



**Marc Artur Marques
da Silva**

**Fabrico de estruturas 3D à base de alumina/zircónia
por manufatura aditiva**



Marc Artur Marques da Silva **Fabrico de estruturas 3D à base de alumina/zircónia por manufatura aditiva**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizado sob a orientação científica da Doutora Susana Maria Henriques Olhero, Investigadora Principal do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e coorientação do Doutor Joaquim Alexandre Mendes de Pinho da Cruz, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro do Projeto TAMAZ3D, com referência POCI-01-0145-FEDER-030493 suportado pelo/s orçamentos da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) e pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do Portugal 2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI).

o júri

presidente

Prof. Doutora Maria Helena Figueira Vaz Fernandes
Professora Associada da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Ana Mafalda Saldanha Guedes
Professora Adjunta da Esc. Sup. de Tecnologia de Setúbal - Inst. Politécnico de Setúbal

Doutora Susana Maria Henriques Olhero
Investigadora Principal da Universidade de Aveiro

agradecimentos

A realização de um trabalho desta natureza não se concretiza com o empenho e dedicação de uma só pessoa. Assim, são vários os agradecimentos a expressar.

Aos meus orientadores, a Dra. Susana Olhero e o Professor Dr. Joaquim Cruz, pela forma como me orientaram ao longo deste percurso, à sua constante disponibilidade e ajuda científica prestada, mas também à amizade prestada em tempos mais árduos.

À equipa do projeto TAMAZ3D, constituída pela Dra. Paula Torres, a Professora Dra. Sónia Gouveia, a Dra. Joana Guimarães e ainda o Professor Dr. João Dias, pela colaboração prestada ao longo deste trabalho e às inúmeras ideias apresentadas, de forma a ser possível alcançar o objetivo final com sucesso.

Aos técnicos do DEMaC, por toda a ajuda prestada.

À Joana Baltazar um agradecimento muito especial, por todo o conhecimento transmitido sobre o trabalho que tinha em mãos, mas principalmente pela ajuda, motivação, amizade e alegria que foi dando ao longo destes meses.

Às companheiras de laboratório, Tânia Santos, Filipa Rodrigues, Carmen Nunes, Andreia Leal e Nilza Ribeiro pela oportunidade de ter trabalhado com excelentes pessoas e profissionais, que prestaram todo o seu apoio e companheirismo.

Aos amigos, com quem tive a oportunidade de conhecer, viver e conviver ao longo do meu percurso académico.

E por último, com uma tremenda influência e importância na minha vida, aos meus pais, sem eles nada disto seria possível.

palavras-chave

Manufatura aditiva, robocasting, alumina, zircónia, ZTA, propriedades mecânicas.

resumo

A manufatura aditiva tem vindo a ser bastante explorada para diversos materiais existindo ainda uma necessidade eminente no desenvolvimento de cerâmicos por esta tecnologia. O presente trabalho teve por objetivo demonstrar a possibilidade de utilização de técnicas de manufatura aditiva, nomeadamente o robocasting, no processamento de cerâmicos densos à base de alumina, zircónia e uma mistura 20-vol.% zirconia e 80-vol.% alumina.

Para tal, o trabalho foi realizado nas seguintes etapas: 1) preparação de pastas para impressão por robocasting, otimizando concentrações de sólidos e quantidades de aditivos orgânicos, nomeadamente, carboximetilcelulose e polietilanimina; 2) caracterização reológica das suspensões e pastas; 3) desenho de estruturas em forma de paralelepípedo em CAD e impressão dessas estruturas por robocasting; 4) sinterização das peças obtidas; 5) caracterização das peças sinterizadas através de medidas de retracção, densidade, análise microestrutural, resistência mecânica à flexão e ensaios de dureza.

Para todas as composições estudadas, as pastas obtidas mostraram ter propriedades reológicas adequadas para o processo de impressão por robocasting. As estruturas 3D após sinterização apresentaram densidades relativas na ordem de 95,5 %, 96,3 % e 97,2 %, respetivamente, para a alumina, mistura alumina/zircónia e zircónia sinterizadas a 1550 °C. Os valores de resistência à flexão apresentaram-se em concordância com a densificação de cada composição, isto é, obtenção de resistências superiores para as estruturas 3D de zircónia ($231,4 \pm 37,9$ MPa), seguida da mistura alumina/zircónia ($219,9 \pm 21,2$ MPa) e por fim da alumina ($152,3 \pm 6,9$ MPa). Pela análise microestrutural, verificou-se que em todas as composições as junções entre filamentos não densificaram durante a sinterização, justificando os baixos valores obtidos, quer para densidades quer para resistência à flexão, quando comparados com valores retirados da literatura para os mesmos materiais obtidos por técnicas convencionais. A introdução de 20-vol.% de zircónia em alumina melhorou a tenacidade à fratura, de acordo com o esperado.

O trabalho desenvolvido mostrou que o robocasting é uma técnica promissora para a produção de cerâmicos técnicos, embora sejam necessários estudos adicionais para melhorar as propriedades mecânicas finais das peças.

keywords

Additive Manufacturing, robocasting, alumina, zirconia, ZTA, mechanical properties.

abstract

Additive manufacturing has been widely exploited for various materials being still the development of ceramics by this technology an imminent need. The main goal of the present work is to develop dense ceramics based on alumina, zirconia and a mixture of both, by using an additive manufacturing technique, namely robocasting.

To attain that, the work was divided in five steps: 1) inks preparation for robocasting by optimizing solids loadings and organic additive amounts, in particular carboxymethyl cellulose and polyethylenimine; 2) rheological characterization of suspensions and inks; 3) design of parallelepiped structures by using CAD and printing them by robocasting; 4) sintering the obtained structures; and finally, 5) characterization of sintered materials through shrinkage, density, flexure strength, hardness measurements, as well as microstructural analysis.

All the different ink' compositions showed adequate rheological properties for printing by robocasting process. The sintered 3D structures at 1550 °C revealed relative densities around 95,5 %, 96,3 % and 97,2 % for alumina, alumina/zirconia mixture and zirconia, respectively. The flexural strength results agreed with the density values obtained for each composition, i.e., superior flexural strength for 3D structures of zirconia ($231,4 \pm 37,9$ MPa), followed by a mixture of alumina/zirconia ($219,9 \pm 21,2$ MPa) and alumina ($152,3 \pm 6,9$ MPa). From microstructural analysis, it was found that in all compositions the connections between filaments did not densify during sintering, justifying the low values obtained for densities and flexural strength, when compared with literature properties for the same materials obtained by conventional techniques. The addition of 20-vol.% zirconia in alumina enhanced the fracture toughness, as expected.

The present work revealed that robocasting is a promising technique to produce technical ceramics, although further studies will be necessary to improve the final mechanical properties of the parts.

ÍNDICE GERAL

Índice de Figuras	i
Índice de Tabelas	iv
Lista de siglas e abreviaturas	v
1. Enquadramento	3
1.1 Objetivos e estratégia	5
2. Revisão da Literatura.....	9
2.1 Alumina e suas propriedades	9
2.2 Zircónia e suas propriedades.....	10
2.3 Compósitos alumina-zircónia (ZTA) e suas propriedades	13
2.4 Manufatura Aditiva de materiais cerâmicos	16
2.5 Técnicas de Manufatura Aditiva.....	19
2.5.1 Fotopolimerização em cuba	21
2.5.2 Fusão em cama de pó	21
2.5.3 Jato de ligante.....	22
2.5.4 Extrusão de material	23
2.6 Manufatura aditiva de materiais densos à base de alumina e zircónia	33
3. Procedimento experimental	39
3.1 Desenvolvimento dos modelos CAD	39
3.2 Preparação e caracterização das pastas.....	40
3.3 Impressão e sinterização.....	42
3.4 Caracterização das estruturas 3D impressas	44
3.4.1 Retração linear.....	44
3.4.2 Resistência à flexão	44
3.4.3 Densidade.....	45

3.4.4	Ensaio de dureza	46
3.4.5	Tenacidade à fratura	47
3.4.6	Análise Microestrutural.....	47
4.	Resultados e discussão.....	51
4.1	Caracterização das suspensões e pastas	51
4.2	Estruturas 3D obtidas por robocasting e respetiva caracterização	57
4.2.1	Retração linear.....	58
4.2.2	Densidade.....	59
4.2.3	Resistência à flexão	60
4.2.4	Dureza Vickers.....	62
4.2.5	Tenacidade à fratura	63
4.2.6	Análise Microestrutural.....	64
4.3	Propriedades dos materiais obtidos no presente trabalho versus resultados da literatura para alumina/zircónia.....	69
5.	Conclusão.....	77
6.	Trabalhos Futuros.....	81
7.	Bibliografia.....	85

Índice de Figuras

Figura 1. Representação da transformação de fases cristalinas da zircónia a diferentes temperaturas: (a) fase monoclinica, (b) fase tetragonal e (c) fase cubica [19].	10
Figura 2. Processo de endurecimento relacionado com a transformação de fase das partículas tetragonais para monoclinicas [19].	11
Figura 3. Fenómeno de degradação da zircónia a baixas temperaturas [19].	12
Figura 4. A) Partículas de zircónia (brancas), na matriz de alumina encontram-se em redor da fissura. B) Transformação de fase da zircónia, resulta no aumento em volume das partículas.	15
Figura 5. Etapas do Processo de AM [27].	18
Figura 6. Processo de fotopolimerização em cuba, técnica de SLA [30].	21
Figura 7. Processo de fusão em cama de pó, técnica de SLS [30].	22
Figura 8. Processamento por jato de ligante ou binder jetting [31].	23
Figura 9. Representação esquemática do robocasting [33].	24
Figura 10. Tipos de comportamentos reológicos [36].	26
Figura 11. Relação entre a viscosidade e a percentagem em volume de sólidos em suspensões [37].	27
Figura 12. Pontas de impressão, que apresentam filamentos de secção não circular [38].	28
Figura 13. Representação esquemática de possíveis estruturas a serem produzidas por robocasting [39].	29
Figura 14. Possíveis variantes geométricas a ser criadas por robocasting [40].	30
Figura 15. Material de laboratório em alumina, produzido por robocasting [41].	31
Figura 16. Robocasting à escala industrial [52].	32

Figura 17. Modelo tridimensional do corpo de prova, criado em RoboCAD. ...	40
Figura 18. Exemplificação da direção de impressão dos filamentos na primeira camada das estruturas impressas por robocasting.	43
Figura 19. Exemplificação da direção de impressão dos filamentos na segunda camada das estruturas impressas por robocasting.	43
Figura 20. Representação esquemática do ensaio de flexão a 3 pontos.	45
Figura 21. Representação esquemática do ensaio de dureza de Vickers [53].	46
Figura 22. Distribuições granulométricas das suspensões de alumina (100A), zircónia (100Z) e mistura de 20-vol.% zircónia + 80-vol.% alumina (20ZTA), desaglomeradas em moinho de bolas durante 24h.....	51
Figura 23. Viscosidade versus velocidade de corte para suspensões de alumina (100A), Zircónia (100Z) e mistura de 20-vol.% zircónia + 80-vol.% alumina (20ZTA).....	53
Figura 24. Viscosidade versus velocidade de corte para suspensões de alumina (100A), Zircónia (100Z) e mistura de 20-vol.% zircónia + 80-vol.% alumina (20ZTA) com a adição de CMC.	55
Figura 25. Módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') em função da tensão de corte, para as pastas de alumina (100A), zircónia (100Z) e mistura de 20-vol.% zircónia + 80-vol.% alumina (20ZTA) usadas na impressão por robocasting...	56
Figura 26. Estruturas tridimensionais obtidas por robocasting, em verde (esquerda) e sinterizadas a 1550°C (direita).....	58
Figura 27. Valores da tensão máxima obtida para os diferentes provetes sinterizados a 1550°C e 1600°C.	61
Figura 28. Micrografia da indentação resultante do ensaios de Dureza de Vickers em corpos de alumina sinterizados a 1600°C usando: A) carga de 2 Kgf, B) carga de 500 gf.	63
Figura 29. Micrografias obtidas por SEM das peças sinterizadas a 1550°C da composição de 100A.....	65
Figura 30. Micrografias obtidas por SEM das peças sinterizadas a 1550°C da composição de 20ZTA.	65

Figura 31. Micrografias obtidas por SEM das peças sinterizadas a 1550°C da composição de 100Z.	66
Figura 32. Micrografias obtidas por SEM das peças sinterizadas a 1600°C da composição de 100A.	68
Figura 33. Micrografias obtidas por SEM das peças sinterizadas a 1600°C da composição de 20ZTA.	68
Figura 34. Densidade relativa (%) para estruturas de 100A, 100Z e misturas 20-vol.% zirconia + 80-vol.% alumina, obtidos: A) no presente trabalho por robocasting. B) em trabalhos presentes na literatura por slip casting e robocasting.	70
Figura 35. Resistência à flexão (MPa) para estruturas de 100A, 100Z e misturas 20-vol.% zirconia + 80-vol.% alumina, obtidos: A) no presente trabalho por robocasting. B) em trabalhos presentes na literatura por slip casting e robocasting.	71
Figura 36. Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2}) para estruturas de 100A, 100Z e misturas 20-vol%zirconia + 80vol% alumina, obtidos: A) no presente trabalho por robocasting. B) em trabalhos presentes na literatura por slip casting e robocasting.	72

Índice de Tabelas

Tabela 1. Propriedades da alumina [18].	10
Tabela 2. Propriedades da zircónia [21].	13
Tabela 3. Valores de densidade relativa, resistência à flexão, tenacidade à fratura e dureza de Vickers para amostras à base de ZTA, de composição 40ZTA e 70ZTA, obtidas por enchimento por barbotina (slip casting) [13].	16
Tabela 4. Técnicas de MA [28,2].	20
Tabela 5. Conjunto de materiais cerâmicos processados por robocasting.	32
Tabela 6. Densidade, resistência à flexão, tenacidade à fratura e dureza de Vickers para estruturas 3D à base de alumina produzidas por robocasting [10,12].	35
Tabela 7. Composições das pastas de 100A, 100Z e 20ZTA.	41
Tabela 8. Valores médios de partícula das suspensões de alumina (100A), zircónia (100Z) e mistura de 20-vol.% zircónia + 80-vol.% alumina (20ZTA), desaglomeradas em moinho de bolas durante 24h.	52
Tabela 9. Valores médios e desvio padrão das retrações lineares para estruturas 3D de 100A, 100Z e 20ZTA, após sinterização a 1550°C e 1600°C.	58
Tabela 10. Densidades teóricas e relativas das peças de 100A, 100Z e 20ZTA sinterizadas a 1550°C e 1600°C.	60
Tabela 11. Resistência mecânica à flexão das peças de 100A, 100Z e 20ZTA sinterizadas a 1550°C e 1600°C.	61
Tabela 12. Dureza de Vickers dos corpos de 100A, 100Z e 20ZTA sinterizadas a 1550°C e 1600°C.	62
Tabela 13. Tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) dos corpos de 100A, 100Z e 20ZTA sinterizadas a 1550°C e 1600°C.	63

Lista de siglas e abreviaturas

MA – Manufatura Aditiva

ZTA – *Zirconia toughened alumina* ou alumina tenacificada com zircónia

Projeto FCT – Projeto Fundação para a Ciência e a Tecnologia

Estruturas 3D – estruturas tridimensionais

100A – mistura de alumina

100Z – mistura de zircónia

20ZTA ou $20\text{ZrO}_2/80\text{Al}_2\text{O}_3$ – mistura com 80 wt% de alumina e 20 wt% de zircónia

CAD – *Computer Aided Design* ou desenho assistido por computador

Modelo CAD – modelo 3D ou tridimensional

LTD – *low temperature degradation* ou degradação a baixas temperaturas

FFF – *Fused Filament Fabrication* ou manufatura por filamento fundido

SLA – *Stereolithography* ou estereolitografia

DLP – *Digital Light Processing* ou processamento de luz digital

CLIP – *Continuous Liquid Interphase Printing* ou produção contínua em interface líquida

SLS – *Selective Laser Sintering* ou sinterização seletiva a laser

SLM – *Selective Laser Melting* ou fusão seletiva a laser

DMLS – *Direct Metal Laser Sintering* ou sinterização direta a laser de metal

EBM – *Electron Beam Melting* ou fusão por feixe de electrões

3DP – *3D Printing* ou impressão 3D

MJP – *Multi Jet Printing* ou Impressão por múltiplos jatos

LENS – *Laser Engineered Net Shaping* ou conformação próxima ao formato final via laser

EBAM – *Electron Beam Additive Manufacturing* ou manufatura aditiva por feixe de elétrons

LMD – *Laser Metal Deposition* ou deposição de metais a laser

UC/UAM – *Ultrasonic Consolidation/ Ultrasonic Additive Manufacturing*

LOM – *Laminated Object Manufacturing* ou manufatura de objetos em lâminas

UV - ultravioleta

LS – *large square* ou quadrado largo

SS – *small square* ou quadrado estreito

LH – *large hexagonal* ou hexagono largo

SH – *small hexagonal* ou hexagono estreito

RO – *rectangular orthorhombic* ou ortorrômbico retangular

AO – *angular orthorhombic* ou ortorrômbico angular

CMC – Carboximetilcelulose

PEI – Polietilenimina

RL – Retração linear

HV – Dureza Vickers

K_{IC} – Tenacidade à fratura

SEM – *Scanning Electronic Microscopy* ou Microscopia eletrónica de varrimento

Capítulo 1

Enquadramento

1. Enquadramento

Embora a utilização de tecnologias de fabrico aditivo seja atualmente bastante explorada para o processamento de polímeros ou metais, na indústria cerâmica o uso destas tecnologias está a dar os primeiros passos. A existência atual de várias técnicas de Manufatura Aditiva (MA) para materiais cerâmicos permite a escolha do processo mais adequado, de acordo com os materiais a utilizar e o produto final que se pretende obter [1]. Segundo a literatura, a evolução do sector da MA ainda tem um longo caminho a percorrer, em particular na conceção de novos materiais que possam vir a melhorar as propriedades finais dos produtos [2].

A resistência por parte da indústria cerâmica a estas tecnologias está associada à qualidade dos produtos finais e restrições económicas, uma vez que a produção em massa não é ainda praticável com estas técnicas. No entanto, há uma forte necessidade da introdução da MA no fabrico de materiais cerâmicos para colmatar algumas limitações das tecnologias tradicionais, relativas à produção de pequenas séries ou peças individuais, como projetos personalizados ou protótipos, peças complexas que exigem alto desgaste das ferramentas e redução do desperdício de matérias-primas utilizadas, incrementando os custos de produção. Essas restrições demonstram que a MA pode ser usada como uma solução viável e eficiente para a indústria cerâmica, principalmente em sectores onde a complexidade, o design de pequenas séries e novos produtos são frequentemente fabricados, como por exemplo na indústria cerâmica funcional de alta tecnologia [3]. A alumina, a zircónia ou compósitos zircónia/alumina (ZTA- zirconia toughened alumina), devido às suas propriedades inerentes (mecânicas, térmicas), são materiais muito utilizados no fabrico de cerâmicos técnicos, seja como suportes para catalisadores ou isoladores térmicos/elétricos, entre outros. Este tipo de componentes requer um controle de qualidade rigoroso, com limites estreitos em dimensões e propriedades, em que o incumprimento destes requisitos de funcionalidade resulta na rejeição de grandes quantidades de peças.

Os trabalhos disponíveis na literatura referentes ao fabrico de componentes densos à base de alumina e zircónia por MA são ainda muito escassos [4,5,6]. Martin Schwentenwein et al. [7] apresentaram o fabrico de componentes 3D, densos de alumina por técnicas litográficas usando uma matéria-prima fotoendurecível que consiste numa mistura de fotoiniciador, monómeros e outros aditivos com o pó de alumina. No entanto, os autores mostraram que esta técnica tem algumas desvantagens relacionadas com as elevadas quantidades de compostos orgânicos usadas, que condicionam as propriedades do produto final [8]. A utilização de técnicas de MA por extrusão, onde se insere o robocasting, tem vindo a crescer na produção de cerâmicos [9,10,11], uma vez que utiliza quantidades inferiores de ligantes orgânicos quando comparada com as técnicas litográficas, mantendo as vantagens da MA em geral, tais como: (i) a possibilidade de fabrico de uma peça completa num único passo, através da construção camada a camada; (ii) a possibilidade da produção de pequenos lotes de produtos ou protótipos de forma económica; (iii) a produção de peças complexas e iv) redução de desperdício de matérias-primas. No caso particular do fabrico de cerâmicos técnicos à base de alumina e zircónia, o robocasting não tem sido ainda muito explorado, embora se encontrem alguns trabalhos recentes [5,10,12]. As principais dificuldades encontradas prendem-se com as propriedades finais das peças, ou seja, baixas densidades, elevadas retrações e fracas propriedades mecânicas, quando comparadas com o mesmo tipo de material obtido por técnicas de processamento convencional, como o slip casting, prensagem, moldagem por injeção, entre outras [13,14].

