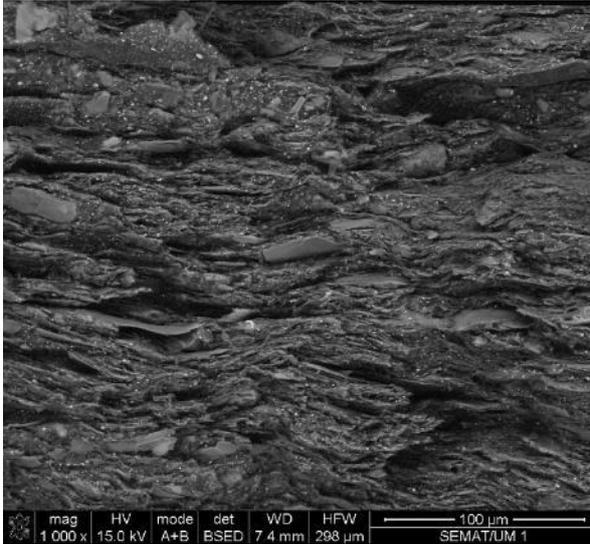


Exp.7: $T_r = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_f = 20\text{ mm/s}$

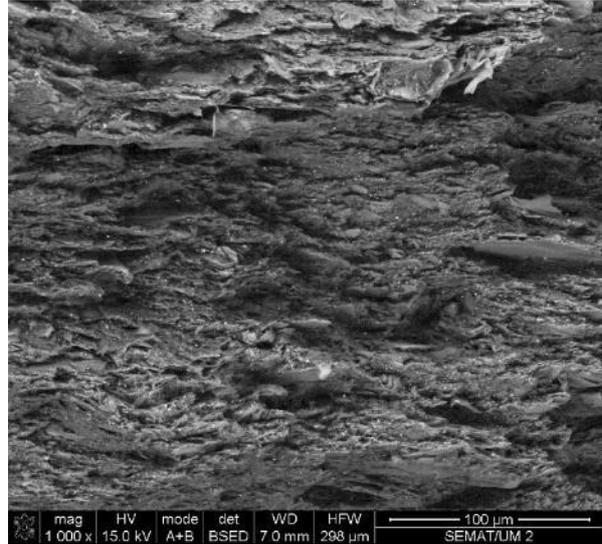


Exp.8: $T_r = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_f = 40\text{ mm/s}$

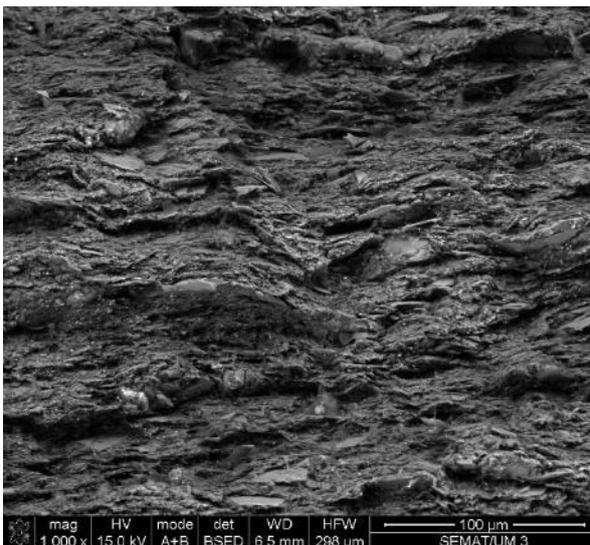
Imagens SEM da zona da casca do LCP Vectra



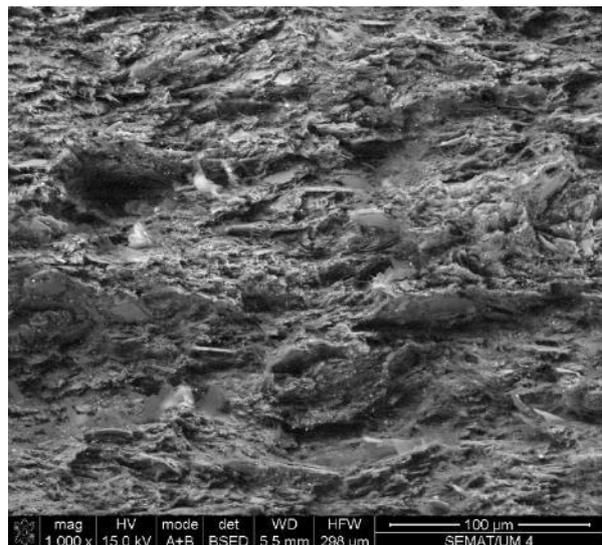
Exp.1: $T_r = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