A obtenção de materiais densos e de alta resistência por robocasting passa por uma otimização de todas as etapas do processo, tais como reologia da pasta, concentração de sólidos na pasta, diâmetro de ponta de impressão, distância entre filamentos, direção de filamentos, velocidade de impressão, entre outros. Desta forma, pode concluir-se que o fabrico de corpos densos à base de alumina e zircónia ainda é um desafio para a MA, em geral, e o robocasting, em particular, uma vez que as propriedades obtidas pelo processamento convencional ainda não foram reproduzidas com sucesso.

1.1 Objetivos e estratégia

O presente trabalho insere-se no âmbito de um projeto FCT - TAMAZ3D – Desenvolvimento de uma ferramenta de suporte à decisão para manufatura aditiva de estruturas 3D de alumina-zircónia, da responsabilidade da Universidade de Aveiro, que tem como meta principal o desenvolvimento de uma base de dados que relaciona condições de impressão com propriedades finais de peças obtidas por robocasting à base de alumina, zircónia e misturas de ambos.

O trabalho efetuado no âmbito desta tese pretende contribuir para o desenvolvimento desta ferramenta, tendo como objetivo preparar e caracterizar estruturas 3D densas à base de alumina, zircónia e uma mistura com 80-vol.% de alumina e 20-vol.% de zircónia (20ZTA) por robocasting, partindo de suspensões aquosas altamente concentradas e com quantidades reduzidas de aditivos orgânicos.

Desta forma, foi usada a seguinte estratégia para a execução do trabalho: (i) preparação de suspensões concentradas à base de alumina, zircónia e 20ZTA e posteriormente pastas para impressão por robocasting; (ii) análises reológicas às suspensões e pastas preparadas; (iii) impressão dos corpos tridimensionais dos diferentes materiais usando as mesmas condições de impressão (tamanho de ponta, velocidade, direção de impressão dos filamentos), tendo como base o mesmo modelo CAD; (iv) sinterização e caracterização das estruturas tridimensionais impressas. Por fim, é feita uma análise comparativa dos resultados obtidos neste trabalho com resultados da literatura, para amostras dos mesmos materiais obtidas quer por robocasting quer por técnicas de conformação convencionais.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2. Revisão da Literatura

2.1 Alumina e suas propriedades

A designação alumina surge em 1786, através do químico francês Guyton-Morveau. A designação é utilizada, na literatura relacionada à cerâmica, para fazer referência a materiais aluminosos como: óxidos de alumínio (hidro e anidro), óxidos de alumínio calcinado ou com baixos teores em água, e ainda, quando a fase de corindo ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) se encontra presente [15].

Artigos literários fazem referência à descrição de mais de 25 fases de alumina, no entanto é duvidoso se todas estas fases realmente existem. Algumas destas fases incluem óxidos e hidróxidos cristalinos, e ainda óxidos amorfos (hidro e anidro) [15].

Os compostos cristalinos (Al_2O_3 , AlOOH e $\text{Al}(\text{OH})_3$) na alumina provêm da combinação de alumínio, hidrogênio e oxigênio. Estes compostos, apresentam diversas fases, sendo estas [15]:

- Óxido de alumínio puro (Al_2O_3), constituído pela fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, designada por corindo;
- Hidróxido de alumínio (AlOOH), constituído pelas seguintes fases: boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$) e diaspore ($\alpha\text{-AlOOH}$);
- Trihidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), constituído pelas fases: gibbsite ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), bayerite ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$) e nordstrandite, usualmente designada por ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

A utilização de alumina tende a ser cada vez maior na indústria, devido às suas boas propriedades, tais como: boa resistência à corrosão, alta dureza, boa estabilidade térmica, elevada resistência a altas temperaturas e ser um bom isolador elétrico. Porém, materiais à base de alumina tendem a apresentar baixa condutividade térmica, elevado coeficiente de dilatação térmica e baixa tenacidade [16,17].

A Tabela 1 apresenta valores literários associados às propriedades da alumina com diferentes densidades [18].

Tabela 1. Propriedades da alumina [18].

Propriedades (unidades)	Al ₂ O ₃ (95%)	Al ₂ O ₃ (99%)
Densidade (g/cm ³)	3.6	3.9
Temperatura de fusão (°C)	1650 – 2100	1650 – 2100
Dureza Vickers (GPa)	15.69	17.65
Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	4	3.6

2.2 Zircónia e suas propriedades

A zircónia pura foi descoberta em 1892 por Joseph Baddeley e encontra-se na natureza sobre a forma de um mineral natural, designada por baddeleyite (β -ZrO₂). A zircónia pode estar numa das seguintes três fases cristalinas, como demonstra a Figura 1, dependendo da temperatura a que se encontra [19,20]:

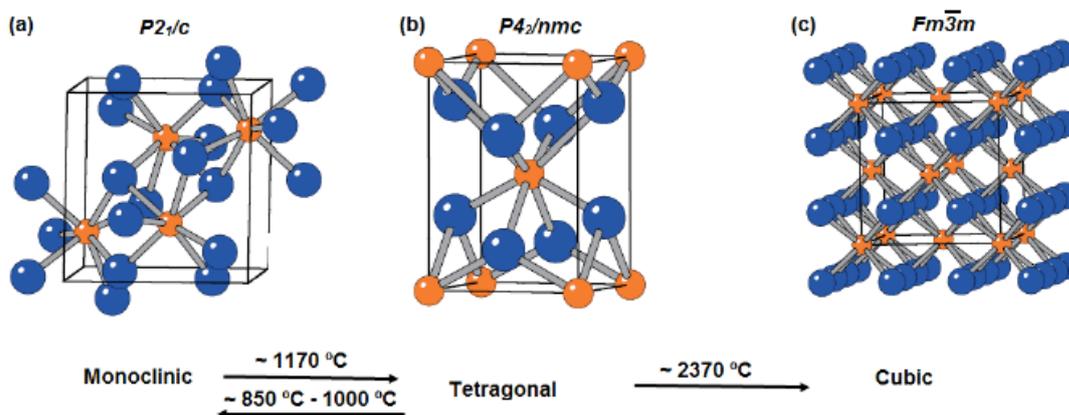


Figura 1. Representação da transformação de fases cristalinas da zircónia a diferentes temperaturas: (a) fase monoclinica, (b) fase tetragonal e (c) fase cubica [19]. As moléculas a azul representam oxigénio enquanto as a laranja representam zircónio.

A partir dos 1170 °C a fase monoclinica (m) transforma-se na fase tetragonal (t) sendo esta termicamente estável até aos 2370 °C. Acima dos 2370 °C ocorre a transformação para a fase cubica (c), permanecendo assim até à sua temperatura de fusão, por volta dos 2700 °C. A estas transformações de fase estão associadas mudanças de volume [19].

A transformação da fase tetragonal para monoclinica ocorre durante o processo de arrefecimento, ocorrendo um aumento de 3% a 5% do volume. Durante processos de aquecimento vai ocorrer redução de cerca de 5% do volume. As alterações no volume, devido às transformações de fase, são o suficiente para que haja efeitos na integridade estrutural do material, podendo causar microfissuras e levar à fratura do material cerâmico sinterizado [19].

O processo de endurecimento da transformação de fase da zircónia é descrito por partículas tetragonais, podem ser preservadas numa estrutura sinterizada, num estado metaestável. Quando microfissuras tendem a crescer, ocorre impacto entre as partículas. As partículas no estado tetragonal tendem a endurecer e transformar-se na fase monoclinica, como demonstra a Figura 2 [19].

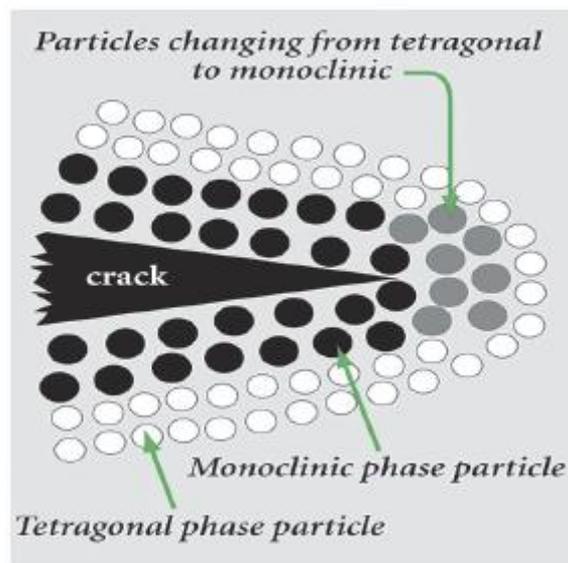


Figura 2. Processo de endurecimento relacionado com a transformação de fase das partículas tetragonais em monoclinicas [19].

Esta transformação de fase liberta energia, criando forças compressivas entre partículas, diminuindo a velocidade de crescimento das microfissuras e endurecendo a estrutura, melhorando as suas propriedades mecânicas e reduzindo a possibilidade de fratura [19].

A prematura falha da zircónia estabilizada em condições húmidas, num intervalo entre temperatura ambiente e os 400 °C, é designada por degradação a baixas temperaturas ou, de acordo com a literatura, *low temperature degradation (LTD)*. Este é um conceito encontra-se esquematizado na Figura 3 [19].

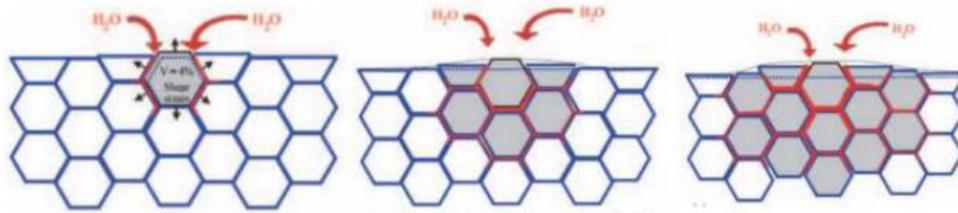


Figura 3. Fenómeno de degradação da zircónia a baixas temperaturas [19].

O fenómeno consiste na penetração de água ou solventes não aquosos em fissuras, promovendo o seu aumento. Desta forma ocorrerá uma diminuição da resistência, tenacidade e densidade do material, tornando mais suscetível a fratura, sendo um fenómeno irreversível [19].

A zircónia apresenta inúmeras propriedades, as mais importantes tendem a ser: elevada densidade, dureza, tenacidade à fratura e resistência ao desgaste. A tabela seguinte apresenta as propriedades associadas à zircónia, de acordo com a literatura [21].

Tabela 2. Propriedades da zircónia [21].

Propriedades (unidades)	Zircónia (>99 %)
Densidade (g/cm³)	5,68
Temperatura de fusão (°C)	2720
Dureza Vickers (GPa)	11.77 – 12.75
Tenacidade à fratura (MPa.m^{1/2})	5,4

Devido a estas propriedades, a zircónia é um cerâmico técnico utilizado em inúmeras aplicações. De acordo com o tipo de aplicação, podemos encontrar vários tipos de materiais à base de zircónia, tais como [19]:

- Magnesium cation-doped partially stabilized zirconia (Mg-PSZ);
- Yttrium cation-doped tetragonal zirconia polycrystals (3Y-TZP);
- Zirconia-toughened alumina (ZTA).

No presente trabalho, o foco será na utilização da alumina reforçada com zircónia, designada na literatura por *zirconia-toughened alumina*, usualmente representada pela nomenclatura ZTA.

2.3 Compósitos alumina-zircónia (ZTA) e suas propriedades

A constante busca por materiais com propriedades melhoradas (estruturais, mecânicas, ...) tem vindo a ser cada vez maior. Isto deve-se à necessidade do acompanhamento dos materiais às melhorias tecnológicas dos equipamentos, sendo esperado que, através de novos conjuntos de equipamentos/matérias, seja possível obter produtos finais com melhores propriedades em relação aos já existentes.

A introdução de zircónia em alumina, como auxiliar no processo de sinterização, tem vindo a ser realizado há algum tempo. No entanto, o conceito

de endurecimento de cerâmicos à base de alumina através da inserção de zircónia na sua matriz é recente. Este processo foi incentivado pelo desenvolvimento de zircónias parcialmente estabilizadas, designadas na literatura por *partially stabilized zircónia* (PSZ) [22].

A presença de partículas de zircónia na matriz de alumina, como fase secundária, permite que a zircónia se comporte de forma intrínseca, ou seja, que haja transformação da fase tetragonal para monoclinica durante o processo de arrefecimento. A expansão em volume, associada à transformação de fase, resulta em diversos mecanismos de endurecimento na ZTA, melhorando desta forma as propriedades mecânicas do material. De acordo com a literatura, existem dois tipos de mecanismos de endurecimento [22]:

- a) *Endurecimento por transformação induzida por tensão*
(*Stress-induced transformation toughening*);
- b) *Endurecimento por microfissuras*
(*Micro-cracking toughening*);

O endurecimento por transformação induzida por tensão consiste na aplicação de tensões, levando à transformação da fase tetragonal de zircónia, na matriz de alumina, na fase monoclinica. Esta transformação de fase devido à aplicação de tensões, resulta na expansão do volume em cerca de 3% a 5%, formando desta forma tensões compressivas na superfície da fissura, reduzindo a possibilidade de propagação das mesmas. Através da Figura 4 é possível observar o processo que reduz a propagação de fissuras [23].

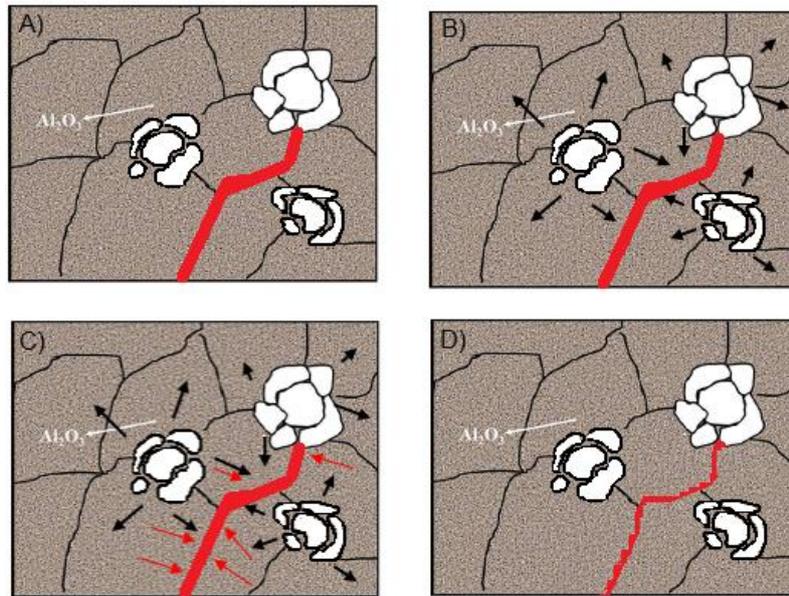


Figura 4. A) Partículas de zircónia (brancas), na matriz de alumina encontram-se em redor da fissura; B) Transformação de fase da zircónia, resulta no aumento em volume das partículas; C) Forças de compressão na superfície da fissura; D) Redução do tamanho das fissuras [23].

A redução do tamanho das fissuras proporciona assim ao incremento das propriedades mecânicas do material, no entanto, o endurecimento do material não será possível caso existam elevadas quantidades de fissuras num material. Este mecanismo de endurecimento é usualmente o mais reconhecido [23].

A utilização de materiais à base de ZTA tende a ser cada vez maior, devido às melhores propriedades que este tipo de material apresenta em relação à alumina e zircónia.

A Tabela 3 apresenta valores, obtidos da literatura, de propriedades de amostras de ZTA (com diferentes percentagens de alumina e zircónia) obtidas por enchimento por barbotina, um processo de conformação convencional, também denominado de *slip casting* [13].

Tabela 3. Valores de densidade relativa, resistência à flexão, tenacidade à fratura e dureza Vickers para amostras à base de ZTA, de composição 40ZTA (mistura com 60 wt.% de alumina e 40 wt.% de zircônia) e 70ZTA (mistura com 30 wt.% de alumina e 70 wt.% de zircônia), obtidas por enchimento por barbotina (slip casting) [13].

Técnica de processamento	ZTA (wt.%)	Densidade relativa (%)	Resistência à flexão (MPa)	Tenacidade à fratura - K_{Ic} (MPa (m)^{1/2})	Dureza Vickers (GPa)
Slip Casting	40	96,566	509 ± 55,9	4,92 ± 0,48	12,39 ± 0,07
Slip Casting	70	95,742	409,9 ± 9,4	4,64 ± 0,19	14,07 ± 0,49

2.4 Manufatura Aditiva de materiais cerâmicos

O fabrico de materiais cerâmicos através de técnicas de MA tem vindo a ser bastante explorado. Segundo a literatura, o principal foco de estudo encontra-se em materiais como, alumina, zircônia e carboneto de silício [24]. As propriedades finais adequadas de uma peça variam de acordo com a técnica de MA utilizada ou com o tipo de material utilizado. Quando o objetivo é a obtenção de materiais cerâmicos não-porosos, a densidade é uma das propriedades a ter em consideração, uma vez que a alta porosidade residual deve ser evitada de forma a preservar as propriedades mecânicas das peças finais. Existem alguns tipos de defeitos exclusivamente associados a processos de MA, como defeitos entre camadas, superficiais e resultantes de choque térmico, que estão relacionados a aglomerados de material, contaminantes e elevados tamanhos de grão [25].

Independentemente da técnica escolhida, de acordo com o que é pretendido como resultado, os processos de MA têm como base três etapas comuns, sendo estas [26]:

- Criação do design da peça, através de um modelo tridimensional, num formato compatível com o equipamento de MA;
- Exportação do arquivo .stl do CAD, para o equipamento que realizará o processo de fabricação;
- Construção da peça por parte do equipamento, através da adição camada a camada, de acordo com o modelo tridimensional criado.

De forma generalizada, estas três etapas são a base de um processo que é constituído por mais ações até à obtenção do produto final, sendo estas [26]:

- Processo inicial com a criação do design da peça, através de um modelo tridimensional, usualmente realizado em CAD;
- Conversão do modelo CAD, num arquivo .stl;
- *Slicing*, que consiste no corte do modelo tridimensional, em planos paralelos. Esta etapa é de relativa importância no processo de MA, pois quanto menor a espessura de cada um dos planos paralelos, maior será a aproximação da peça final ao modelo tridimensional inicialmente criado;
- Preparação do equipamento que vai realizar o processo de MA;
- Construção da peça, por adição de material, camada a camada;
- Remoção da peça do equipamento;
- Limpeza e realização de acabamentos na peça caso necessário.

No final de todas estas etapas, a peça encontra-se pronta a ser utilizada, no entanto esta pode ir para avaliação, de forma a garantirem-se os requisitos pretendidos. A Figura 5 apresenta de uma forma resumida as etapas necessárias até à obtenção do produto final, através do processo de MA.



Figura 5. Etapas do Processo de AM [27].

A incorporação de processos de MA na indústria é cada vez mais comum, devido às suas vantagens comparativamente a outros processos de produção, tais como [8]:

- Produção de pequenos lotes de produtos, pois são economicamente mais atraentes relativamente a métodos tradicionais;
- A necessidade da utilização de moldes através de processos de MA é reduzida, significando, assim, custos menos elevados;
- Produção de peças com formas complexas;
- Criação de protótipos é relativamente rápida;
- Possível reutilização e redução das quantidades de matéria-prima desperdiçada, muito comum em técnicas de MA que utilizam pós.

Apesar das vantagens referidas, os processos de MA também apresentam algumas limitações, tais como [8]:

- Produção em massa, que apresenta custos elevados, sendo mais favorável a utilização de outros processos de produção;
- Pós-processamento pode ser necessário, de forma a corrigir eventuais defeitos, caso dos “efeitos de escada”, que surgem da colocação incremental de uma camada sobre a outra;
- Influências térmicas ou químicas podem afetar as propriedades do produto final, criando assim defeitos ou empenamentos.

2.5 Técnicas de Manufatura Aditiva

As técnicas de manufatura aditiva (MA) têm vindo a ser desenvolvidas e melhoradas há mais de vinte anos. O desenvolvimento deste tipo de técnicas surgiu em alternativa às técnicas de processamento convencionais de cerâmicos, no entanto estas também são utilizadas nas áreas da metalurgia e polímeros. Assim, devido à sua versatilidade e possibilidade de utilização com diversos tipos de materiais, estas são cada vez mais utilizadas na indústria aeroespacial, automóvel, médica, inúmeros setores de engenharia, sendo ainda esperado uma transição para a indústria alimentar [3,28].

A principal diferença entre as técnicas de MA e outras técnicas de processamento, é que estas baseiam-se num modelo tridimensional, desenvolvido em CAD, criando assim o produto final através da adição de material camada a camada, permitindo a fabricação de produtos com geometrias complexas [3,28].

As técnicas de fotoescultura e topografia foram a base para o desenvolvimento das técnicas de MA. Deste modo o surgimento de diversas técnicas proporcionou a diferenciação destas de acordo com a escolha do tipo de matéria-prima utilizada, e do processo de fabricação a ser utilizado. Os diferentes processos de MA são atualmente agrupados em sete categorias: (1) Fotopolimerização em cuba (Vat photopolymerization); (2) Laminação de folhas (Sheet lamination); (3) Fusão em cama em pó (Powder bed fusion); (4) Extrusão de material (Material extrusion); (5) Jato de ligantes (Binder jetting); (6) Deposição de energia dirigida (Direct energy deposition); (7) Jato de material (Material jetting). A Tabela 4 apresenta um resumo das principais técnicas presentes em cada uma destas categorias, bem como algumas especificações (forma do material e tipo de materiais a que se destinam) [28,29].

Tabela 4. Técnicas de MA [28,2].

Processos de MA	Técnicas	Forma do material	Materiais
Extrusão de material	Robocasting FFF/FDM	Filamento Pasta Suspensão	Metais Polímeros Cerâmicos Compósitos
Fotopolimerização em cuba	SLA DLP CLIP	Líquido Suspensão	Polímeros Compósitos Cerâmicos
Jato de Material	Polyjet	Líquido Suspensão	Polímeros Compósitos Metais
Fusão em cama de pó	SLS SLM DMLS EBM	Pó	Polímeros Metais Cerâmicos Compósitos
Jato de ligante	3DP MJP	Pó	Polímeros Metais Cerâmicos Compósitos
Deposição direta de energia	LENS EBAM LMD	Pó	Metais
Laminação de folha	UC/UAM LOM	Folha Chapa Laminado	Metais Polímeros Papel

Seguidamente serão apresentadas com mais detalhe as técnicas de MA mais usadas para materiais cerâmicos.

2.5.1 Fotopolimerização em cuba

A técnica de SLA, Figura 6, designada por Estereolitografia, baseia-se no conceito de fotopolimerização, sendo o objeto processado por cura (reticulação) de cada camada do fotopolímero líquido por uma fonte UV. Este tipo de técnica é reconhecido por conferir um excelente acabamento superficial, atribuir boa homogeneidade da densidade ao longo da peça e permitir a utilização de diversos tipos de materiais, desde que estes sejam fotossensíveis, podendo estar associado a custos mais elevados. As maiores desvantagens associadas a estas técnicas são os custos dos materiais, os tempos de impressão, relacionados com o tempo de cura do líquido fotossensível, e as quantidades de materiais orgânicos usados [2].

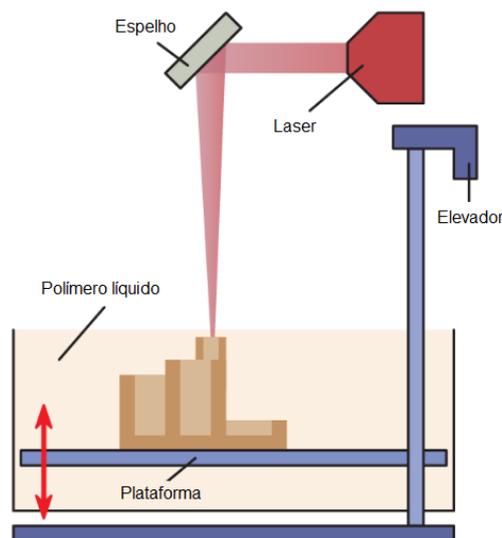


Figura 6. Processo de fotopolimerização em cuba, técnica de SLA [30].

2.5.2 Fusão em cama de pó

A sinterização seletiva a laser (SLS), Figura 7, também designada por sinterização a laser (LS), é uma técnica de MA que se baseia na utilização de um laser de elevada potência, sendo este laser a fonte de energia, possibilitando o aquecimento e consolidação camada a camada do pó de material. Este tipo de técnica apresenta diversas vantagens, como não ser necessário a utilização de estruturas de suporte e a excelente qualidade das

peças fabricadas, dispensando acabamentos finais ao contrário de outras técnicas [2].

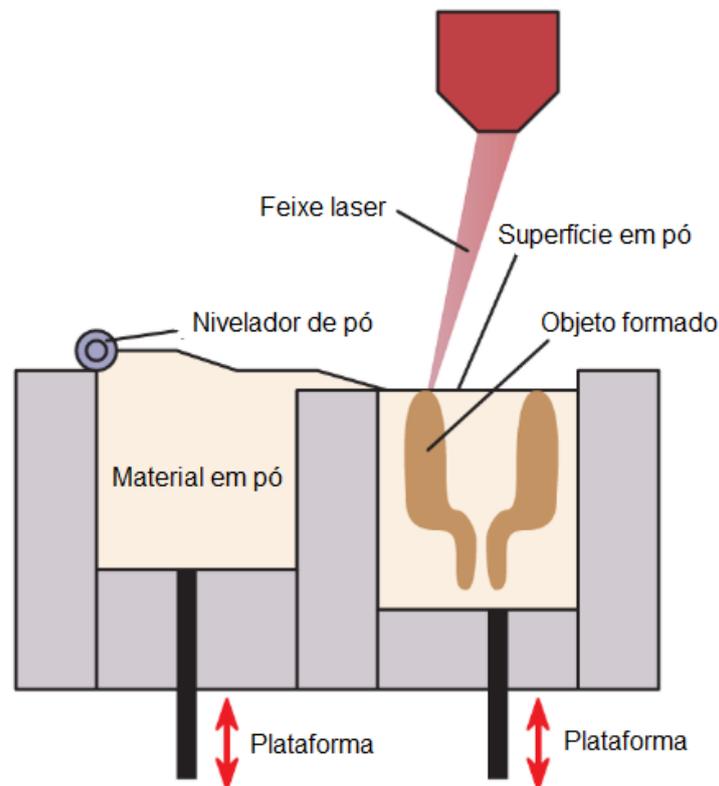


Figura 7. Processo de fusão em cama de pó, técnica de SLS [30].

2.5.3 Jato de ligante

É uma técnica de MA designada por *binder jetting*, Figura 8, que utiliza materiais em pó. Esta técnica é distinta das de fusão de cama em pó, pois qualquer material em pó pode ser sinterizado, depositado e aglutinado caso contenha um ligante pulverizável. Este tipo de impressão inicia-se com a deposição de uma camada de pó sobre uma plataforma, seguidamente as cabeças de impressão varrem o pó, depositando outra camada de acordo com o desenho CAD. As camadas são ligadas através de um material ligante, sendo este processo repetido até à conformação da peça final. Terminado o processo de impressão, as peças são retiradas e limpas. Esta técnica requer pós-processamento das peças devido à baixa resistência mecânica das peças

após a conformação. Esta técnica tem como principal vantagem a utilização de uma variedade de materiais [2].

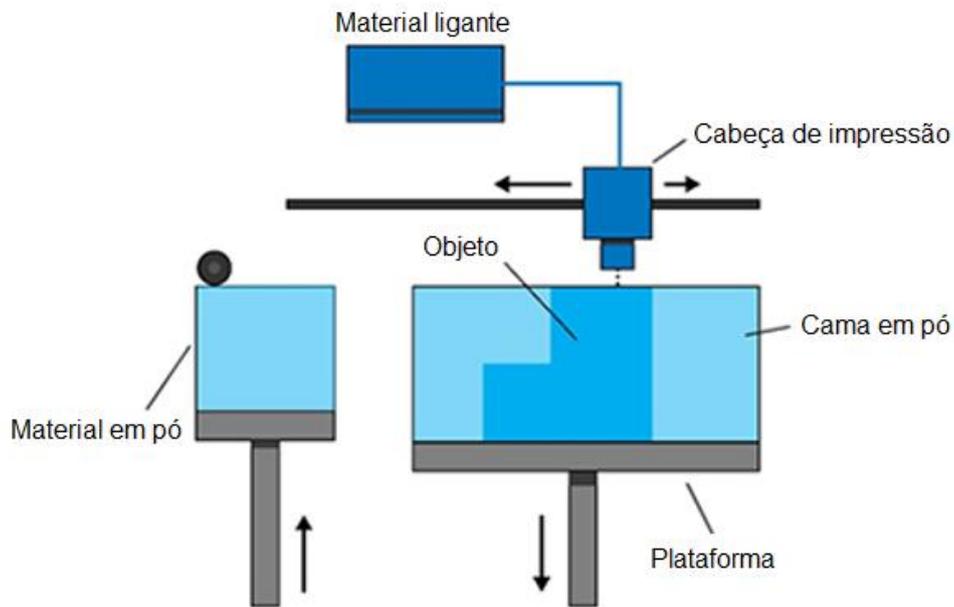


Figura 8. Processamento por jato de ligante ou *binder jetting* [31].

2.5.4 Extrusão de material

As técnicas de FFF (manufatura por filamento fundido) desenvolvidas em 1992, são das técnicas mais utilizadas para materiais poliméricos, sendo designadas por filamento fundido ou modelação por deposição de fundido. Estas técnicas têm como base a deposição de um filamento contínuo de um material termoplástico, através da extrusão por um bocal aquecido. O filamento é alimentado a partir de uma bobina, por uma cabeça de extrusão aquecida. As camadas criadas são fundidas após cada deposição. A velocidade de deposição, a temperatura e a velocidade de deslocação da cabeça da impressão são controladas através do equipamento [2].

A técnica de robocasting integra-se nos processos de MA por extrusão de material, a diferença entre esta técnica e a de FFF é a possibilidade de impressão de materiais difíceis de obter na forma de filamento termoplástico [2].

2.5.4.1 Robocasting

Robocasting, Figura 9, também referenciado na literatura como *direct ink writing*, *direct write fabrication* ou *robot assisted deposition*, surgiu em meados da década de 1990 na Sandia National Laboratories. O processo de concepção de objetos consiste na extrusão de um filamento de pasta através de uma ponta de impressão. Os filamentos são, assim, depositados de forma robótica, num processo de adição camada a camada, até à obtenção do objeto final [32].

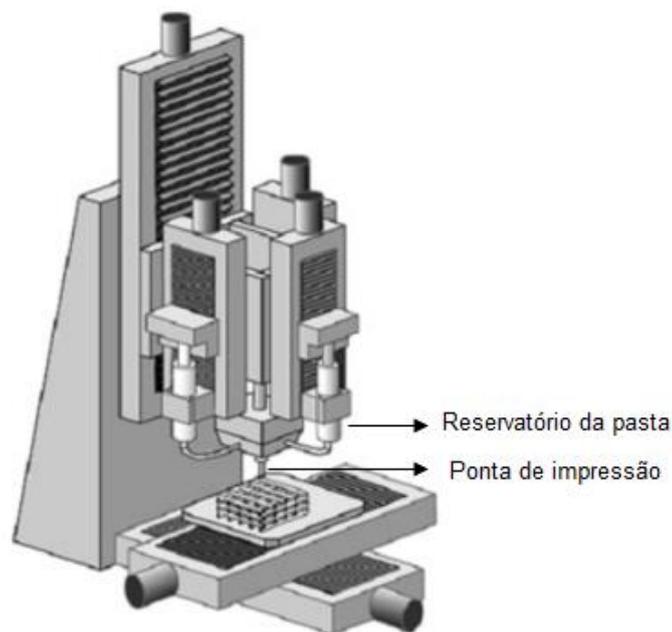


Figura 9. Representação esquemática do robocasting [33].

A base do funcionamento do robocasting é semelhante ao de outras técnicas de MA, ou seja, é necessário a elaboração de um modelo tridimensional da peça pretendida, sendo convertido num formato de leitura compatível com o equipamento. A pasta é colocada num reservatório, sendo pressionada por um êmbolo, forçando assim a pasta a sair pela ponta de impressão, criando assim as respetivas camadas.

As propriedades das pastas em técnicas de MA que utilizam pasta no processo de produção são cruciais para o bom funcionamento da impressão. A formulação da pasta é assim um processo rigoroso, uma vez que, durante o

processo de impressão, esta não se deve deformar sobre si mesma ou com o peso das outras camadas.

A pasta a ser formulada tem assim de estar de acordo com alguns requisitos básicos, tais como [34,35]:

- Elevada homogeneidade, ou seja, livre de bolhas e aglomerados de pó;
- Fluidez suficiente, para passar pela ponta de impressão;
- Apresentar características viscoelásticas, de forma a poder fluir pela ponta de impressão, no entanto ser capaz de recuperar quando impressa e não deformar;
- A fração volúmica de pó cerâmico deve ser alta, de forma a ser possível obter altas densidades em verde, reduzindo a contração durante o processo de secagem e permitir a sinterização completa.

Um dos aspetos mais interessantes, no processamento por robocasting, é o processo de transformação de uma pasta com características pseudoplásticas para um material sólido, depois da sua deposição. Ao contrário de outros métodos de MA, o robocasting não precisa de quantidades elevadas de compostos orgânicos para que ocorra a solidificação da pasta, sendo uma das grandes vantagens, pois a utilização de demasiados compostos orgânicos pode influenciar as características do produto final de forma negativa. De forma a conferir a integridade estrutural durante o processamento por robocasting, a reologia tem de ser tomada em conta durante a formulação da pasta.

Um dos critérios mais importantes no controle das propriedades reológicas é a distribuição granulométrica das partículas. As suspensões que dão origem às pastas têm de ser constituídas por partículas com diversos tamanhos granulométricos, de forma a melhorar o empacotamento [34,35]. O preenchimento dos espaços intersticiais de partículas maiores por partículas mais pequenas permite que haja uma diminuição da viscosidade da suspensão, favorecendo o aumento da concentração de sólidos em suspensão. As suspensões podem apresentar diferentes comportamentos reológicos, de acordo com a fração volúmica em sólidos, homogeneidade, tamanhos e

distribuição de tamanhos de partículas, aditivos, entre outros. A Figura 10 apresenta o comportamento reológico de fluidos newtonianos e não newtonianos [36].

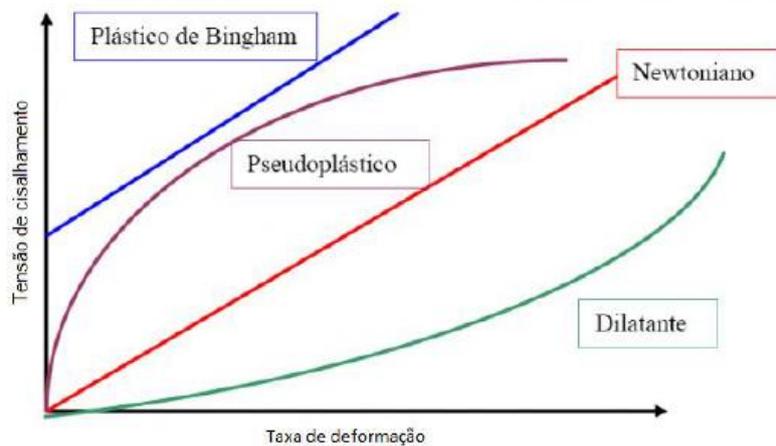


Figura 10. Tipos de comportamentos reológicos [36].

Para fluidos pseudoplásticos ocorre uma diminuição da viscosidade com o aumento da velocidade de corte, verificando-se o inverso para fluidos dilatantes. No caso de fluidos newtonianos e Bingham, a velocidade de corte é diretamente proporcional à taxa de deformação. Assim, a viscosidade mantém-se constante ao longo de diferentes tensões de corte [36].

Usualmente, as suspensões são divididas em três grupos, de acordo com a percentagem em volume de sólidos, Figura 11 [37]:

- Inferior a 40%, características newtonianas;
- Entre 40% e 60%, características pseudoplásticas;
- Superiores a 60%, características dilatantes.

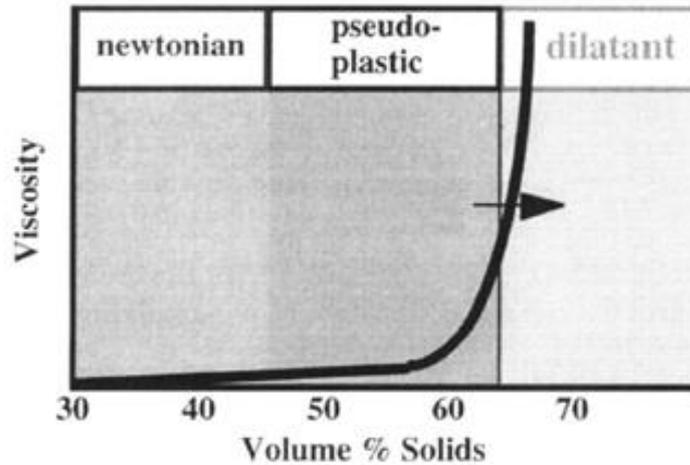


Figura 11. Relação entre a viscosidade e a percentagem em volume de sólidos em suspensões [37].

O processamento por robocasting é usualmente realizado a partir de suspensões e, posteriormente, pastas que apresentam comportamento pseudoplástico. Desta forma, durante o processo de impressão, a pasta apresenta a viscosidade adequada de forma a fluir sem que ocorram obstruções na ponta de impressão. Assim que a pasta é impressa, deixa de existir pressão, permitindo que esta readquira a sua viscosidade inicial. Esta recuperação possibilita assim a fabricação camada a camada, sem que ocorram deformações [37].

A etapa de impressão não é um processo imediato. Antes de ser realizado qualquer tipo de impressão, é necessário proceder aos ajustes de diversos parâmetros no equipamento, para que esta ocorra nas melhores condições, reduzindo assim a ocorrência de defeitos durante o processo. Alguns dos parâmetros a serem ajustados são [32]:

- Pressão e velocidade de impressão;
- Dimensão da espessura das camadas;
- Seleção das pontas de impressão (*nozzle*).

O ajuste dos parâmetros anteriormente referidos permitirão, assim, realizar a etapa de impressão de acordo com um modelo tridimensional do objeto

pretendido. À medida que cada camada é contruída, a ponta de impressão move-se para cima, de forma a ser possível construir uma nova camada sobre a anterior, evitando a danificação da peça e do equipamento.

O processo de impressão por robocasting consiste na extrusão contínua de filamentos de material, geralmente de secção circular. Contudo, têm sido procuradas alternativas aos filamentos de secção circular. A forma da secção do filamento está relacionada com a ponta de impressão usada. Alguns artigos literários mencionam, assim, a criação de pontas de impressão com formas não circulares, Figura 12, [38].

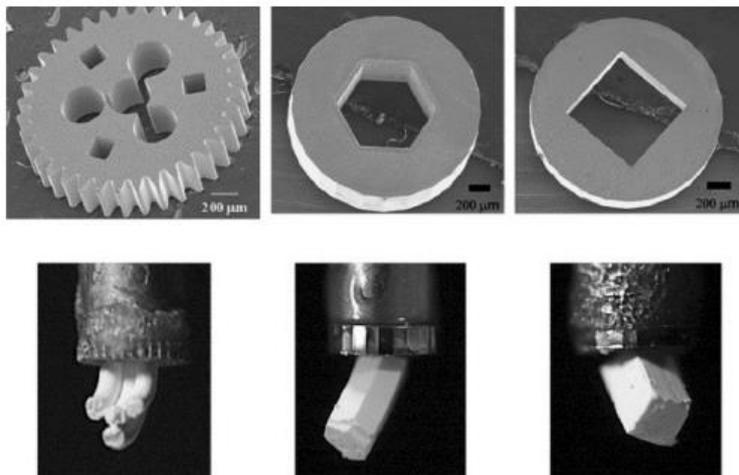


Figura 12. Pontas de impressão, que apresentam filamentos de secção não circular [38].

O desenvolvimento deste tipo de pontas encontra-se numa fase inicial. Porém, é esperado que estas venham a ser desenvolvidas e comercializadas num futuro próximo devido às potenciais melhorias que poderiam oferecer no desenvolvimento de peças. No caso do desenvolvimento de cerâmicos densos, pontas alternativas às tradicionais poderiam melhorar as propriedades mecânicas do produto final, devido à melhor compactação dos filamentos e redução da porosidade da peça.

Outro parâmetro importante para o fabrico de estruturas complexas e densas, associado ao grau de detalhe da peça produzida, é a resolução das peças [32]. Um dos fatores que influencia esta *resolução* é a etapa de *slicing*, que consiste no corte do modelo tridimensional em planos paralelos. A escolha da ponta de

impressão é outro fator a ter em conta. Quanto menor o diâmetro da ponta de impressão, maior será o detalhe da peça a ser produzida. Contudo a redução deste diâmetro implica um aumento no tempo de produção, sendo invulgar, por este motivo, a escolha de pontas de impressão com um diâmetro inferior a 200 μm na produção de peças cerâmicas por robocasting [32].

A Figura 13 apresenta um esquema de possíveis estruturas (diferentes combinações/orientações de filamentos) capazes de serem produzidas por robocasting.