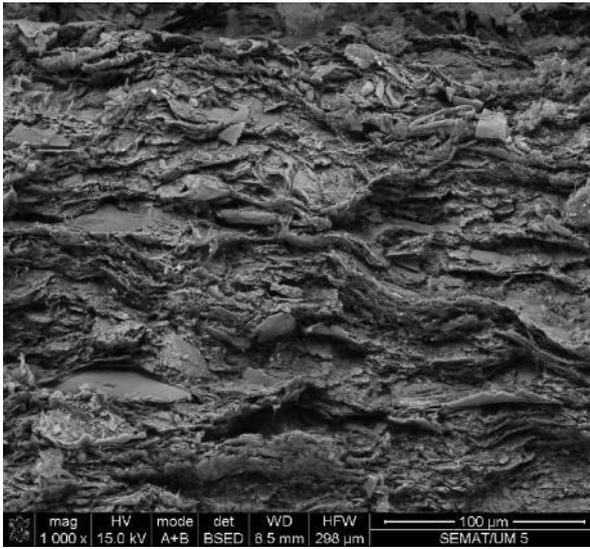
Exp.2: $T_r = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$



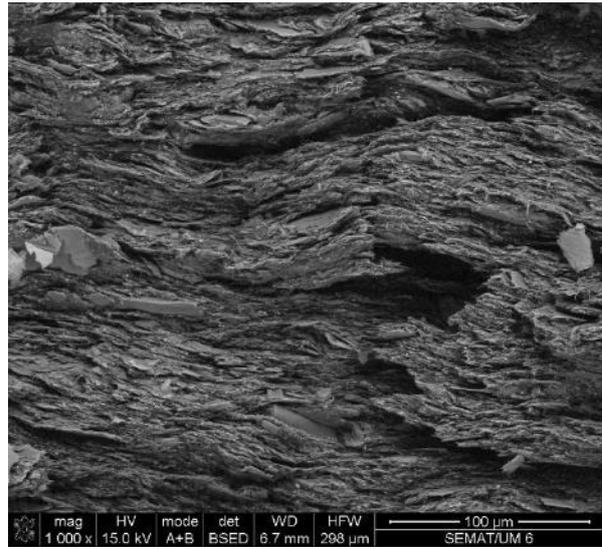
Exp.3: $T_r = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



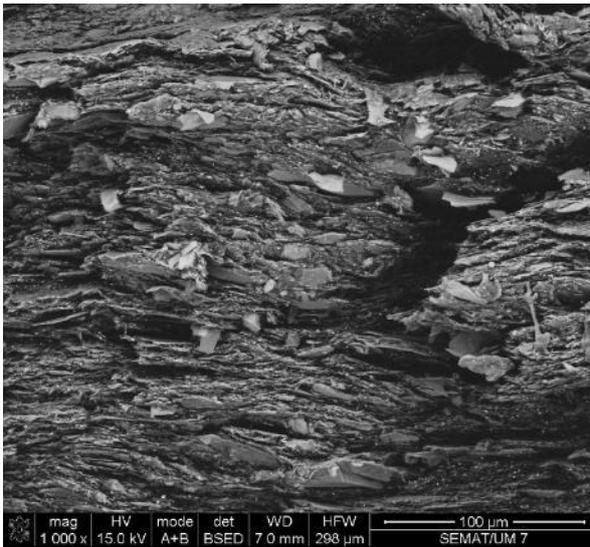
Exp.4: $T_r = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$



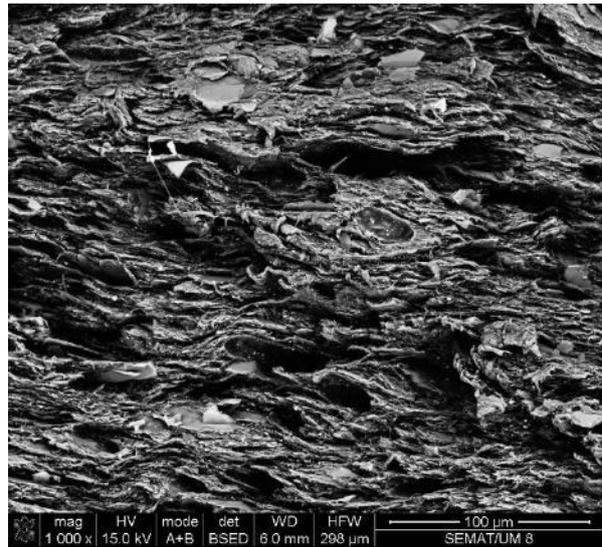
Exp.5: $T_r = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_f = 20\text{ mm/s}$



Exp.6: $T_r = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_f = 40\text{ mm/s}$

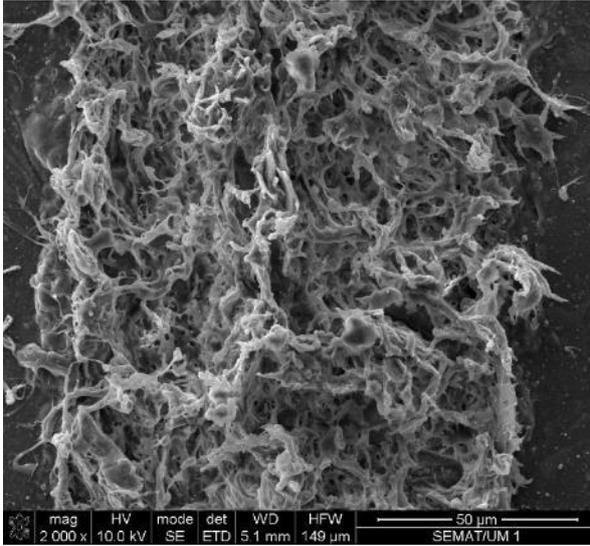


Exp.7: $T_r = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_f = 20\text{ mm/s}$