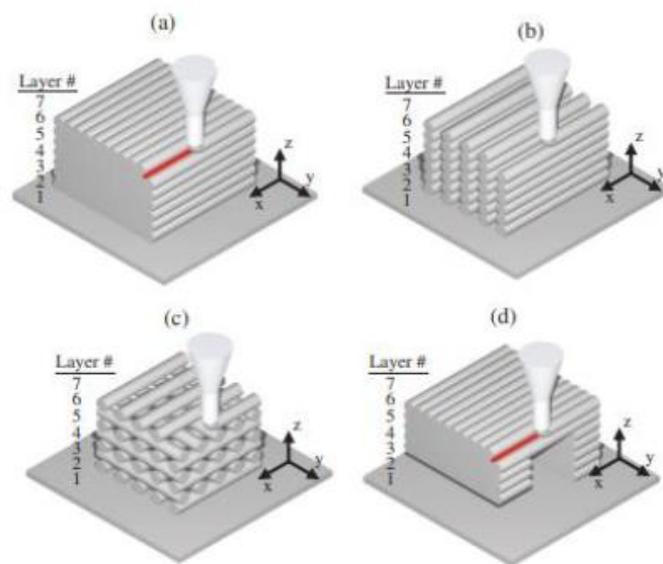


Figura 13. Representação esquemática de possíveis estruturas a serem produzidas por robocasting [39].

As estruturas representadas por (a), (b) e (c), da Figura 13, são obtidas com alguma facilidade. Porém, a produção da estrutura (d) requer alguns cuidados especiais, como o caso da utilização de um suporte, devido à presença de um orifício no centro da peça. A estrutura (a) é uma boa representação de uma peça densa obtida por robocasting.

A versatilidade do robocasting permite não só a produção de diversas estruturas mas também a criação de diversos tipos de geometrias, com diferentes padrões de orientação dos filamentos, tais como as apresentadas na Figura 14.

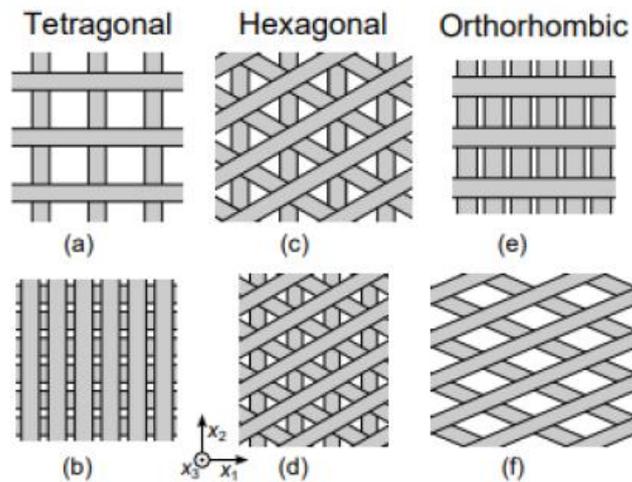


Figura 14. Possíveis variantes geométricas a serem criadas por robocasting [40].

Estas variantes geométricas são usualmente divididas em três grupos: tetragonal, hexagonal e ortorrômbico. As geometrias tetragonais, (a) LS e (b) SS denominam-se por (a) quadrado largo (*large square*) e (b) quadrado estreito (*small square*). As hexagonais (c) LH e (d) SH, por (c) hexagonal largo (*large hexagonal*) e (d) hexagonal estreito (*small hexagonal*), enquanto as ortorrômbicas (e) RO e (f) AO, designam-se por (e) Ortorrômbico retangular (*rectangular orthorhombic*) e (f) ortorrômbico angular (*angular orthorhombic*) [40]. Estas variantes podem trazer melhorias nas propriedades mecânicas dos materiais impressos.

Desta forma, uma combinação entre diferentes tipos de estruturas e geometrias permite a obtenção de uma gama alargada de produtos. A Figura 15 apresenta alguns exemplos de peças obtidas por robocasting.



Figura 15. Material de laboratório em alumina, produzido por robocasting [41].

A técnica de robocasting é usualmente utilizada na produção de cerâmicos não densos, como scaffolds, que tendem a ser materiais frágeis, sendo sinterizados antes de poderem ser usados na maioria das aplicações. Porém esta vertente está a mudar e a utilização desta técnica para fabrico de cerâmicos densos é cada vez mais uma alternativa fiável. A produção de implantes de tecidos biologicamente compatíveis é uma das aplicações mais realizadas através desta técnica. Contudo outras potenciais aplicações incluem a produção de estruturas específicas com alta área superficial, como eletrólitos de célula de combustível [42].

Segundo a literatura, qualquer tipo de material cerâmico em pó pode ser transformado numa pasta. No entanto, a principal restrição está associada ao tamanho de partícula. Caso este problema seja contornável, a utilização do robocasting para processamento de peças é fiável. Assim, uma determinada peça obtida por robocasting que apresente uma alta densidade em verde e poucos defeitos de impressão deve ter propriedades mecânicas comparáveis a materiais produzidos por métodos convencionais. É por este motivo que o robocasting é considerado uma técnica flexível no que toca à escolha do tipo de material a ser utilizado. A Tabela 5, apresenta uma diversidade de materiais já utilizados em robocasting, de acordo com algumas referências literárias.

Tabela 5. Conjunto de materiais cerâmicos processados por robocasting.

Família de Materiais	Material	Densidade (%)
Óxidos	Al_2O_3 [43]	97
	Hydroxyapatite [44]	97
	Mulite [45]	96
Carbonetos	SiC [46]	98
	ZrC [47]	62
Nitretos	Si_3N_4 [48]	99

O futuro apresenta inúmeras oportunidades no que implica a utilização do robocasting. Futuros progressos desta técnica estarão focados no desenvolvimento de novos tipos de pastas, aperfeiçoamento do sistema de deposição e melhoramento do sistema robótico, permitindo deste modo, criar objetos tridimensionais com resolução à microescala [49,50]. O desenvolvimento de robocastings à escala industrial, Figura 16, será outra das vertentes a ter em conta no futuro. O arquiteto James Bruce Gardiner é um dos pioneiros no desenvolvimento deste tipo de tecnologia. No entanto ainda não se sabe quando é que estes equipamentos estarão totalmente funcionais [51].

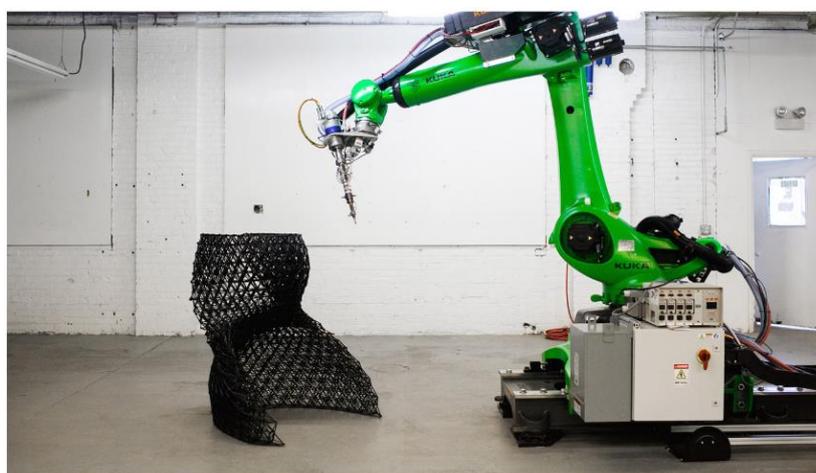


Figura 16. Robocasting à escala industrial [52].

2.6 Manufatura aditiva de materiais densos à base de alumina e zircónia

A utilização dos processos de MA encontra-se relacionada com o processamento de produtos que apresentam um certo grau de porosidade, como o caso *scaffolds*. Esta porosidade pode não ser necessariamente prejudicial, de acordo com o que é pretendido em termos de utilidade do produto final. No entanto, a procura constante no melhoramento de qualquer tipo de tecnologia também se aplica às técnicas de processamento por MA. Sendo assim, novas investigações na área dos materiais cerâmicos têm-se focado na utilização das técnicas de MA para processamento de cerâmicos densos com o objetivo de se obterem produtos finais com melhores características mecânicas, comparativamente a outros processos de fabricação de cerâmicos.

Na literatura já é possível encontrar alguns trabalhos sobre processamento de cerâmicos densos, à base de alumina e zircónia, através de técnicas de MA. No entanto estes estudos focam-se mais no processo de obtenção das peças, do que na análise das características mecânicas do produto final. Uwe Scheithauer et al. [4] apresentaram um trabalho sobre a fabricação de componentes tridimensionais cerâmicos densos através de impressão 3D termoplástica, designada por FDM, *fused deposition modeling*. O procedimento experimental consistiu na utilização de dois tipos de suspensões, uma composta por alumina (67-vol.%) e outra de zircónia (45-vol.%). Ambas as suspensões foram colocadas em rolos de forma a reduzir os tamanhos de partícula e adequar as suas viscosidades, uma das características mais importantes em técnicas de MA que utilizam suspensões. Seguidamente foram preparados por FDM corpos de prova para ambas as suspensões, que foram posteriormente sinterizados a 1600 °C para o caso da alumina e 1500 °C para o caso da zircónia. Os autores referem que as amostras apresentaram valores de densidade relativa de 97.3 % para alumina e 98 % para zircónia, demonstrando assim a possibilidade de criação de peças cerâmicas densas através de técnicas de MA.

Jan Wilkes et al. [6] desenvolveram estruturas à base de alumina-zircónia (com variação entre 41,5% – 80% em peso de zircónia) utilizando a técnica de fusão seletiva a laser ou selective laser melting, SLM, uma técnica baseada na fusão em cama de pó, explicada anteriormente. Foram utilizadas temperaturas de sinterização entre os 1570 °C e 1600 °C, tendo sido realizados ensaios à flexão nas peças obtidas que apresentaram valores de resistência à flexão entre os 173,8 MPa e 538,1 MPa. A razão para esta variabilidade nos resultados não é mencionada no artigo, podendo no entanto estar associada à variação das percentagens em peso de zircónia utilizadas.

Lisa Rueschhoff et al. [5] fazem referência à utilização da técnica de robocasting para fabricação de cerâmicos densos à base de alumina. Neste trabalho foi utilizado material ligante, dispersantes e alumina em pó (51 – 58 vol.%). Foram realizadas análises reológicas, onde os autores mostraram que as suspensões preparadas apresentavam características pseudoplásticas adequadas para o processo de impressão, com aumento da viscosidade das suspensões para percentagens em volume de sólidos superiores. O processo de impressão foi realizado através de uma ponta de impressão de 1,25 mm. As peças obtidas foram então sinterizadas durante 1 hora à temperatura máxima de 1600 °C. As peças sinterizadas foram testadas através de ensaios de flexão em 3 pontos, tendo-se obtido valores de resistência à flexão entre os 134 MPa e 157 MPa, para os componentes com densidades iguais ou superiores a 98%.

A Tabela 6 apresenta alguns valores, obtidos por outros autores [10,12], de densidade, resistência à flexão, tenacidade à fratura e dureza Vickers para estruturas 3D à base de alumina produzidas por robocasting.

Tabela 6. Densidade, resistência à flexão, tenacidade à fratura e dureza Vickers para estruturas 3D à base de alumina produzidas por robocasting [10,12].

Técnica de processamento	Densidade relativa (%)	Resistência à flexão (MPa)	Tenacidade à fratura, K_{Ic} (MPa.m^{1/2})	Dureza Vickers (GPa)
Robocasting	98	156,60 ± 17,50	-	-
Robocasting	-	125,00 ± 12,00	2,4 ± 0,6	-

Capítulo 3

Procedimiento experimental

3. Procedimento experimental

O procedimento experimental do trabalho consistiu nas seguintes tarefas principais:

- Desenho dos corpos tridimensionais em CAD (Computer Aided Design);
- Cálculos das percentagens em peso de pó, água e dispersante a utilizar na preparação das suspensões;
- Mistura dos componentes para obtenção das suspensões;
- Homogeneização das suspensões em moinho de bolas durante 24h;
- Realização de análises reológicas, de forma a caracterizar o comportamento das suspensões;
- Adição de aditivos às suspensões de forma a se obter uma pasta com propriedades adequadas para impressão.
- Impressão por robocasting;
- Sinterização das estruturas 3D obtidas;
- Caracterização das estruturas 3D obtidas por robocasting.

As tarefas anteriormente referenciadas encontram-se descritas detalhadamente na secção seguinte.

3.1 Desenvolvimento dos modelos CAD

O processamento de materiais através da técnica de robocasting tem como base um modelo tridimensional, desenvolvido em CAD da peça pretendida. Deste modo, de acordo com o objetivo do trabalho, foi desenvolvido através do programa designado por RoboCAD, um modelo tridimensional de um corpo de prova, tendo como medidas $55 \times 5 \times 4 \text{ mm}^3$ (comprimento x largura x altura), utilizado durante o processo experimental e caracterização das propriedades mecânicas, das diversas pastas produzidas. A Figura 17 apresenta uma imagem deste modelo processado posteriormente por robocasting e testado mecanicamente, de forma a observarem-se as propriedades dos diversos materiais.

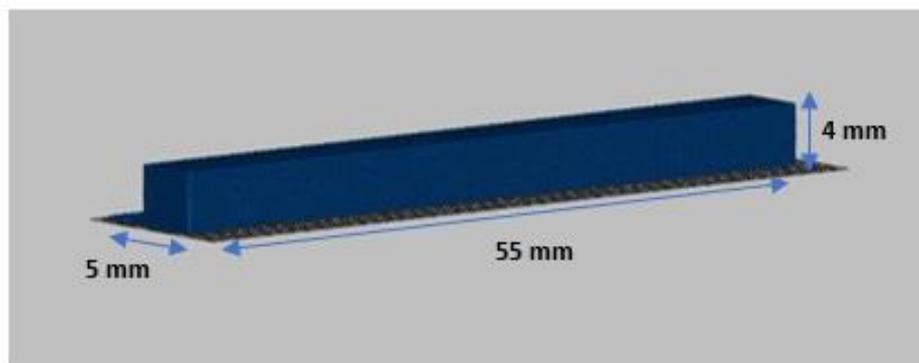


Figura 17. Modelo tridimensional do corpo de prova, criado em RoboCAD.

3.2 Preparação e caracterização das pastas

Os materiais usados no presente trabalho foram a alumina CT3000 (Almatis, USA) e zircónia estabilizada com 3-wt.% de ítria (TZ-3YS, Tosoh Zirconia Powder, Japan). Como dispersante, foi utilizado o Dolapix CE-64 (Zschimmer & Schwarz, Alemanha). Para obter na pasta as propriedades viscoelásticas adequadas para impressão usaram-se como aditivos a carboximetilcelulose (CMC 250) e Polietilenimina (PEI, Branched, Mw 10000, Sigma Aldrich).

As formulações estudadas foram as seguintes: alumina (100A), zircónia (100Z) e uma mistura de 20-vol.% de zircónia e 80-vol.% de alumina, designada por 20ZTA, sendo estas as designações utilizadas ao longo da presente dissertação de mestrado.

A preparação das pastas para Robocasting iniciou-se com a preparação de suspensões concentradas e bem desfloculadas. As suspensões de 100A e a mistura 20ZTA foram preparadas com uma concentração total de sólidos de 50-vol.% e as suspensões de 100Z com uma concentração total de sólidos de 45-vol.%. Para tal, foi colocado água, dispersante e o pó (alumina ou zircónia) num recipiente com bolas de alumina/ zircónia. Colocaram-se as suspensões no moinho de bolas durante um período de 24 horas, tendo como objetivo garantir a desaglomeração das partículas e a homogeneização das suspensões. Seguidamente, adicionou-se o CMC, com percentagens em peso de 0,5; 0,2 e 0,2 (relativa à massa total de sólidos) respetivamente para 100A,

100Z e 20ZTA através de uma misturadora (Arc-250 Thinky) durante 3 min a 800 rpm. Nesta fase, as suspensões voltaram a ser colocadas no moinho de bolas, durante um período de 12 horas, de forma a garantir uma boa dissolução e homogeneização do CMC. O processo final da preparação das pastas consistiu na adição do PEI, novamente com uma percentagem em peso associada à massa total de sólidos e ao tipo de pó utilizado, isto é, 0,2-wt.%, 0,1-wt.% e 0,2-wt.% para 100A, 100Z e 20ZTA, respetivamente. As quantidades de CMC e PEI foram selecionadas com base em resultados previamente obtidos no âmbito do mesmo projeto de investigação. A pasta final foi homogeneizada na misturadora durante 3 min a 800 rpm. A Tabela 7, apresenta um resumo com as percentagens em peso ou volume dos vários constituintes de cada formulação de pasta.

Tabela 7. Composições das pastas de 100A, 100Z e 20ZTA.

Pasta	Al₂O₃ (vol.%)	ZrO₂ (vol.%)	H₂O (vol.%)	Dolapix CE 64 (vol.%)	CMC (wt.%)	PEI (wt.%)
100 A	50	0	50	0,5	0,5	0,2
100 Z	0	45	55	1	0,2	0,1
20ZTA	40	10	50	0,5	0,2	0,2

A caracterização das suspensões e pastas obtidas é um processo crucial para ser possível realizar o processo de impressão de forma a minimizar defeitos. Desta forma, as suspensões e respetivas pastas anteriormente preparadas foram analisadas através de medições reológicas, efetuadas no reómetro (Kinexus, Lab+, Malver, UK). Inicialmente foram obtidas curvas de viscosidade das suspensões, ou seja, medidas de viscosidade em função da velocidade de corte, utilizando um cone com 4 cm de diâmetro, ângulo de 4 graus e um gap

de 150 μm . As pastas finais foram caracterizadas pela avaliação das suas propriedades viscoelásticas em modo oscilatório, usando como sistema de medida pratos paralelos (2 cm de diâmetro) e um gap de 1 mm. Foi efetuado um varrimento de amplitudes em função da tensão de corte aplicada a 25 °C, a uma frequência de 1Hz.

3.3 Impressão e sinterização

Após a caracterização reológica das pastas obtidas, e verificando-se que estas apresentavam propriedades adequadas para impressão, prosseguiu-se para o processo de impressão no robocasting. Para tal, as pastas são colocadas em seringas (5 ml volume), através de uma espátula. Seguidamente, é utilizado um punção de forma a comprimir a pasta até à extremidade da seringa, tendo como objetivo remover as bolhas de ar armazenadas no seu interior. No caso de esta etapa não ser realizada, o processo de impressão poderá ser afetado negativamente, devido a falhas de impressão, influenciando o processo de sinterização e conseqüentemente as propriedades mecânicas dos corpos de prova. Finalmente a seringa é então colocada no suporte do robocasting e através de uma ponta de 410 μm é efetuada a impressão a uma velocidade de 10 mm/s à temperatura ambiente.

O processo de impressão foi realizado através da impressora AGS 1000 – ES16232 MASTER, dentro de uma caixa acrílica que tinha parafina, evitando desta forma a secagem das partes já impressas, e possibilitando uma secagem uniforme das peças no final do processo de impressão.

O processo inicia-se através da impressão de uns filamentos de pasta excessivos, de forma a que a pasta se encontre fluida o suficiente aquando da impressão do corpo de prova tridimensional. A primeira etapa consiste na impressão das paredes externas da peça, sendo este seguido pelo preenchimento total do seu interior, ao longo de todo o seu comprimento. A Figura 18 demonstra a direção dos filamentos na impressão da primeira camada do corpo tridimensional.

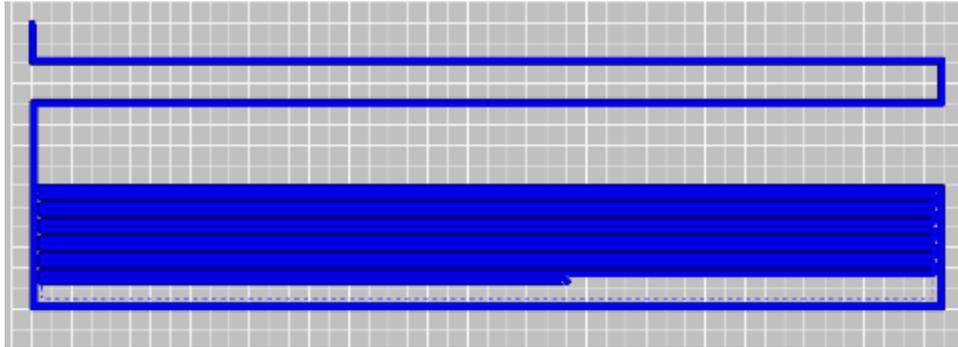


Figura 18. Exemplificação da direção de impressão dos filamentos na primeira camada das estruturas impressas por robocasting.

A camada seguinte, impressa sobre a anterior, é então realizada ao longo da largura da peça, até ao seu preenchimento total, como demonstrado através da Figura 19. Estas duas camadas são depois repetidas até à obtenção da peça final.