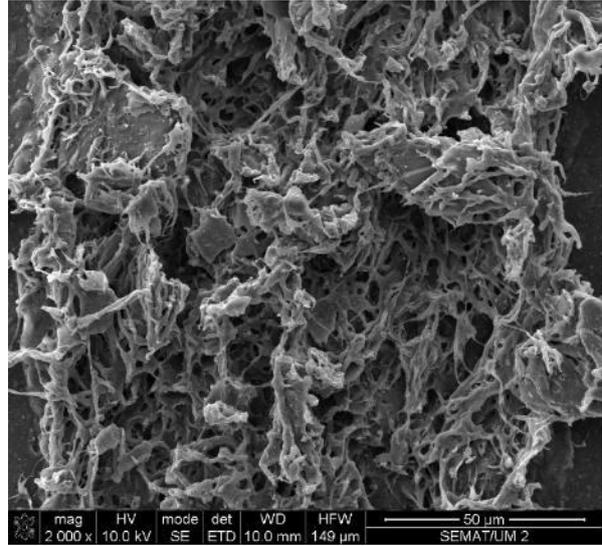


Exp.8: $T_r = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_f = 40\text{ mm/s}$

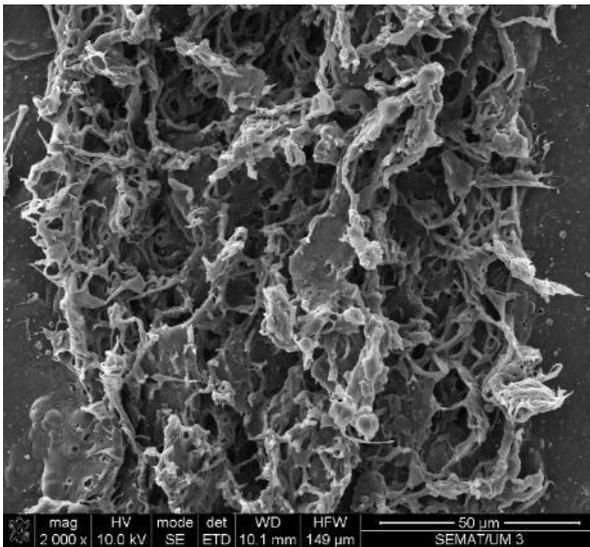
Imagens SEM do LCP Vectra depois da estruturação laser



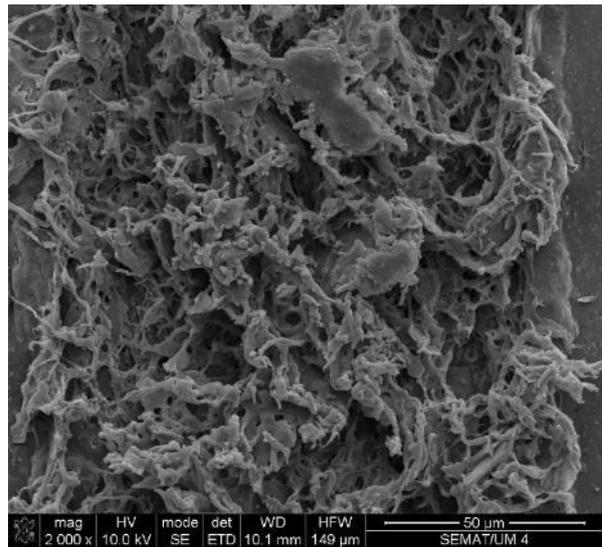
Exp.1: $T_r = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_f = 20\text{ mm/s}$



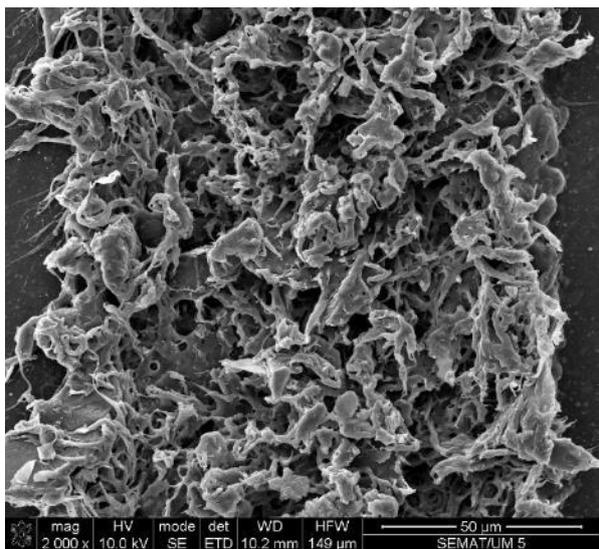
Exp.2: $T_r = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_f = 40\text{ mm/s}$