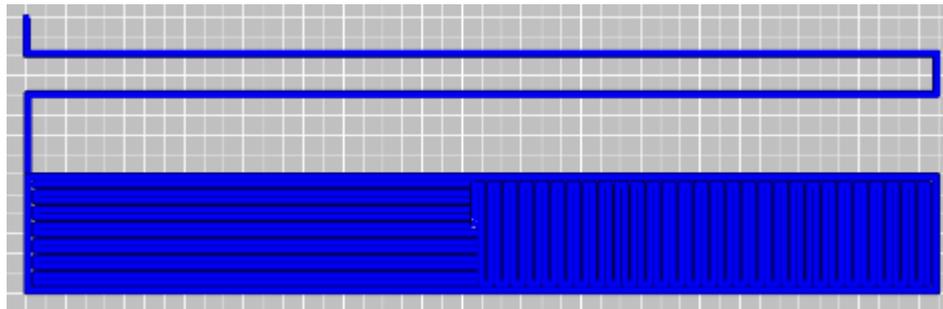


Figura 19. Exemplificação da direção de impressão dos filamentos na segunda camada das estruturas impressas por robocasting.

Os corpos de prova de 100A, 100Z e 20ZTA, obtidos através da impressão por robocasting, foram então secos numa estufa a uma atmosfera controlada de 37 °C e 80% de humidade. Por fim, os provetes foram divididos em dois lotes, uns sinterizados a 1550 °C e outros a 1600 °C, ambos durante 2h às respetivas temperaturas máximas. Para alcançar estas temperaturas foram utilizados os seguintes ciclos térmicos: 2 °C/min até 600 °C, permanecendo durante 1 h à temperatura de 600 °C, tendo como objetivo a queima de orgânicos. Seguidamente é aumentada a temperatura até aos 1000 °C a 2 °C/min, permanecendo a esta temperatura durante 1 h. No último ciclo, a temperatura

aumenta de 1000 °C até às respetivas temperaturas máximas, 1550 °C e 1600 °C, a 5 °C/min.

3.4 Caracterização das estruturas 3D impressas

Os provetes sinterizados foram caracterizados através das seguintes propriedades: resistência à flexão em 3 pontos, densidade, retração linear, dureza Vickers (HV), tenacidade à fratura e observação à fratura por microscopia eletrónica de varrimento (SEM, Hitachi, modelo S – 4100, Japão). Seguidamente apresenta-se de uma forma mais detalhada o procedimento usado para cada ensaio.

3.4.1 Retração linear

A retração linear dos provetes foi medida de acordo com a equação 1, para a dimensão do eixo, correspondente ao comprimento.

$$RL = (D_{Inicial} - D_{Final}) / (D_{Inicial}) * 100 \text{ (eq.1)}$$

onde:

- $D_{Inicial}$ – representa a dimensão inicial em verde (comprimento) do provete.
- D_{Final} – representa a dimensão final do provete, ou seja, é dado pela dimensão após a sinterização.

3.4.2 Resistência à flexão

Os ensaios de resistência à flexão foram realizados de forma a se obter o valor da tensão máxima aplicável nos provetes até à fratura dos mesmos. Os ensaios foram realizados num equipamento apropriado a este tipo de ensaios, AG-IS Shimadzu Autograph (Kyoto, Japão), onde os provetes eram colocados sobre dois apoios a uma distância de 40 mm, sendo aplicada uma carga de 10 kN no centro dos provetes até à fratura, a uma velocidade de 0,5 mm/min de acordo com o esquema da Figura 20.

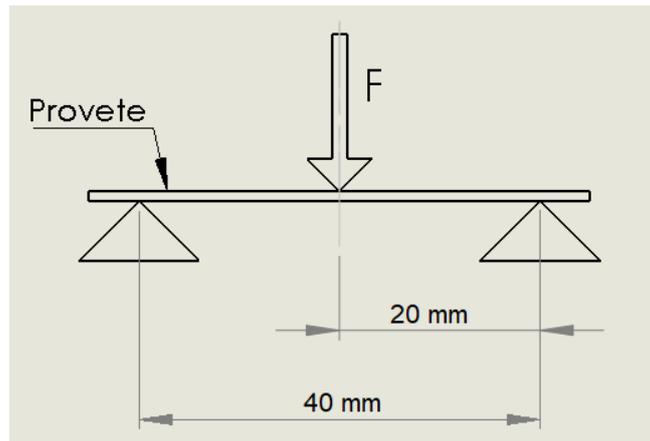


Figura 20. Representação esquemática do ensaio de flexão em 3 pontos.

3.4.3 Densidade

As densidades foram calculadas através do método de Arquimedes, tendo sido calculada a densidade teórica representada pela equação 2 e a densidade relativa dada pela equação 3.

$$\text{Densidade} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) = \left(\frac{M_{\text{seco}}}{M_{\text{seco}} - M_{\text{imerso}}} \right) * D_{\text{líquido}} \quad (\text{eq.2})$$

$$\text{Densidade relativa (\%)} = \left(\frac{M_{\text{seco}}}{M_{\text{seco}} - M_{\text{imerso}}} \right) * \left(\frac{D_{\text{líquido}}}{D_{\text{pó}}} \right) * 100 \quad (\text{eq.3})$$

Desta forma, as equações são representadas por:

- M_{seco} – indica a massa em seco do provete a ser medido, dado em g.
- M_{imerso} – indica a massa quando o provete se encontra submerso, dado em g.
- $D_{\text{líquido}}$ – indica a densidade do líquido utilizado. No presente caso foi utilizado o etilenoglicol, que apresenta uma densidade de 1,11 g/cm³.
- $D_{\text{pó}}$ – indica a densidade do pó, do qual o provete é constituído.

3.4.4 Ensaio de dureza

As diferentes peças sinterizadas foram sujeitas a um desbaste, recorrendo ao equipamento RotoPol 11 (Struers, Dinamarca), utilizando discos Buehler com granulometrias correspondentes aos seguintes graus FEPA-P: 400, 800, 1000 e 1200 pela mesma ordem. Foi exercida uma força igual a 40 N durante aproximadamente 10 minutos. Para a etapa de polimento, utilizou-se um disco giratório, onde foram aplicados líquidos de polimento (suspensões de diamante de 9 µm, 6 µm, 3 µm e 1 µm). Durante o polimento foi exercida nas amostras, uma força igual a 30 N durante aproximadamente 10 minutos. O ensaio de dureza foi realizado através do método de dureza Vickers, onde é classificada a dureza do material através de indentações. Para tal foi utilizado o seguinte equipamento: Microdurometro Wilson VH1102, Buehler, USA, com uma carga de 2 kgf. A Figura 21 é uma representação esquemática do procedimento.

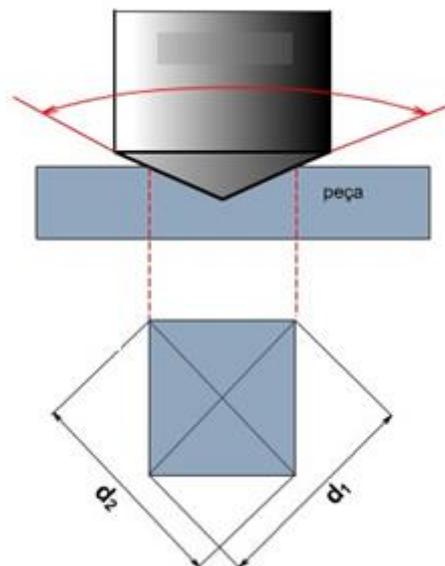


Figura 21. Representação esquemática do ensaio de dureza Vickers [53].

A dureza Vickers é calculada através da equação 4 [54]:

$$HV = \frac{1,8544F}{D(\text{med})^2} \quad (\text{eq.4})$$

Sendo a equação representada por:

- F: valor da carga aplicada;

- D_{med} : valor médio das diagonais d_1 e d_2 .

3.4.5 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura (K_{IC}) é a medida associada à resistência mecânica do material. Desta forma, o K_{IC} foi calculado através da medida do comprimento das fissuras que surgem das indentações durante os ensaios de dureza Vickers. A cada indentação de Vickers estão associados dois pares de fissuras radiais, emergentes dos cantos, sendo estas utilizadas para a medição do K_{IC} , dado pela equação 5 [14].

$$K_{IC} = 0,024 * \left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{1}{2}} * \frac{P}{c^{3/2}} \quad (\text{eq.5})$$

Sendo a equação representada por:

- K_{IC} , tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{1/2}$);
- E , módulo de Young (GPa);
- H , dureza Vickers (GPa);
- P , pressão aplicada na indentação (N);
- $c = l + a$ (m), é obtido através da soma entre l (comprimento da fissura radial) e a (meio comprimento da diagonal da indentação de Vickers).

O módulo de Young é uma constante do material, sendo de 210 GPa para zircónia e 380 GPa no caso da alumina [14].

3.4.6 Análise Microestrutural

As superfícies de fratura dos provetes foram observadas através da microscopia eletrónica de varrimento, tendo sido utilizado o SEM, Hitachi, modelo S – 4100, Japão. Desta forma, foi possível observar as microestruturas dos diferentes materiais às diferentes temperaturas de sinterização, verificando-se a influência da sinterização nos materiais, sendo possível associar as imagens recolhidas aos resultados obtidos ao longo dos diversos tipos de ensaios realizados.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4. Resultados e discussão

Os tópicos seguintes apresentam os resultados obtidos, desde a caracterização das suspensões e pastas utilizadas no processo de impressão por robocasting, até à caracterização das estruturas tridimensionais obtidas e sinterizadas. No entanto, no processo de caracterização das peças sinterizadas, não foram realizados ensaios para os corpos de 100Z sinterizados a 1600 °C, devido à necessidade do cumprimento dos prazos estabelecidos para a apresentação deste trabalho.

4.1 Caracterização das suspensões e pastas

A Figura 22 apresenta as distribuições granulométricas das suspensões de 100A, 100Z e 20ZTA, após desaglomeração e homogeneização em moinho de bolas durante 24h.

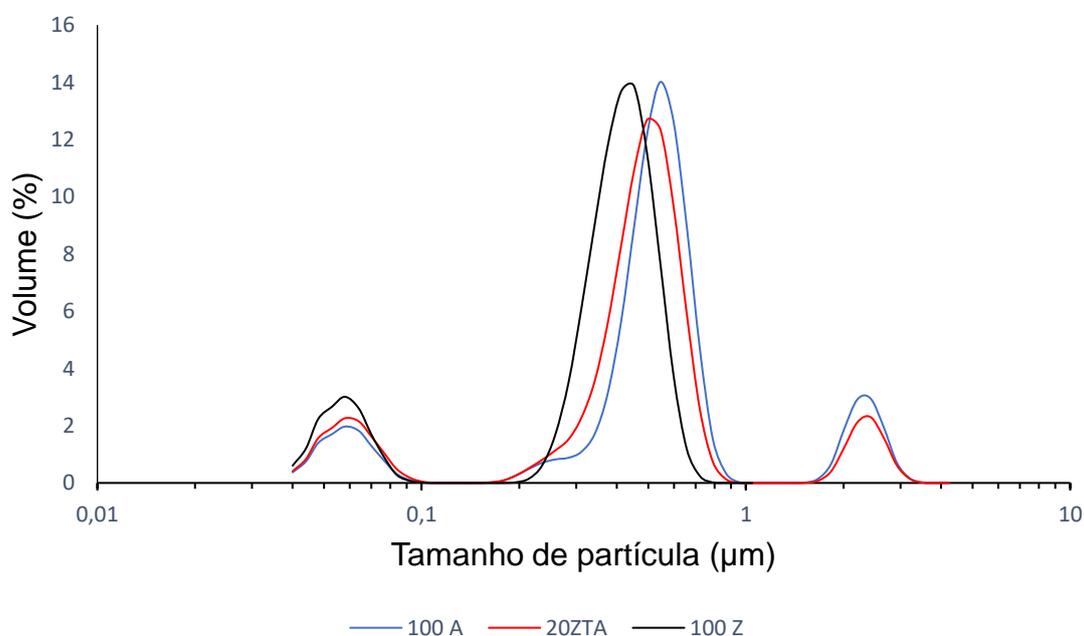


Figura 22. Distribuições granulométricas das suspensões de alumina (100A), zircónia (100Z) e mistura de 20-vol.% zircónia + 80-vol.% alumina (20ZTA), desaglomeradas em moinho de bolas durante 24h.

A Tabela 8 complementa a Figura 22, onde são apresentados os valores de D10, D50 e D90 e o tamanho médio de partícula para as suspensões de 100A, 100Z e 20ZTA.

Tabela 8. D₁₀; D₅₀; D₉₀ (respetivamente 10%, 50% e 90% abaixo do tamanho de partícula apresentado) e D_{médio} para as suspensões de alumina (100A), zircónia (100Z) e mistura de 20-vol.% zircónia + 80-vol.% alumina (20ZTA), desaglomeradas em moinho de bolas durante 24h.

% < μm	D₁₀ (μm)	D₅₀ (μm)	D₉₀ (μm)	Média (μm)
100 A	0,08	0,56	2,07	0,72
20ZTA	0,07	0,51	0,77	0,62
100 Z	0,06	0,42	0,56	0,39

Da análise dos resultados obtidos (Figura 22) verifica-se que a alumina apresenta três populações de partículas centradas aproximadamente a 0,06 μm, 0,55 μm e 2,9 μm, apresentando um tamanho médio de partícula de 0,72 μm (Tabela 8).

A suspensão da composição 20ZTA também apresenta três populações de partículas, onde as populações de partículas mais finas e mais grossas se encontram centradas aproximadamente na mesma zona das da suspensão de alumina, 0,06 μm e 2,9 μm, respetivamente (Figura 22). A população de partículas central, com maior volume de partículas, encontra-se ligeiramente deslocada para a esquerda (partículas mais finas), devido à presença da zircónia que apresenta tamanhos de partícula inferiores à alumina. O tamanho médio de partícula desta suspensão (20ZTA) é de 0,62 μm (Tabela 8), encontrando-se entre os valores para 100A e 100Z, de acordo com os resultados esperados pelas curvas de distribuição granulométrica. A suspensão de 100Z apresenta apenas duas populações de partículas, aproximadamente centradas a 0,06 μm e 0,4 μm (Figura 22), indicando a presença de tamanhos

de partícula mais finos do que a alumina, como se confirma com os resultados da Tabela 8.

De forma a verificar se as suspensões e respetivas pastas apresentavam as propriedades adequadas para a impressão por robocasting, foram realizadas as seguintes análises reológicas à temperatura de 25 °C: suspensões, suspensões + CMC e respetivas pastas finais. A Figura 23 apresenta a viscosidade em função da velocidade de corte para as suspensões de 100A, 100Z e 20ZTA.

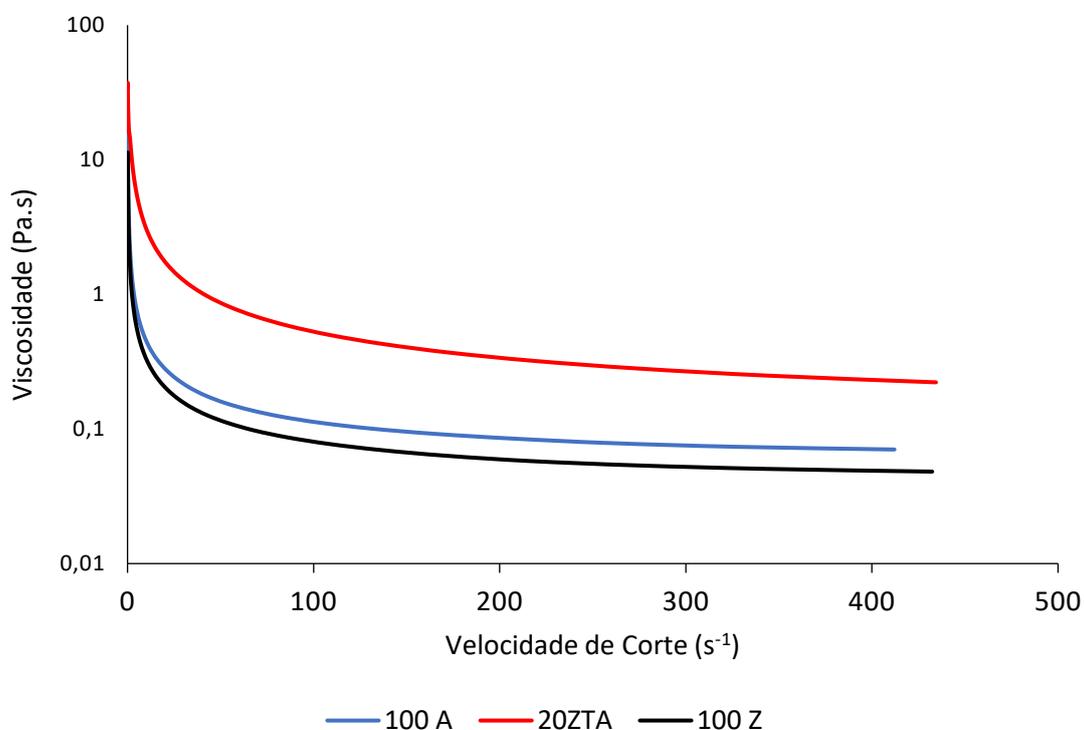


Figura 23. Viscosidade *versus* velocidade de corte para suspensões de alumina (100A), zircónia (100Z) e mistura de 20-vol.% zircónia + 80-vol.% alumina (20ZTA).

A Figura 23 demonstra assim comportamentos similares para as diferentes suspensões, ou seja, um decréscimo da viscosidade com o aumento da velocidade de corte. Este tipo de comportamento é designado como reo-fluidificante (também designado por pseudoplástico, do inglês *shear-thinning*) característico de suspensões homogéneas e bem desfloculadas. O

comportamento reofluidificante resulta da rutura gradual da rede de partículas formada nas suspensões concentradas, que se forma nas suspensões em repouso. Com o aumento da velocidade de corte, algum líquido aprisionado nos aglomerados em repouso é libertado, as partículas tendem a orientar-se na direção do fluxo, ocorrendo uma diminuição da viscosidade.

Comparando as curvas de viscosidade das suspensões de 100A, 100Z e 20ZTA verificamos que a suspensão de 100Z é a que apresenta viscosidade inferior, com uma diferença não muito acentuada da suspensão de 100A. Este fator está relacionado com a concentração de sólidos e as distribuições de tamanhos de partícula de cada suspensão. A suspensão de 100Z possui menor concentração de sólidos total (45-vol.%) do que as suspensões de 100A e 20ZTA (50-vol.%), resultando em menores viscosidades. Por outro lado, a alumina, tendo uma distribuição de tamanhos de partícula mais alargada quando comparada com a zircónia (Figura 22), dá origem a um melhor empacotamento de partículas, sendo possível adicionar mais sólidos à suspensão, sem alterar significativamente a viscosidade. Comparando as suspensões de 100A e 20ZTA, que apresentam o mesmo volume de sólidos, 50-vol.%, verificamos que a suspensão 20ZTA apresenta uma viscosidade superior em relação à de 100A, devida à presença das partículas mais finas de zircónia.

Após a caracterização das suspensões, procedeu-se à adição de CMC como agente espessante, que tem como objetivo aumentar ligeiramente a viscosidade das suspensões de forma a evitar a segregação de partículas durante o processo de impressão, mantendo a homogeneidade e o empacotamento de partículas. A Figura 24 apresenta as curvas de viscosidade para as composições de 100A, 100Z e 20ZTA, testadas na presença de 0,5-wt.%, 0,2-wt.% e 0,2-wt.% de CMC, respetivamente.

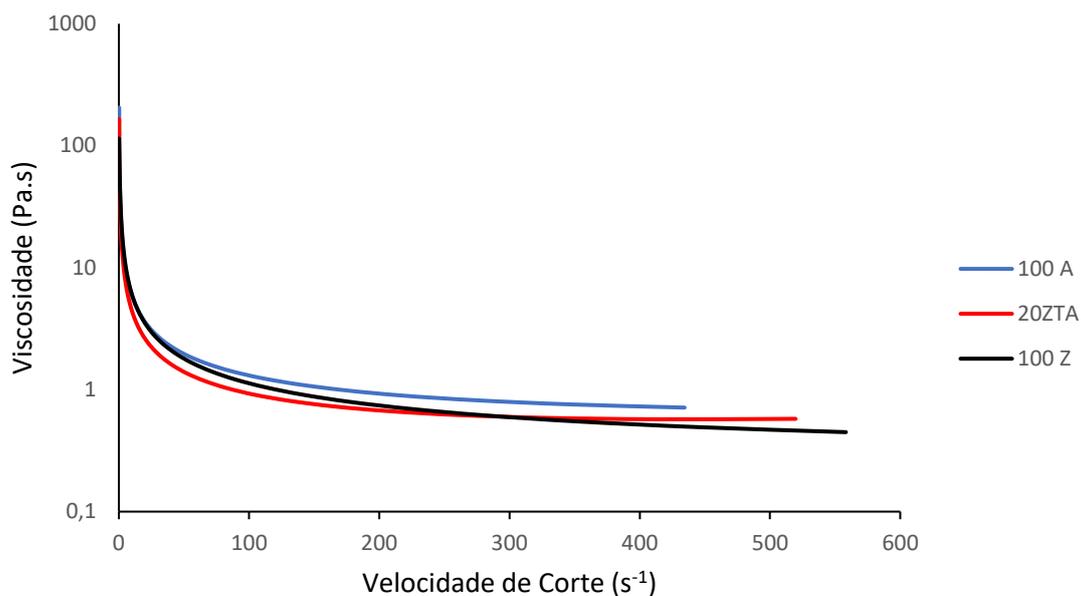


Figura 24. Viscosidade versus velocidade de corte para suspensões de alumina (100A), zircónia (100Z) e mistura de 20-vol.% zircónia + 80-vol.% alumina (20ZTA) com a adição de CMC.