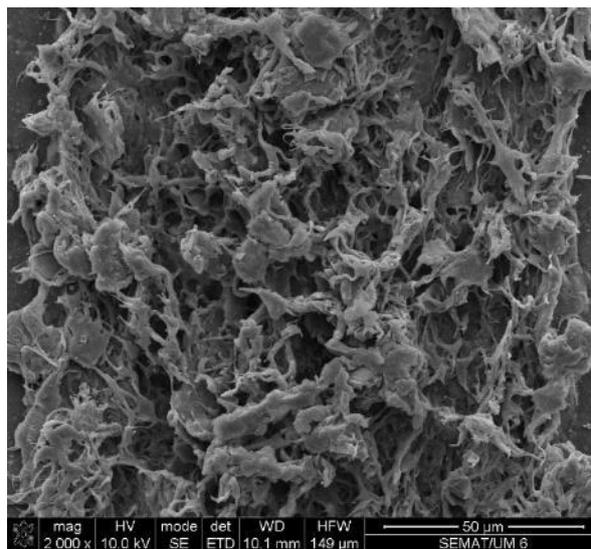
Exp.3: $T_r = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_f = 20\text{ mm/s}$



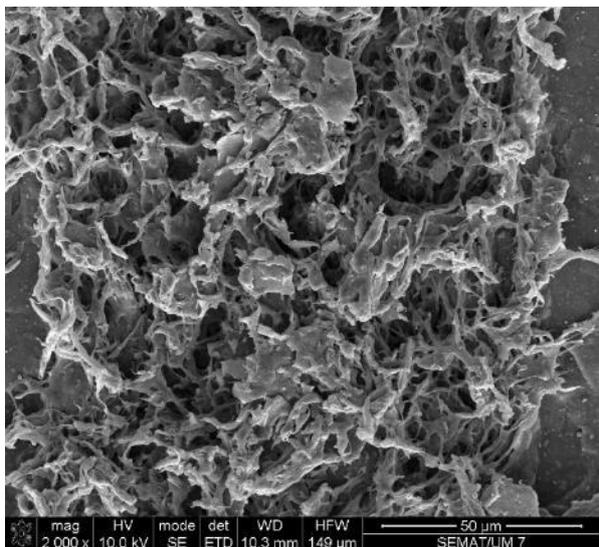
Exp.4: $T_r = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_f = 40\text{ mm/s}$



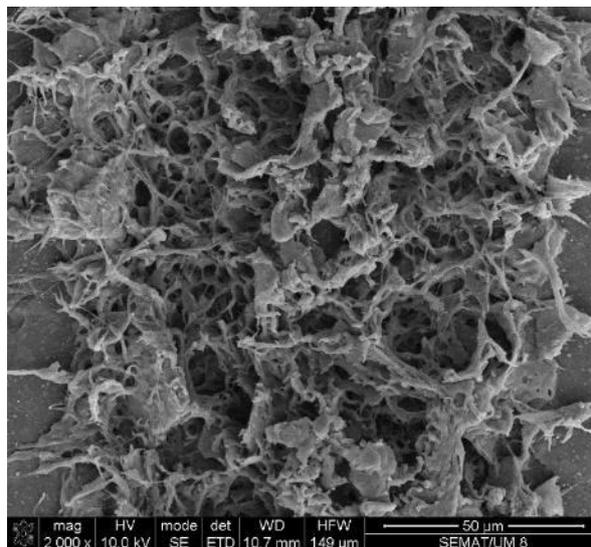
Exp.5: $T_r = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



Exp.6: $T_r = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$



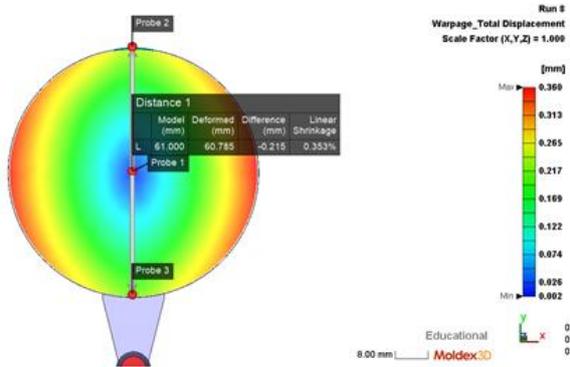
Exp.7: $T_r = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



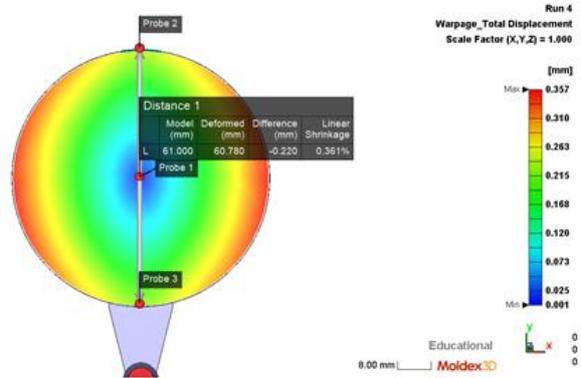
Exp.8: $T_r = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$

Anexo V – Resultados das Simulações no Moldex3D

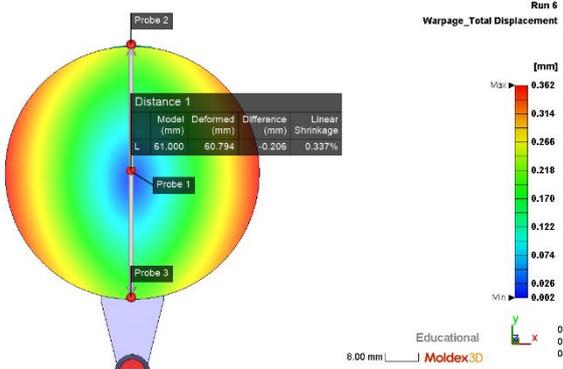
Medição da contração na direção do fluxo



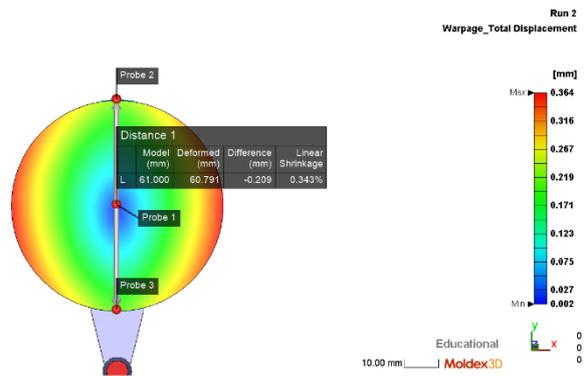
Exp.1: $T_f = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



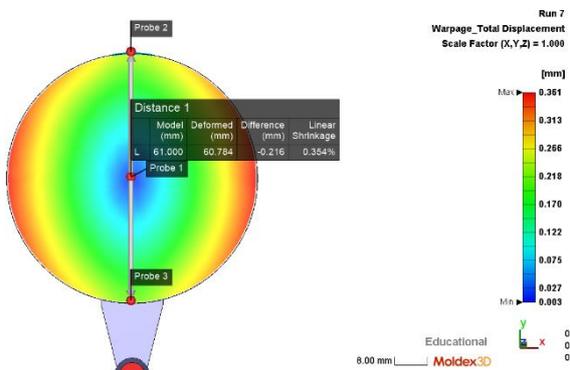
Exp.2: $T_f = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$



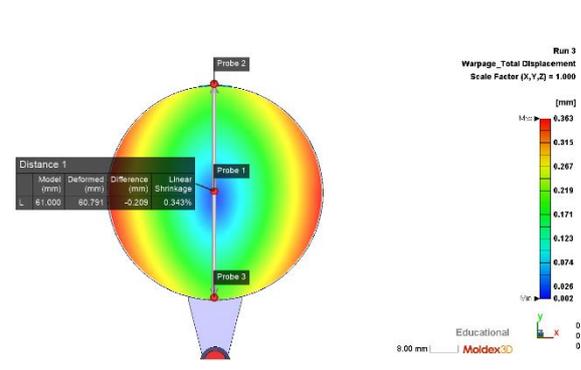
Exp.3: $T_f = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



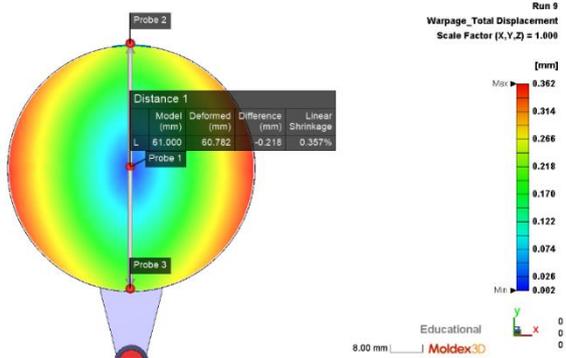
Exp.4: $T_f = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$



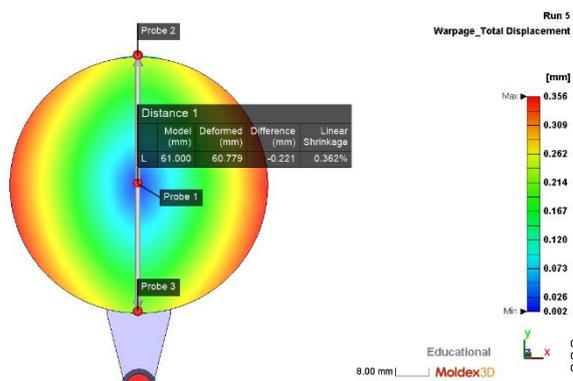
Exp.5: $T_f = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