O comportamento destas suspensões continua de acordo com o pretendido, isto é, a viscosidade diminui com o aumento da velocidade de corte, indicando que a utilização do CMC é favorável a um comportamento pseudoplástico das suspensões.

A última etapa de preparação das pastas consistiu na adição de polietilenoimina (PEI) como agente floculante, um polímero com unidade de repetição composta pelo grupo amina e duas cadeias alifáticas de carbono CH_2CH_2 . Este polímero carregado positivamente irá ligar-se às superfícies das partículas de alumina e zircónia carregadas negativamente pelo dispersante (Dolapix CE 64), servindo como ponte entre as partículas, neutralizando as cargas [56]. Consequentemente, as cadeias poliméricas do dispersante colapsam, originando a aglomeração das partículas, tornando a suspensão numa pasta altamente viscosa. Realizaram-se ensaios reológicos às pastas finais, de forma a verificar se estas apresentavam as propriedades adequadas para a etapa de impressão por robocasting. A Figura 25 apresenta varrimentos de amplitude, isto é, módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') em função da

tensão de corte para as pastas de alumina, zircónia e 20ZTA na presença de 0,2-wt.%, 0,1-wt.% e 0,2-wt.% de PEI, respetivamente.

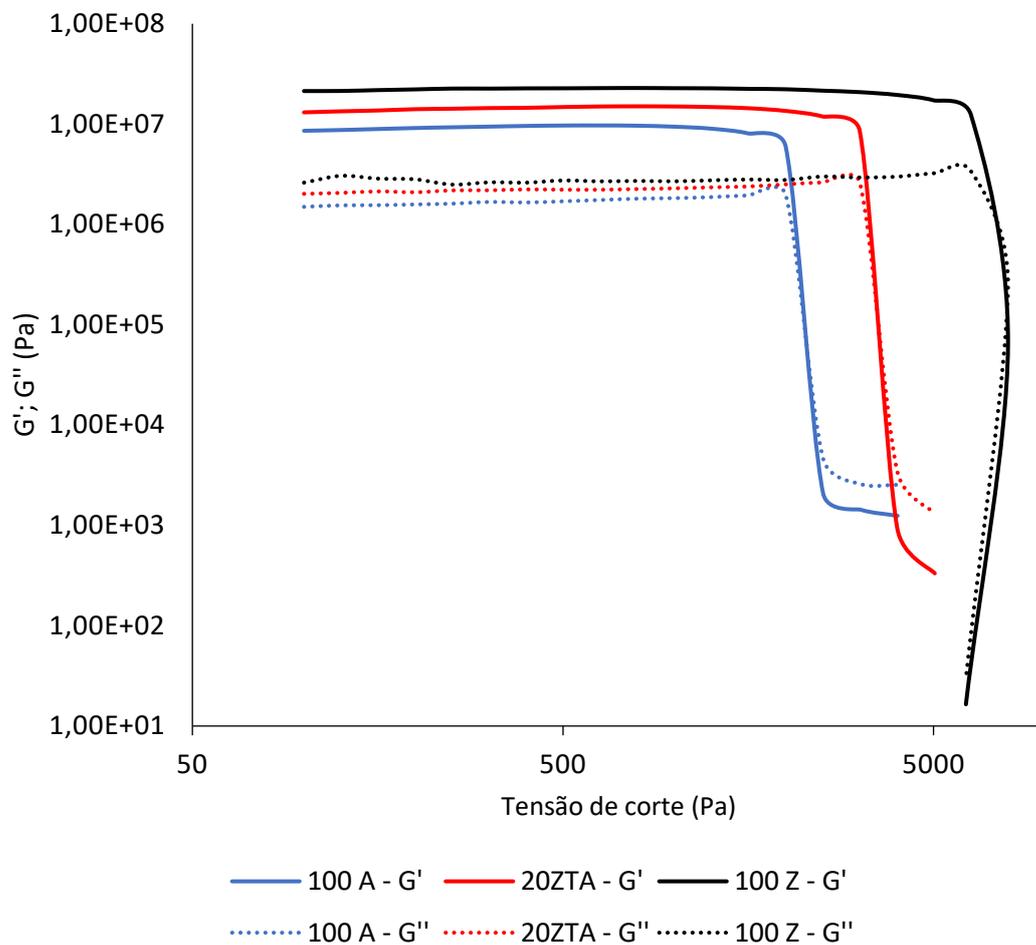


Figura 25. Módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') em função da tensão de corte, para as pastas de alumina (100A), zircónia (100Z) e mistura de 20-vol.% zircónia + 80-vol.% alumina (20ZTA) usadas na impressão por robocasting.

Na presença destas quantidades de PEI foi possível observar que as componentes do módulo elástico (G') se encontram no intervalo entre ($10^7 - 10^8$) Pa para todas as pastas, valores de referência para pastas para impressão por robocasting [56]. Por outro lado, todas as pastas apresentam viscoelasticidade linear numa gama elevada de tensões de corte, indicando que se manterão mecanicamente estáveis durante o processo de impressão. A partir de uma determinada tensão de corte, os módulos elástico (G') e viscoso (G'') apresentam um decréscimo acentuado, registando-se um ponto de interceção do G' com o G'' denominado de tensão de cedência (yield stress), a

partir do qual o G'' passa a ser superior ao G' . Este ponto é indicativo da rutura da estrutura de ligação interna da pasta e marca a saída da região da viscoelasticidade linear. Acima deste valor de tensão de corte a pasta deixa de ter uma estrutura rígida passando de um material do tipo-sólido (solid-like material) para um material viscoso, com características de um líquido (*liquid-like material*) [9,11].

Comparando a tensão de cedência para as pastas de 100A, 100Z e 20ZTA, verifica-se que a pasta de 100Z apresenta cedência a uma tensão de corte superior, a de 100A uma tensão de corte inferior e a pasta 20ZTA a uma tensão de corte intermédia entre estas duas. Este resultado pode ser explicado pela distribuição de tamanhos de partícula e conseqüente empacotamento de partículas de cada composição. A composição de 100Z, sendo constituída por partículas mais finas, forma com o CMC e o PEI uma estrutura mais rígida e coesa, sendo necessário aplicar mais força para quebrar estas ligações. Pelo contrário, a composição de 100A apresenta uma distribuição de partículas mais alargada com tamanhos de partícula superiores e, conseqüentemente, com menor área superficial, formando uma rede com os componentes poliméricos menos coesa, mais fácil de quebrar. A composição que contém mistura dos dois materiais tem, como seria de esperar, um comportamento intermédio.

Podemos concluir que todas as pastas apresentam propriedades adequadas para impressão: elevada rigidez (G'), elevadas concentrações de sólidos e elevada tensão de cedência em concordância com Feilden et al [9].

4.2 Estruturas 3D obtidas por robocasting e respetiva caracterização

Todas estas pastas tiveram um comportamento adequado durante o processo de impressão, ou seja, extrudível por uma ponta fina (410 μm), formando filamentos que mantêm a forma camada a camada, suportando o peso das camadas posteriores sem deformação da estrutura. A Figura 26 apresenta exemplo das estruturas obtidas.

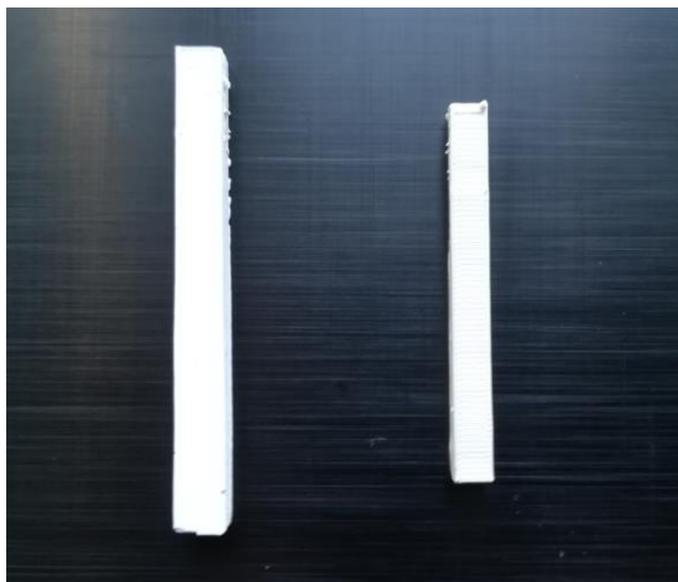


Figura 26. Estruturas tridimensionais obtidas por robocasting, em verde (esquerda) e sinterizadas a 1550 °C (direita).

4.2.1 Retração linear

As retrações lineares (%) dos provetes de alumina, zircónia e 20ZTA, sinterizados a 1550 °C e 1600 °C, foram calculadas através da equação 1 (secção 3.4.1), em relação ao comprimento das peças. A Tabela 9 apresenta os resultados referentes ao valor médio e desvio padrão médio para 10 amostras.

Tabela 9. Valores médios e desvio padrão das retrações lineares para estruturas 3D de 100A, 100Z e 20ZTA, após sinterização a 1550 °C e 1600 °C.

T (°C)	Retração linear (%)		
	100A	20ZTA	100Z
1550°C	19,8% ± 0,6	21,2% ± 0,6	26,9% ± 0,3
1600°C	22,2% ± 1,0	21,4% ± 0,8	-

Para as amostras sinterizadas a 1550 °C foram obtidos valores superiores de retração para a composição de 100Z, de seguida para 20ZTA e por fim para a de 100A. Tendo em conta os tamanhos médios de partícula e as concentrações de sólidos das pastas, estes resultados encontram-se de acordo com o esperado, ou seja, os corpos constituídos por partículas mais finas e menor concentração de sólidos (zircónia 45-vol.%) apresentam uma retração superior, seguido da pasta de 20ZTA, e a pasta de 100A que tem maior tamanho de partícula e possui concentração de sólidos superior (50-vol.%) [54].

Para as estruturas de 100A, aumentando a temperatura de sinterização para 1600 °C verifica-se que a retração linear aumenta. Este aumento da retração com o aumento da temperatura de 1550 °C para 1600 °C implica assim uma densificação superior, sendo esperadas melhores propriedades mecânicas para esta composição a 1600 °C. No caso das estruturas impressas de 20ZTA as retrações foram bastante similares.

4.2.2 Densidade

Através do cálculo das densidades teóricas (eq. 2, secção 3.4.3) e relativas (eq. 3, secção 3.4.3), obtivera-se os seguintes resultados (Tabela 10) para as estruturas de 100A, 100Z e 20ZTA sinterizadas a 1550 °C e 1600 °C (amostragem igual a 10).

Quando sinterizados a 1550 °C, observa-se que tanto os valores para a densidade teórica como para a relativa são superiores para 100Z, seguidos da mistura de 20ZTA e, por fim, para 100A. Estes resultados estão em concordância com os resultados discutidos acima para as retrações lineares à mesma temperatura, demonstrando desta forma que através de uma retração linear superior ocorre um melhor empacotamento das partículas, levando a uma maior densificação dos corpos.

Tabela 10. Densidades teóricas e relativas das peças de 100A, 100Z e 20ZTA sinterizadas a 1550 °C e 1600 °C.

T (°C)		100A	20ZTA	100Z
1550°C	Densidade (g/cm ³)	3,8 ± 0,01	4,2 ± 0,03	5,9 ± 0,04
	Densidade relativa (%)	95,5 ± 0,4	96,3 ± 0,7	97,2 ± 0,8
1600°C	Densidade (g/cm ³)	3,8 ± 0,02	4,3 ± 0,02	-
	Densidade relativa (%)	96,6 ± 0,4	97,5 ± 0,4	-

Quando observados os resultados obtidos a 1600 °C, é possível verificar que a densidade de todas as amostras aumenta com o aumento da temperatura de 1550 °C para 1600 °C. Assim, temperaturas de sinterização mais elevadas favorecem o processo de difusão e conseqüentemente a redução da porosidade, atribuindo uma densificação superior. Podemos ainda observar que, apesar das retrações lineares a 1600 °C para 100A e 20ZTA serem bastante similares, a incorporação da zircónia em alumina favorece o melhor empacotamento das partículas, aumentando desta forma a densificação das estruturas impressas por robocasting de 20ZTA.

4.2.3 Resistência à flexão

Realizaram-se ensaios de resistência à flexão em 3 pontos (MPa), de forma a avaliar esta propriedade nos provetes de 100A, 100Z e 20ZTA, preparados em robocasting, e sinterizados às temperaturas de 1550 °C e 1600 °C. Os resultados obtidos encontram-se representados na Tabela 11 e Figura 27. Estes resultados foram obtidos através de uma média de 5 amostras.

Tabela 11. Resistência mecânica à flexão das peças de 100A, 100Z e 20ZTA sinterizadas a 1550 °C e 1600 °C.

	Resistência à flexão (MPa)		
T (°C)	100A	20ZTA	100Z
1550°C	152,3 ± 6,9	219,9 ± 21,2	231,4 ± 37,9
1600°C	197,9 ± 18,5	236,1 ± 3,5	-

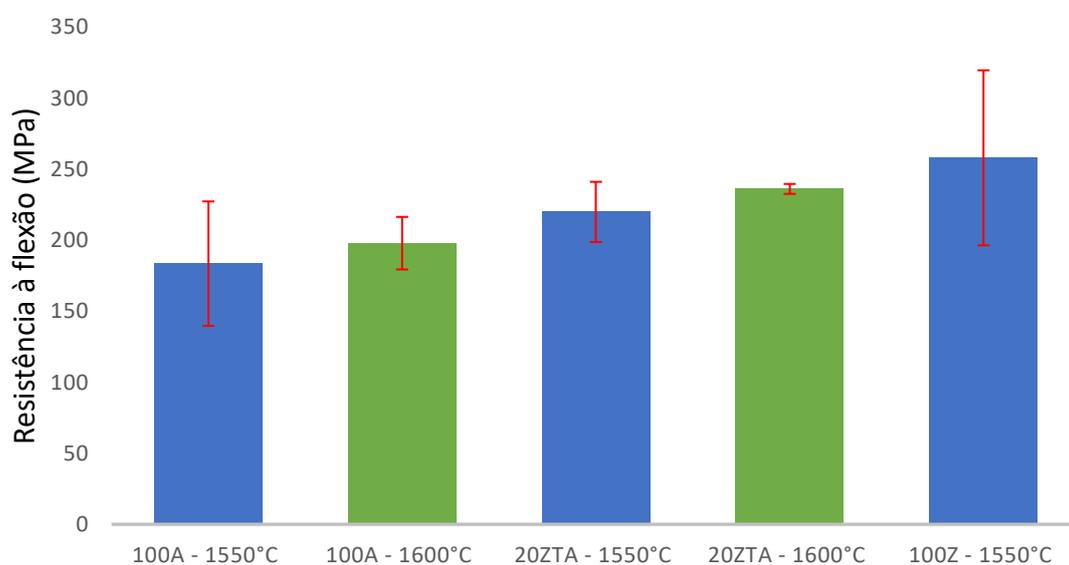


Figura 27. Valores da tensão máxima obtida para os diferentes provetes sinterizados a 1550 °C e 1600 °C.

Da análise dos resultados, para os corpos sinterizados a 1550 °C, verifica-se que os valores de resistência mecânica à flexão são superiores para as amostras de 100Z, seguidos da mistura de 20ZTA e por fim, para as amostras de 100A. Este comportamento está em concordância com os resultados obtidos para as retrações lineares e densidades, apresentados anteriormente. Estes resultados indicam que um empacotamento mais denso das partículas, associado ao tamanho das partículas dos respectivos materiais, resulta numa

melhoria das propriedades mecânicas das peças. No entanto, deve realçar-se que os desvios padrão são bastante elevados, principalmente para as estruturas de 100A e de 100Z sinterizadas a 1550 °C, fator que se tentou explicar pela análise microscópica à secção transversal das amostras, que serão apresentadas na secção 4.2.6. Para os corpos sinterizados a 1600 °C, verifica-se que os valores da resistência mecânica à flexão são superiores para a mistura de 20ZTA, seguidos de 100A, em concordância com os resultados apresentados anteriormente.

4.2.4 Dureza Vickers

A Tabela 12 apresenta os resultados do valor médio da dureza Vickers (GPa) e respetivo desvio padrão para as 3 composições estudadas, para uma média de 5 ensaios.

Tabela 12. Dureza Vickers (GPa) dos corpos de 100A, 100Z e 20ZTA sinterizadas a 1550 °C e 1600 °C.

	Dureza Vickers (GPa)		
T (°C)	100A	20ZTA	100Z
1550°C	17,1 ± 0,4	16,3 ± 0,1	12,9 ± 0,4
1600°C	17,3 ± 0,4	15,8 ± 0,1	-

Os corpos de 100A apresentam uma dureza superior, seguidos dos provetes de 20ZTA e, por fim, com menor dureza os de 100Z. Estes resultados encontram-se desta forma, em concordância com o esperado e com a literatura, devido às propriedades intrínsecas de cada um dos materiais utilizados [18, 21, 57]. Para os corpos de 100A sinterizados a 1600 °C, foram realizados ensaios de dureza Vickers com duas cargas distintas, isto é, inicialmente realizaram-se os ensaios com a mesma carga utilizada para os restantes ensaios (2 Kgf). No entanto, este tipo de carga destruía as amostras não sendo possível medir a dureza do material. Desta forma, a medição da

dureza deste tipo de material foi realizada através de uma carga de 500 gf, cujo exemplo de indentação se apresenta na Figura 28. Da observação dos resultados, verificamos que a tendência obtida para a temperatura de 1550 °C é mantida, com o aumento da temperatura para 1600 °C, isto é, a alumina prevalece com os valores superiores para a dureza, seguido da composição de 20ZTA, como seria de esperar.

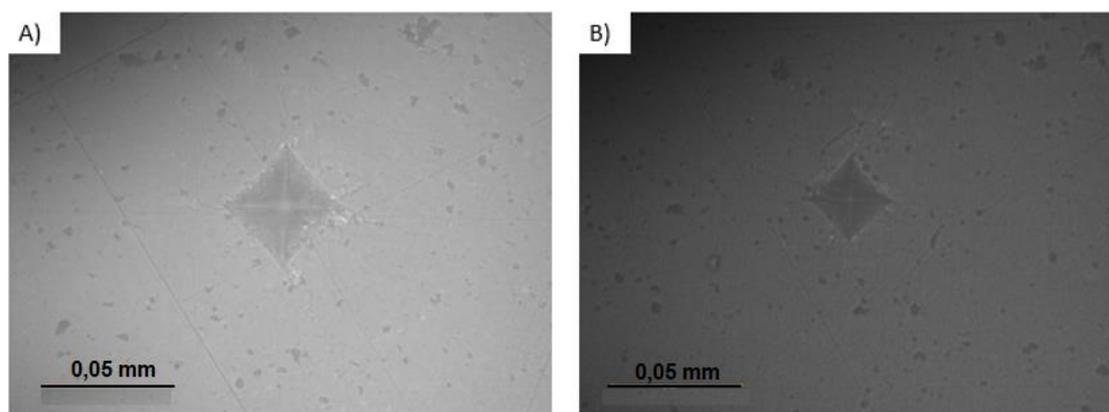


Figura 28. Micrografia da indentação resultante dos ensaios de Dureza Vickers em corpos de alumina sinterizados a 1600 °C usando: A) carga de 2 kgf, B) carga de 500 gf.

4.2.5 Tenacidade à fratura

A Tabela 13 apresenta os resultados, da média de 5 ensaios e seus desvios padrões, para a tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$).

Tabela 13. Tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) dos corpos de 100A, 100Z e 20ZTA sinterizadas a 1550 °C e 1600 °C.