Exp.6: $T_f = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$

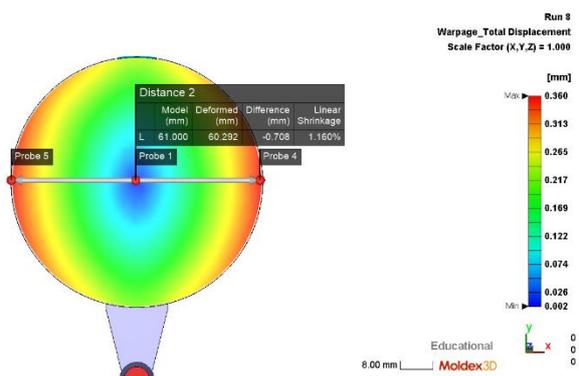


Exp.7: $T_f = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$

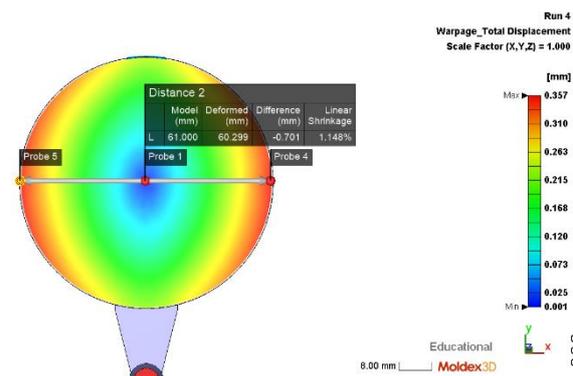


Exp.8: $T_f = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$

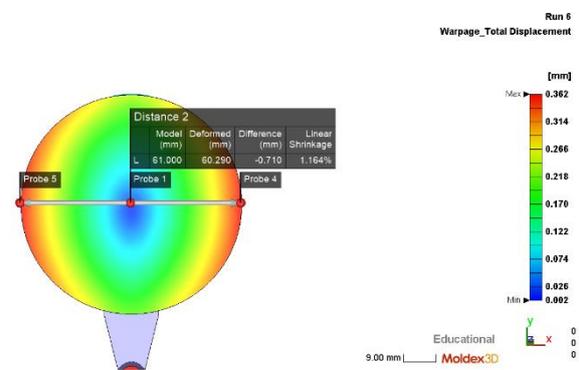
Medição da contração na direção transversal ao fluxo



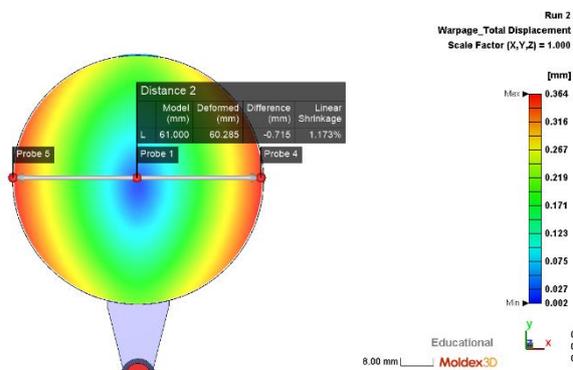
Exp.1: $T_f = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



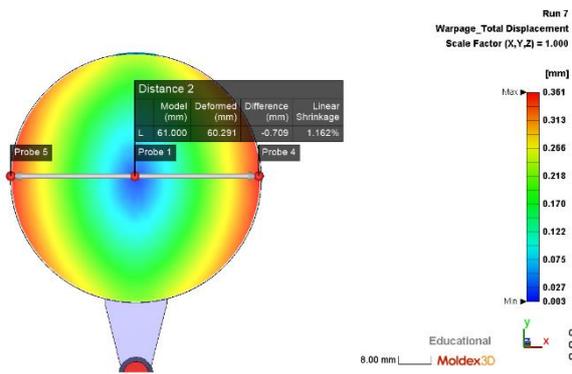
Exp.2: $T_f = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$



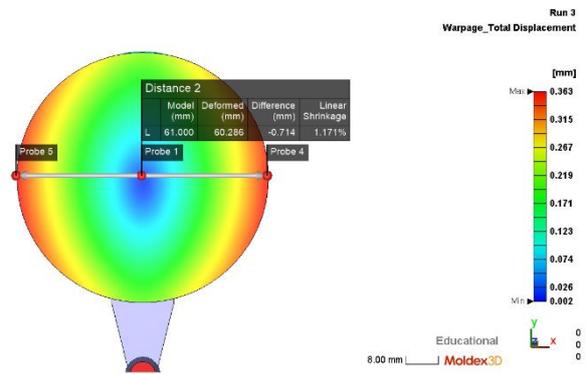
Exp.3: $T_f = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



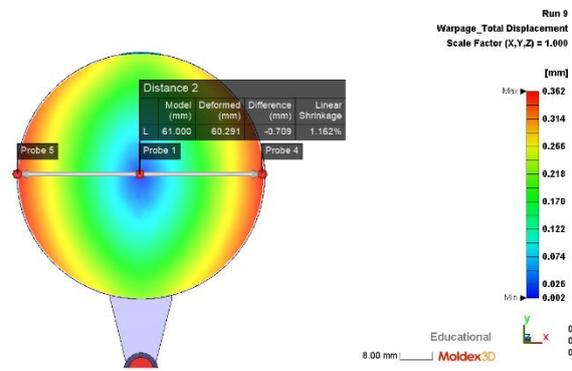
Exp.4: $T_f = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$