T (°C)	Tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)		
	100A	20ZTA	100Z
1550°C	4,5 ± 0,4	4,9 ± 0,2	6,1 ± 0,2
1600°C	-	5,7 ± 0,2	-

Da análise dos resultados para os corpos sinterizados a 1550 °C, verificamos que os valores da tenacidade à fratura são superiores para 100Z, seguidos dos corpos de 20ZTA e, por fim, valores inferiores para 100A. Estes resultados encontram-se em concordância com todos os resultados anteriormente obtidos, característico das propriedades destes tipos de materiais, isto é, a alumina, como conhecido, é um material com uma elevada dureza. No entanto, apresenta uma capacidade de deformação elástica baixa, significando desta forma, que este tipo de material tem tendência a ter uma menor tenacidade à fratura [18]. O contrário sucede para os corpos de zircónia, apesar da sua menor dureza, estes tendem a ser mais tenazes [21].

O único resultado apresentado para a tenacidade à fratura dos corpos sinterizados a 1600 °C foi para a composição de 20ZTA, indicando que o aumento da temperatura é favorável à obtenção de melhores propriedades finais do material. No caso dos corpos de 100A sinterizada a 1600 °C, não foi possível calcular a tenacidade devido à inexistência dos pares de fissuras radiais, estando associado à utilização de uma carga de 500 gf durante o processo de medição da dureza Vickers.

Através dos resultados obtidos para as composições de 20ZTA, sinterizadas a diferentes temperaturas, verificamos assim as vantagens da adição da zircónia na alumina, isto é, as transformações de fase que ocorrem na zircónia combinada com a alumina dão origem a materiais cerâmicos com tenacidade à fratura elevada, sendo estas referenciadas na secção 2.3 [22, 23].

4.2.6 Análise Microestrutural

As microestruturas das superfícies de fratura dos corpos de 100A, 20ZTA e 100Z sinterizados a 1550 °C são apresentados nas Figuras 29, 30, 31, respetivamente. A apresentação destas microestruturas tem como objetivo consolidar e validar os resultados anteriormente obtidos.

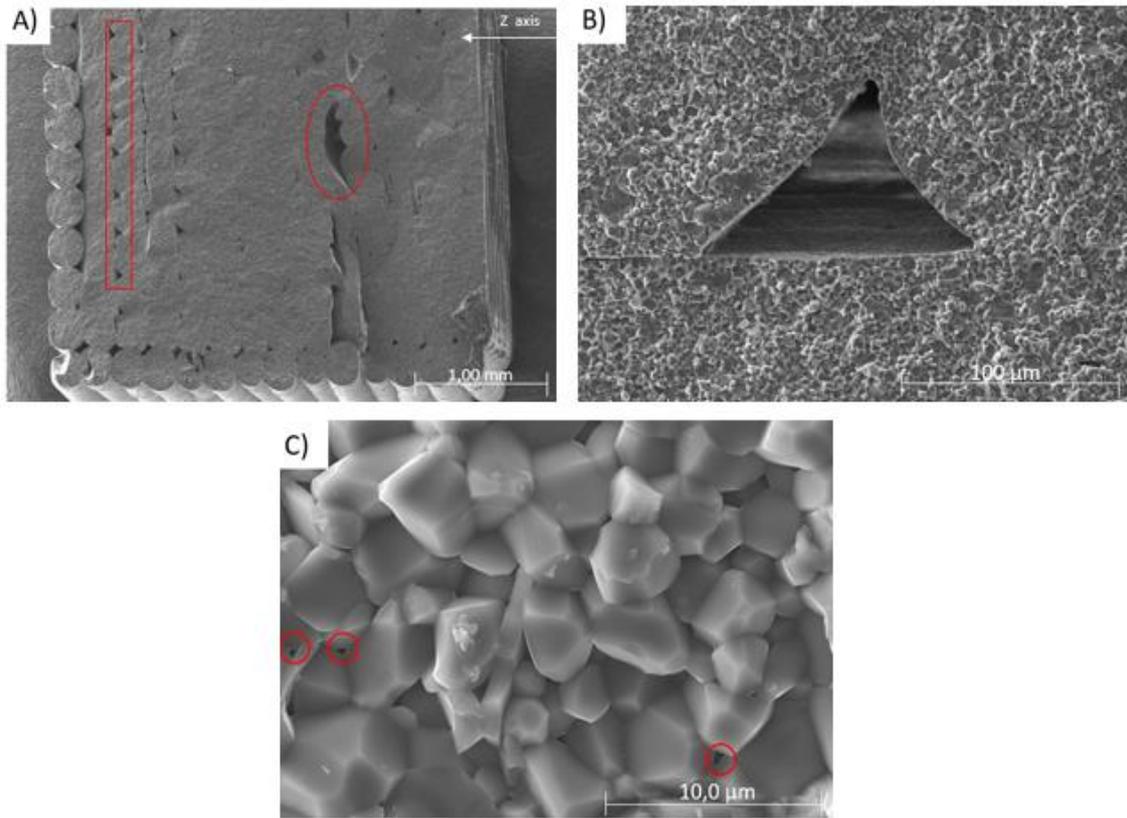


Figura 29. Micrografias obtidas por SEM das peças sinterizadas a 1550 °C da composição de 100A. A) Superfície de fratura do provete (corte transversal); B) Porosidade interfilamento; C) Microestrutura.

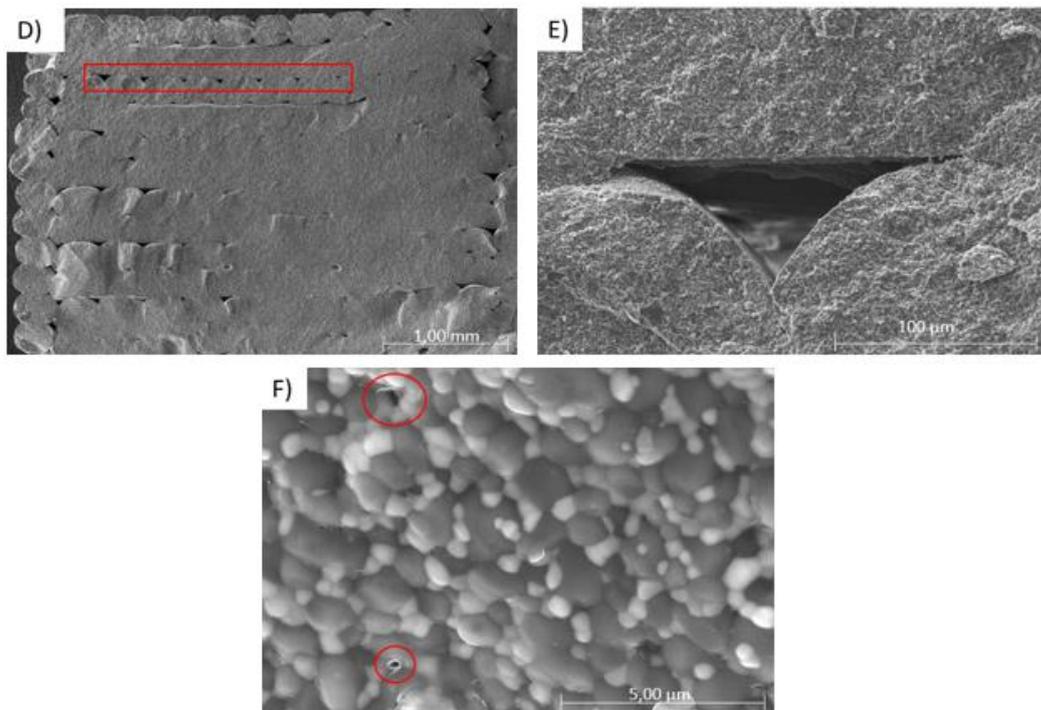


Figura 30. Micrografias obtidas por SEM das peças sinterizadas a 1550 °C da composição de 20ZTA. D) Superfície de fratura do provete (corte transversal); E) Porosidade interfilamento; F) Microestrutura.

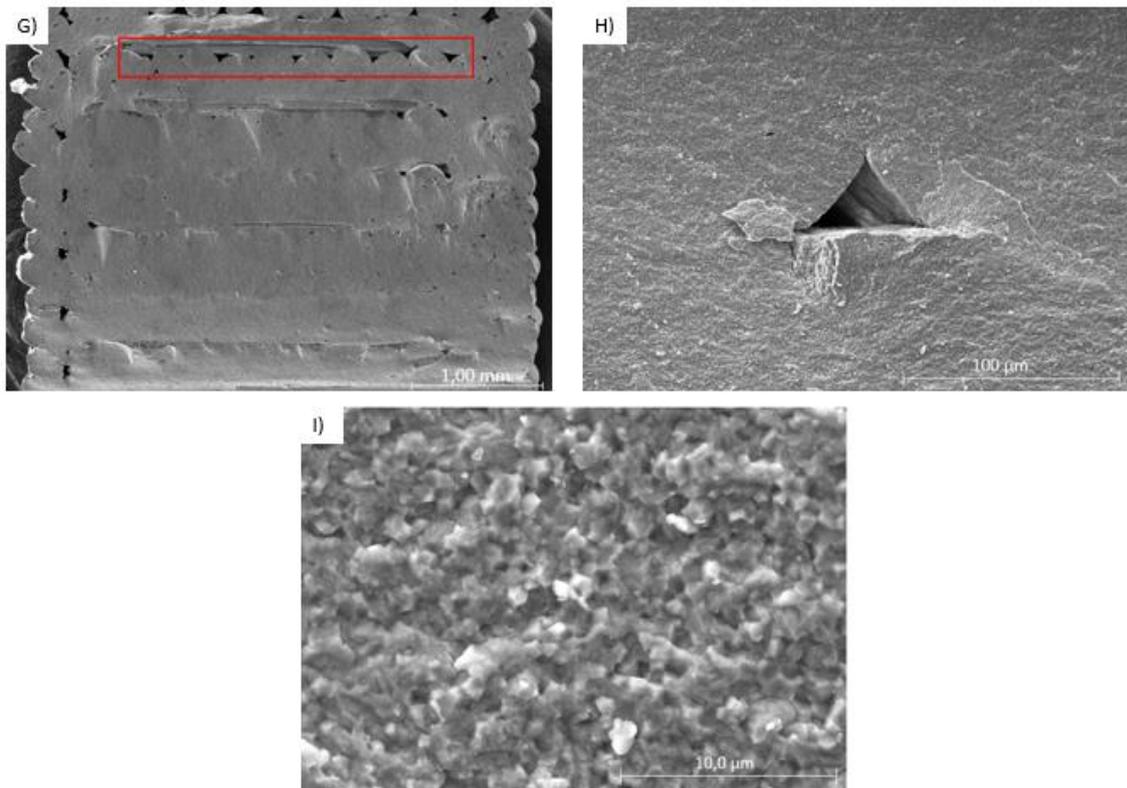


Figura 31. Micrografias obtidas por SEM das peças sinterizadas a 1550 °C da composição de 100Z. G) Superfície de fratura do provete (corte transversal); H) Porosidade interfilamento; I) Microestrutura.

As imagens das superfícies de fratura, obtidas através do SEM, para as peças sinterizadas a 1550 °C, vêm consolidar os resultados obtidos para os ensaios de caracterização anteriormente apresentados. Da observação da secção transversal das estruturas tridimensionais obtidas por robocasting (Fig. 29 A, Fig. 30 D e Fig. 31 G) podemos concluir que independentemente do tipo de material utilizado, o processo de impressão por robocasting deu origem a porosidade entre filamentos em forma de triângulos, resultante da união de filamentos circulares (Fig. 29 B, Fig. 30 E e Fig. 31 H), que não densificou durante a sinterização. Esta porosidade aparece com maior frequência nas paredes laterais das estruturas e no topo, sendo visível pontualmente porosidade referente a defeitos que resultam da falta momentânea de pasta (Fig. 29 A), devido a bolhas de ar existentes na pasta durante a impressão. A porosidade nas laterais poderá resultar da geometria selecionada para a direção de impressão dos filamentos nas diferentes camadas (Secção 2.5.4.1, Fig. 13), sendo necessário efetuar um estudo mais aprofundado para encontrar qual a direção de impressão mais adequada para evitar o aparecimento desta

porosidade. Esta porosidade é inferior na base das amostras quando comparada com a do topo, uma vez que os filamentos da base suportam o peso das camadas posteriores com uma possível cedência da pasta nas primeiras camadas fechando a porosidade entre filamentos. Uma vez que não foram medidas as propriedades reológicas de todas as pastas usadas para impressão (mediu-se uma pasta tipo após ajuste das quantidades de CMC e PEI adequados e repetiu-se o procedimento posteriormente), pequenas variações na viscoelasticidade resultantes por exemplo de variações de temperatura, origina diferentes comportamentos na impressão. Pequenas oscilações nas características da pasta poderão explicar a variabilidade de valores obtidos para a resistência à flexão (desvios padrão elevados), para as diferentes estruturas impressas da mesma composição.

As imagens A), B) e C), obtidas para a composição de 100A, confirmam as propriedades apresentadas anteriormente para este material, isto é, a imagem C) mostra tamanhos de grão maiores, quando comparado com a composição de 100Z influenciando as propriedades mecânicas finais. As imagens D), E) e F), das peças de 20ZTA, demonstram que a adição de zircônia (grãos de cor branca, imagem F) é favorável à obtenção de peças relativamente mais densas e homogêneas. Este fator está associado à diversidade de tamanhos de partícula, favorecendo a obtenção de pastas mais homogêneas, diminuindo a possibilidade de ocorrer falhas durante o processo de impressão e a presença de porosidade interfilamento, melhorando as propriedades mecânicas finais.

As imagens G), H) e I), das peças de 100Z, vêm demonstrar que através de tamanhos de partícula menor, é possível obter peças mais densas, com menor porosidade, apresentando desta forma melhores propriedades mecânicas.

As microestruturas das superfícies de fratura dos corpos de 100A e 20ZTA sinterizados a 1600 °C são apresentados nas Figuras 32 e 33, respectivamente. A apresentação destas microestruturas tem como objetivo consolidar e validar os resultados anteriormente obtidos.

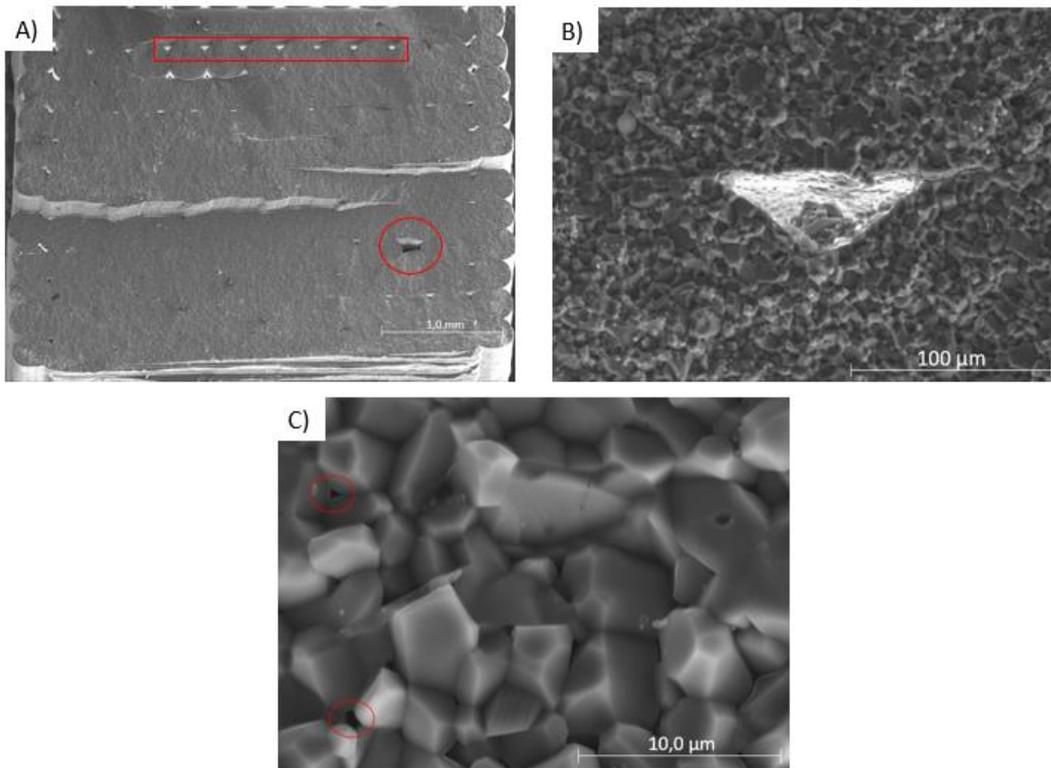


Figura 32. Micrografias obtidas por SEM das peças sinterizadas a 1600 °C da composição de 100A. A) Superfície de fratura do provete (corte transversal); B) Porosidade interfilamento; C) Microestrutura.

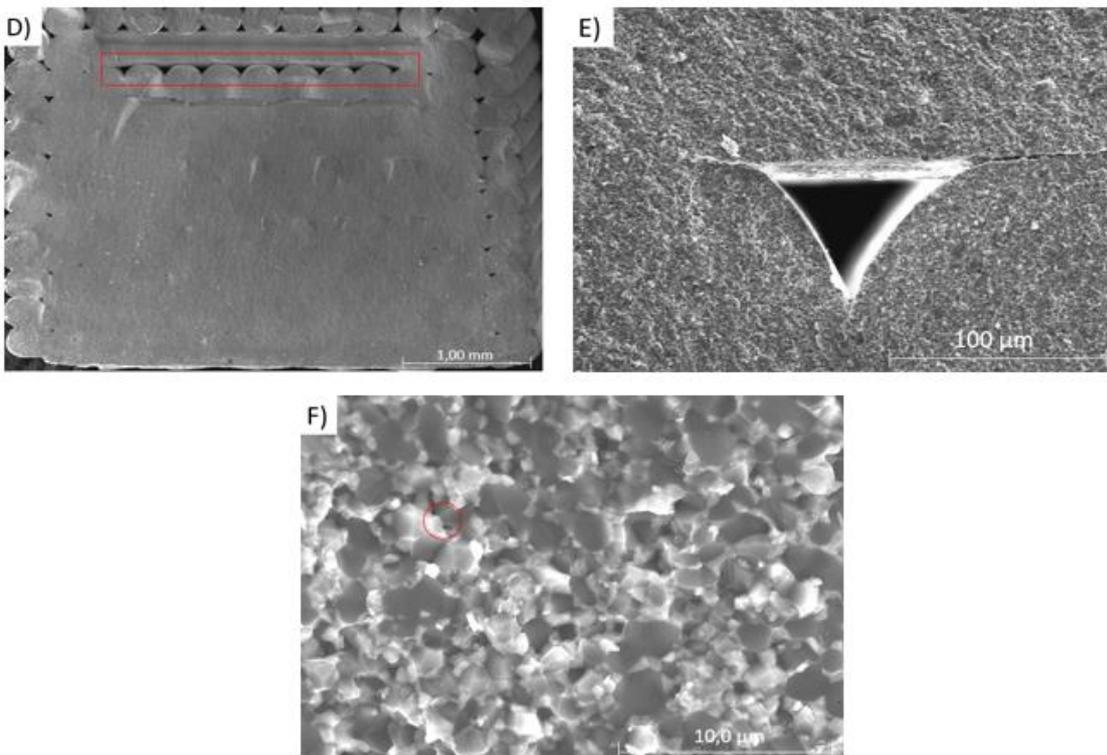


Figura 33. Micrografias obtidas por SEM das peças sinterizadas a 1600 °C da composição de 20ZTA. D) Superfície de fratura do provete (corte transversal); E) Porosidade interfilamento; F) Microestrutura.

As imagens das superfícies de fratura, obtidas através do SEM, para as peças sinterizadas a 1600 °C, vêm consolidar os resultados obtidos para os ensaios de caracterização anteriormente apresentados. Da observação da secção transversal das estruturas tridimensionais obtidas por robocasting (Fig. 32 A, e Fig. 33 D) podemos observar na mesma a porosidade entre filamentos na forma de triângulos, resultante da união de filamentos circulares (Fig. 32 B e Fig. 33 E), que já haveria ocorrido para as estruturas tridimensionais sinterizadas a 1550 °C. No entanto verificamos que o aumento da temperatura proporcionou uma redução do tamanho deste tipo de porosidade e uma maior densificação do material, levando deste modo a melhores propriedades mecânicas, como observado através dos resultados obtido e apresentados nas secções anteriores.

A Figura 32 C) mostra que os tamanhos de grão das estruturas de 100A sinterizadas a 1600 °C ficaram relativamente maiores em comparação aos das sinterizadas a 1550 °C apresentadas na Figura 29 C. As imagens D), E) e F) da Figura 33 das peças de 20ZTA, demonstram que houve uma maior homogeneização das partículas de zircónia (grãos de cor branca, imagem F), sendo favorável à obtenção de peças relativamente mais densas, homogêneas e com melhores propriedades mecânicas.