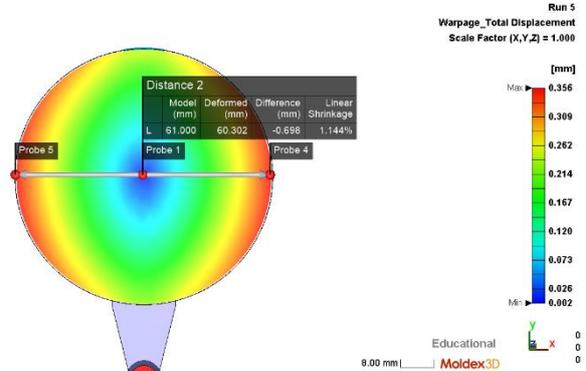
Exp.5: $T_r = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



Exp.6: $T_r = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$

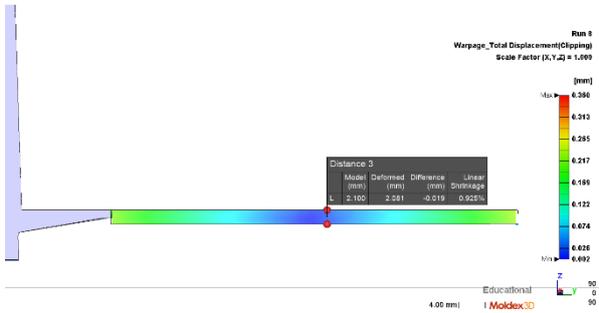


Exp.7: $T_r = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$

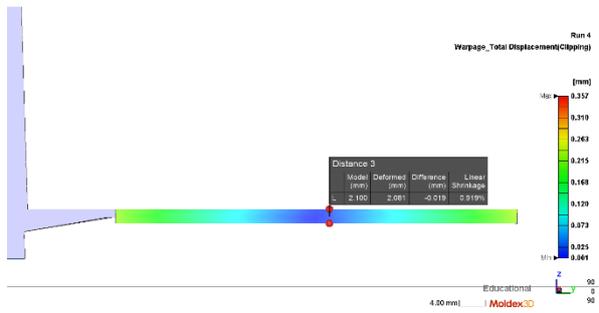


Exp.8: $T_r = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$

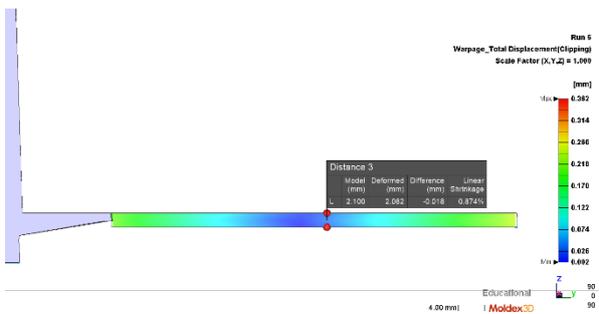
Medição da contração na espessura



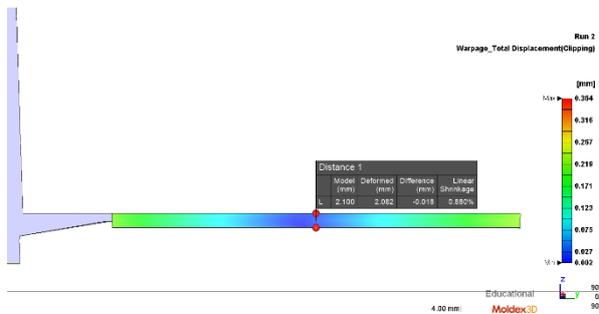
Exp.1: $T_f = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



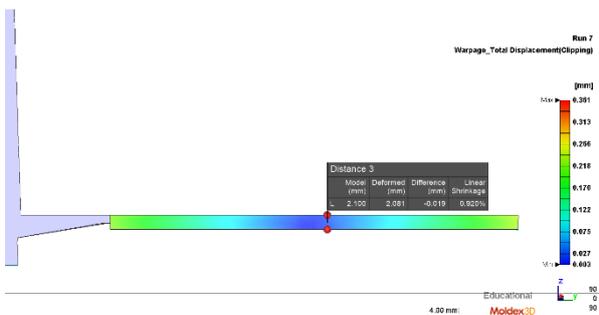
Exp.2: $T_f = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$



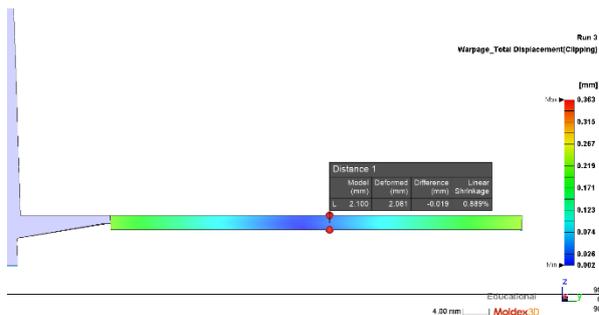
Exp.3: $T_f = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



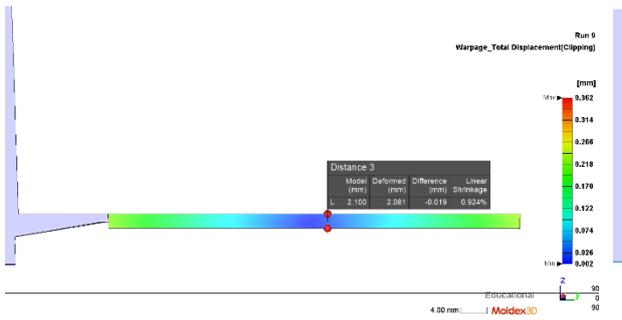
Exp.4: $T_f = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 120^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$



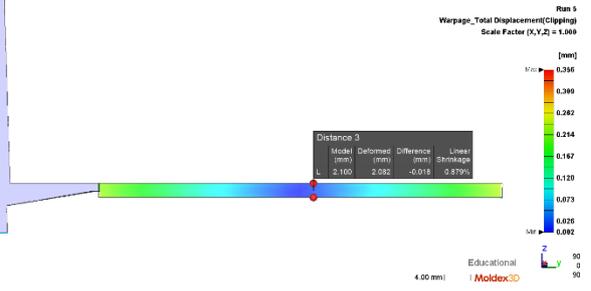
Exp.5: $T_f = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



Exp.6: $T_f = 330^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$



Exp.7: $T_r = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 20\text{ mm/s}$



Exp.8: $T_r = 340^\circ\text{C}$; $T_m = 140^\circ\text{C}$; $V_i = 40\text{ mm/s}$

Anexo VI – Metalizações

Banho de cobre MID Copper 100 XB [MacDermid Enthone]

Segundo as *Data Sheets* fornecidas, o MID Copper 100 XB foi desenvolvido para promover uma melhor adesão ao policarbonato. O MID Copper 100 XB Strike foi projetado para depositar 1 a 2 µm em 30 minutos quando operado conforme descrito abaixo. Enquanto que, o MID Copper 100 XB Build foi projetado para depositar 3 a 5 µm em 60 minutos quando operado conforme as indicações do fornecedor. Para o caso do PC, as temperaturas recomendadas são superiores às até agora testadas. A MacDermid recomenda temperaturas mais elevadas e separa de acordo com o estágio de metalização. Copper Strike entre 55-65 °C e copper Build 58-62 °C. Este novo banho será usado para melhorar a qualidade da metalização de termoplásticos como o PC e o PC/ABS e as suas condições de banhos encontram-se na Tabela 1.

Tabela 14 - Condições do banho MID Copper 100 XB (MID Strike/Build electroless copper process) sugerido pela MacDermid e indicado para substratos de PC.

Componentes	MID Copper 100 XB Strike	MID Copper 100 XB Build
Água destilada ou desionizada	792 mL/L	836 mL/L
MID Copper 100 XB	150 mL/L	120 mL/L
MID Copper 100 AC	18 mL/L	18 mL/L
MID Copper 100 C	-	15 mL/L
MID Copper 100 CS	30 mL/L	-
MID Copper 100 G	2 mL/L	4 mL/L
MID Copper 100 S	4 mL/L	-
32% Formaldeído	6 mL/L	6 mL/L

Preparação dos banhos de Cobre (Strike)

Procedimento experimental Copper Strike: Gobolê com capacidade 5000 ml

1. Abrir o ar e colocar a pressão a 2 bar; Colocar o termopar e o medidor de ar dentro do gobolê;
2. Adicionar 1283 ml de água no gobolê de 5000 ml; Adicionar 219 ml para outro gobolê para adicionar ao banho após todos os MID coppers;

-
3. Adicionar 285 ml de 100**XB**; 34 ml de 100**AC**; 57 ml de 100**CS**; 4 ml de 100**G**; 8 ml de 100**S** e 11 ml de **formaldeído**;
 4. Adicionar a restante dH₂O (219 ml);
 5. Verificar se ar está a funcionar (observar bolhinhas no banho);
 6. Colocar temperatura entre 55-65 °C e velocidade passar a 300 rpm;
 7. Calibrar o termómetro; colocar um gobolé com água DI e fazer a verificação do pH em duas soluções (pH= 4 e 7);
 8. Atingida a temperatura pretendida, adicionar as amostras;
 9. Iniciar tempo. As amostras ficarão no banho entre 15 a 30 min.

Procedimento experimental Copper Build: Gobolé com capacidade 5000 ml

1. Abrir o ar e colocar a pressão a 2 bar; Colocar o termopar e o medidor de ar dentro do gobolé;
2. Adicionar 1359 ml de água no gobolé de 5000 ml; Adicionar 232 ml para outro gobolé para adicionar ao banho após todos os MID coppers;
3. Adicionar 228 ml de 100**XB**; 34 ml de 100**AC**; 29 ml de 100**C**; 8 ml de 100**G** e 11 ml de **formaldeído**;
4. Adicionar a restante dH₂O (232 ml);
5. Verificar se ar está a funcionar (observar bolhinhas no banho);
6. Colocar temperatura entre 58-62 °C e velocidade passar a 300 rpm;
7. Calibrar o termómetro; colocar um gobolé com água DI e fazer a verificação do pH em duas soluções (pH= 4 e 7);
8. Atingida a temperatura pretendida, adicionar as amostras;
9. Iniciar tempo. As amostras ficarão no banho entre 3 a 4h.