4.3 Propriedades dos materiais obtidos no presente trabalho versus resultados da literatura para alumina/zircónia

Neste capítulo foram comparados os resultados experimentais obtidos neste trabalho, nomeadamente, densidades, resistência à flexão em 3 pontos e tenacidade à fratura das estruturas obtidas por robocasting e sinterizadas a 1550 °C, com resultados presentes na literatura para os mesmos materiais, obtidos por robocasting e um método de conformação convencional (slip casting). Para tal, usaram-se um total de 21 artigos [9 – 13, 58 – 73], dos quais 14 artigos apresentam 21 amostras de resultados para robocasting [9 – 12, 64 - 73] e 7 artigos apresentam 22 amostras de resultados para slip casting [13, 58 - 63].

A Figura 34 A e B apresenta os resultados de densidades relativas das estruturas obtidas no presente trabalho e da literatura, respetivamente.

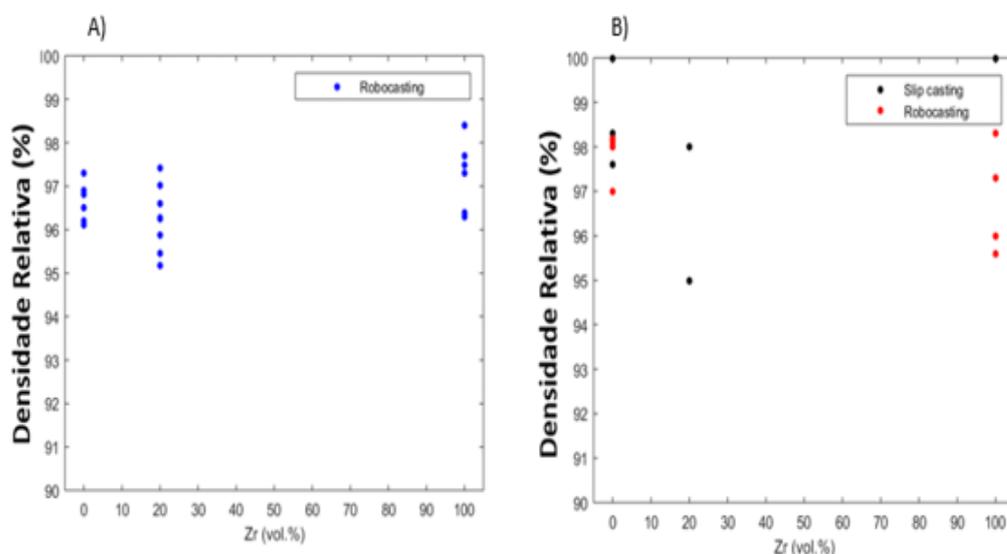


Figura 34. Densidade relativa (%) para estruturas de 100A, 100Z e misturas 20-vol.% zircónica + 80-vol.% alumina, obtidos: A) no presente trabalho por robocasting. B) em trabalhos presentes na literatura por slip casting e robocasting.

Da análise dos gráficos, podemos concluir que os resultados obtidos no presente trabalho para o caso da alumina [96 - 98] % se encontram de acordo com a literatura para estruturas obtidas pela mesma técnica, ou seja, não são obtidos valores de densidade muito acima de 98 %, com alguma variabilidade nos resultados. Comparando o robocasting com técnica convencional de slip casting, verifica-se que há resultados na literatura que apresentam densidades de 100 %, valores ainda não conseguidos até ao momento pela técnica de robocasting. De acordo com os valores obtidos para a zircónia, referentes aos pontos 100Zr (vol.%), verificamos que tanto neste trabalho experimental como nos resultados literários, existe uma certa variabilidade nas densidades obtidas. No entanto, existe uma tendência para a obtenção de densidades relativas entre os [97 – 98] %, sendo possível alcançar por vezes densidades por volta dos 99%. De acordo com o gráfico B), foi alcançado uma densidade relativa da zircónia de 100%. No entanto, este valor foi obtido através da técnica convencional de slip casting, onde usualmente são utilizadas percentagens de

sólidos superiores e onde a forma de processamento dos materiais é completamente distinta do robocasting.

Para a composição 20ZTA, representado por 20Zr (vol.%), o autor do presente trabalho não encontrou trabalhos na literatura referentes à obtenção deste tipo de material por robocasting, demonstrando desta forma que a obtenção de estruturas por robocasting de misturas de alumina/zircónia ainda não têm sido muito exploradas. No presente trabalho (Fig. 34 A) foi demonstrado a obtenção de densidades relativas para este tipo de material, através de robocasting, numa gama de valores entre os [95 - 98] %.

A Figura 35 A e B apresenta resultados para resistência à flexão resultantes do presente trabalho e da literatura, respetivamente. De forma geral, é possível afirmar que os valores obtidos no presente trabalho se encontram de acordo com o esperado na literatura, verificando-se uma menor variabilidade quando comparados com os resultados da literatura para a mesma técnica de conformação (robocasting). A variabilidade observada nos diferentes trabalhos apresentados na literatura pode estar associada a diversos fatores, como a utilização de pontas de impressão de diâmetros diferentes, propriedades das pastas (percentagem em volume de sólidos), temperaturas de sinterização e dimensões dos corpos tridimensionais impressos.

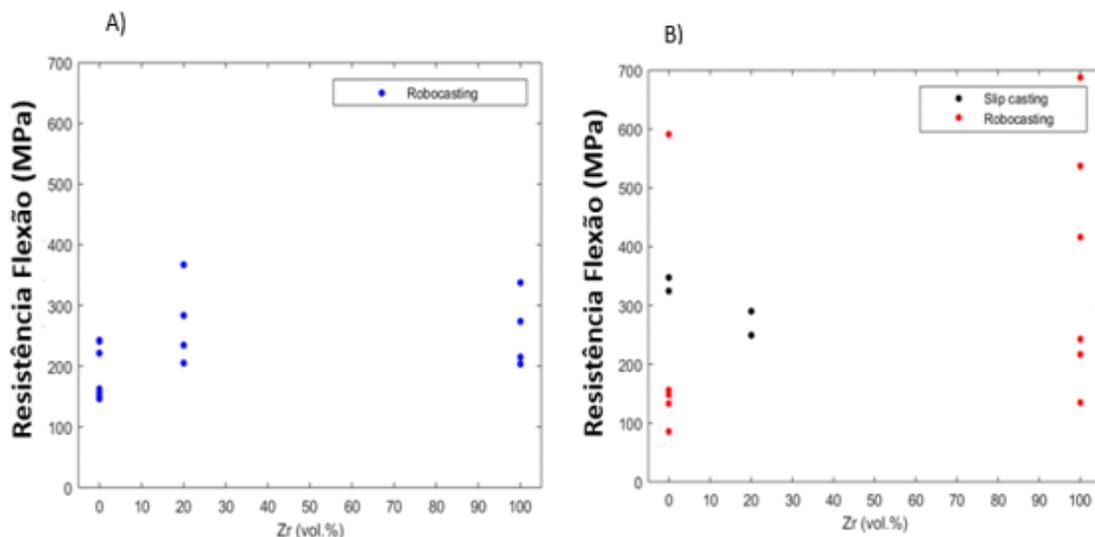


Figura 35. Resistência à flexão (MPa) para estruturas de 100A, 100Z e misturas 20-vol.% zircónica + 80-vol.% alumina, obtidos: A) no presente trabalho por robocasting. B) em trabalhos presentes na literatura por slip casting e robocasting.

Conforme observado na Figura 35 (A), verificamos que para a alumina, 0Zr (vol.%), os resultados obtidos encontram-se entre os [150 – 250] MPa, sendo estes resultados relativamente superiores aos literários [90 – 150] MPa. No entanto é de realçar que o gráfico B) apresenta um valor médio para robocasting por volta dos 600 MPa, tendo sido este valor obtido através de uma média de 22 amostras com dimensões, tempos e temperaturas de sinterização diferentes às utilizadas no presente trabalho [11]. No entanto, estes valores são superiores a qualquer outro resultado literário, inclusive para slip casting. Através da utilização das pastas de 20ZTA, 20Zr (vol.%), foi possível observar um aumento das propriedades mecânicas dos materiais, encontrando-se estes num intervalo entre os [200 - 400] MPa, gráfico A), encontrando-se na mesma gama de valores para os mesmos materiais obtidos por slip casting (gráfico B).

A Figura 36 A e B apresenta os resultados da tenacidade à fratura das estruturas obtidas no presente trabalho e da literatura, respetivamente.

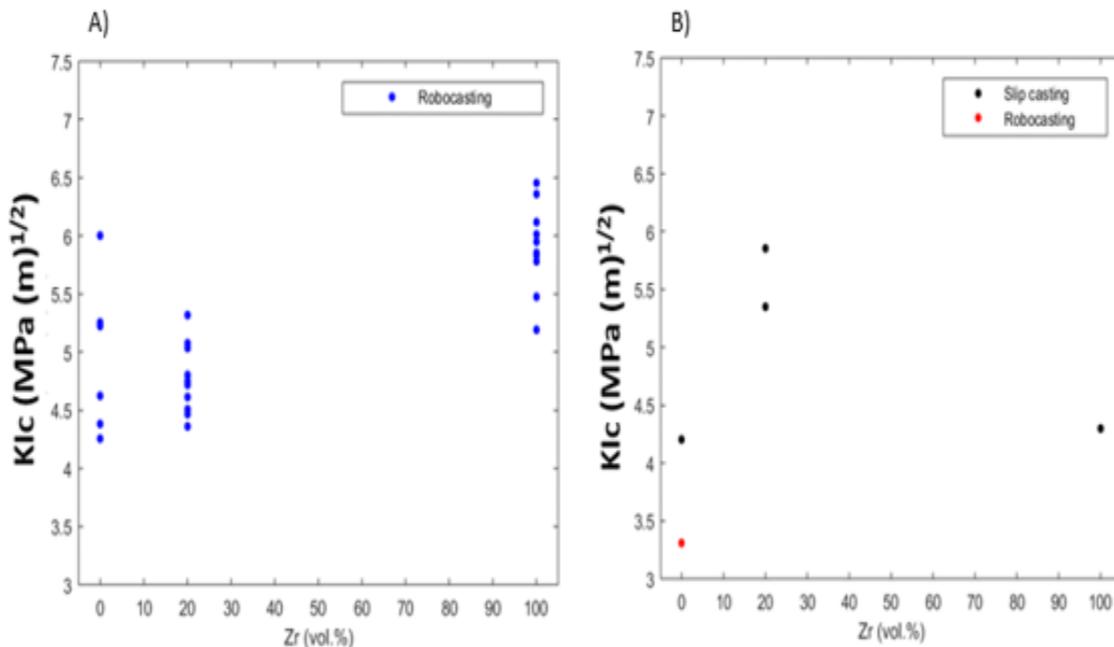


Figura 36. Tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) para estruturas de 100A, 100Z e misturas 20-vol% zircónia + 80vol% alumina, obtidos: A) no presente trabalho por robocasting. B) em trabalhos presentes na literatura por slip casting e robocasting.

Através da análise da Figura 36 B, verifica-se que, nos artigos consultados para a elaboração destes gráficos, apenas um apresenta resultado para

tenacidade à fratura em amostras de alumina, apresentando valores inferiores aos obtidos neste trabalho. Através do gráfico A) podemos observar que os resultados obtidos para a alumina, 0Zr (vol.%), se encontram em concordância com os resultados obtidos por slip casting.

Relativamente à zircónia, 100Zr (vol.%), foram obtidos resultados entre os (5 – 6.5) MPa.m^{1/2}, valores superiores em comparação com os obtidos por slip casting, onde foram utilizadas concentrações em volume de sólidos bastante mais baixas, temperaturas de sinterização relativamente inferiores, mas com tempos de sinterização maiores [58].

A pouca quantidade de trabalhos na literatura referentes à utilização da técnica de robocasting deve-se a esta ser relativamente recente, em comparação com técnicas de processamento convencionais, caso do slip casting. Porém, como demonstrado através de resultados anteriores, se a utilização de parâmetros como: reologia da pasta, corretas percentagens de sólidos, pontas de impressão e ciclos de sinterização adequados, e a utilização de pastas alternativas, o robocasting pode ser enquadrado como uma técnica alternativa às técnicas convencionais.

Capítulo 5

Conclusões

5. Conclusão

Os resultados apresentados e discutidos ao longo desta dissertação permitem concluir que a técnica de robocasting é adequada para o fabrico de componentes cerâmicos densos, à base de alumina, zircónia e uma mistura dos dois materiais, podendo desta forma ser uma alternativa para determinadas aplicações, uma vez que apresenta um menor desperdício das matérias-primas e, conseqüentemente menos dispendiosa, quando comparada com outros tipos de técnicas de processamento.

Dos resultados obtidos foi possível tirar as seguintes conclusões:

- Os tamanhos e distribuição de tamanhos de partícula influenciam fortemente o empacotamento das partículas em suspensão e, conseqüentemente a concentração máxima de sólidos possível de obter para as suspensões de cada composição. Para as suspensões de alumina (100A) e 20ZTA foi possível preparar suspensões homogêneas e bem desfloculadas com 50-vol.% de sólidos, enquanto que para a suspensão de zircónia (100Z) apenas foi possível uma concentração de sólidos de 45-vol.% de sólidos;
- Devido aos diferentes tamanhos de partículas associados aos materiais utilizados e concentrações de sólidos, foram utilizadas diferentes quantidades de dispersante e gelificantes, durante a preparação das suspensões e respectivas pastas finais;
- As análises reológicas às suspensões e pastas mostraram que todas elas apresentavam um comportamento pseudoplástico, uma característica importante para pastas utilizadas no processo de impressão por robocasting;
- Das estruturas tridimensionais sinterizadas a 1550 °C, foi possível concluir que os resultados foram coerentes, isto é, foram obtidas melhores propriedades (densidade, resistência à flexão) para a zircónia, seguidas da mistura de 20ZTA, e por fim para a alumina. Nos ensaios de dureza de Vickers verificou-se o oposto, como era esperado, em concordância com resultados da literatura para estes materiais;

- O aumento da temperatura de sinterização para 1600 °C proporcionou melhoria das propriedades mecânicas para todas as composições;
- Para a temperatura de 1550 °C, verificou-se que a adição de zircónia à alumina melhora as propriedades mecânicas finais, nomeadamente a tenacidade à fratura, como era esperado;
- Pelo facto da manufatura aditiva e em particular o robocasting produzir peças camada a camada por filamentos, e para o tamanho de ponta (410 µm) e direção de impressão utilizados neste trabalho, verificou-se que alguma porosidade entre filamentos não é eliminada durante a sinterização, resultando em menor densificação e resistência à flexão, quando comparados com valores teóricos para os mesmos materiais obtidos por técnicas convencionais.

A comparação entre os resultados laboratoriais obtidos ao longo desta dissertação e resultados observados da literatura para os mesmos materiais também obtidos por robocasting, permitiram concluir que de facto a literatura apresenta uma grande variabilidade de resultados para a mesma propriedade, resultantes de variações inerentes ao processo de impressão que influenciam fortemente as propriedades finais das peças, tais como: concentrações de sólidos das pastas e suas propriedades reológicas, tamanho da ponta de impressão, direção de impressão dos filamentos, velocidade de impressão, entre outros.

Capítulo 6

Trabalhos Futuros

6. Trabalhos Futuros

De forma a dar continuação a este trabalho e melhorar as propriedades finais de peças à base de alumina/zircónia impressas por robocasting, apresentam-se as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

- Eliminar a porosidade entre filamentos utilizando pontas de impressão de geometria circular de menor diâmetro ou geometria quadrada;
- Variar a direção de impressão dos filamentos ao longo das diferentes camadas;
- Criação e estudo de estruturas tridimensionais, através de misturas alumina-zircónia com composições alternativas, tais como 40ZTA, 60ZTA, 80ZTA, sinterizadas a 1550 °C e 1600 °C;
- Criação de estruturas tridimensionais de dimensões, formas e variantes geométricas alternativas;
- Estudar as propriedades mecânicas dos corpos tridimensionais, à base de zircónia, sinterizados a 1600 °C.

Capítulo 7

Bibliografía

7. Bibliografia

- [1] Kai, D.A., Lima, E.P., Cunico, M.W.M., Costa, S.E.G., (2016), "Additive manufacturing: a new paradigma for manufacturing", Pontifical Catholic University of Parana, Brasil, pp. 2–7.
- [2] Vilarinho, P.M., Duarte, P., Marinheiro, J., Oliveira, J.M., (2019), "Manufatura aditiva: uma perspectiva tecnológica", *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, vol. 31, Nº 1, pp. 28–43.
- [3] Huang, S.H., Liu, P., Mokasdar, A., Hou, L., (2013), "Additive manufacturing and its societal impact: a literature review", *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, pp. 1–9.
- [4] Scheithauer, U., Schwarzer, E., Richter, H. J., Moritz, T., (2015), "Thermoplastic 3D Printing—An Additive Manufacturing Method for Producing Dense Ceramics", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 12, pp. 26–31.
- [5] Rueschhoff, L., Costakis, W., Michie, M., (2016), "Additive manufacturing of dense ceramics parts via direct ink writing of aqueous alumina suspensions", *Int. J. Ceram. Technol.*, vol. 13, Nº 5, pp. 821–830.
- [6] Wilkes, J., Hagedorn, Y.C., (2012), "Additive manufacturing of $ZrO_2 - Al_2O_3$ ceramic components by selective laser melting", *Rapid Prototyping Journal*, vol. 19, Nº 1, pp. 51–57.
- [7] Schwentenwein, M., Homa, J., (2015), "Additive Manufacturing of Dense Alumina Ceramics", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 12, pp. 1–7.
- [8] Ford S., Despeisse M., (2016), "Additive manufacturing and sustainability: an exploratory study of the advantages and challenges", *Journal of Cleaner Production*, vol. 137, pp. 1573–1587.
- [9] Feilden, E., Blanca, E.G.T., Giuliana, F., (2016), "Robocasting of structural ceramic parts with hydrogel inks", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, pp. 2525–2533.

- [10] Feilden, E., Ferraro, C., Zhang, Qinghua., (2017), "3D Printing Bioinspired Ceramic Composites", *Scientific Reports*, vol. 7, pp. 1–9.
- [11] M'Barki, A., Bocquet, L., Stevenson. A., (2017), "Linking Rheology and Printability for Dense and Strong Ceramics by Direct Ink Writing", *Scientific Reports*, vol. 7, pp. 6017–6027.
- [12] Rueschhoff, L., Costakis, W., Michie, M., Youngblood, J., Trice, R., (2016), "Additive Manufacturing of Dense Ceramic Parts via Direct Ink Writing of Aqueous Alumina Suspensions", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 13, pp. 821–830.
- [13] Olhero, S. M., Ganesh, Ibram., Torres, P. M. C., Alves, F. J., Ferreira, J. M. F., (2009), "Aqueous Colloidal Processing of ZTA Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, pp. 9–16.
- [14] Moraes, M., Elias, N., Duailibi, J., Oliveira, L., (2004), "Mechanical Properties of Alumina-Zirconia Composites for Ceramic Abutments", *Materials Research*, Vol. 7, No. 4, pp. 643-649.
- [15] Gitzen, W. H., (1970), "Alumina as a Ceramic Material", *The American Ceramic Society*, Wasterville, Vol. 2, No. 3, pp. 3–60.
- [16] Auerkari, P., (1996), "Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics", *VTT Offsetpaino*, Espoo, Filand, pp. 1–26.
- [17] Certec, A. C., (2018), "Alumina – Óxido de Alumínio – Al₂O₃", [Online]. Available: <http://www.ceramiccertec.com.br/index.php/produtos/alumina>. [Accessed: 3-Jan-2019].
- [18] Saridag, S., Tak, O., Alniacik, G., (2013), "Basic properties and types of zirconia: An overview", *World J. Stomatol*, Vol. 2, pp. 40–47.
- [19] Sajjan, S., Rao, B., Rama, R. A. V., Satyanarayana R. M., (2015), "An Overview on Zircónia", *Trends in Prosthodontics and Dental Implantology*, Vol. 6, No. 2, pp. 32–39.

- [20] Bayanova, T. B., (2004), "Baddeleyite: A Promising Geochronometer for Alkaline and Basic Magmatism", Pleiades Publishing Inc., Vol. 14, No. 2, pp. 203–216.
- [21] Banu, A., Ali, M. Y., Rahman, M. A., (2014), "Micro-electro discharge machining of non-conductive zirconia ceramic: investigation of MRR and recast layer hardness", International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Vol. 75, pp. 257–267.
- [22] Stevens J. W., (1989), "Review Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics", Journal of Materials Science, Vol. 24, pp. 3421–3440.
- [23] Gopal, V., Manivasagam, G., (2019), "Zirconia-alumina composite for orthopedic implant application", pp. 201–219.
- [24] Vaidyanathan, R., Walish, J., Lombardi, J.L., Kasichainula, S., Calvert, P., Cooper, K.C., (2000), "The extrusion freeforming of functional ceramic prototypes", The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, Vol. 52, pp. 34–37.
- [25] Mitteramskogler, G., Gmeiner, R., Felzmann, R., Gruber, S., (2014), "Light curing strategies for lithography-based additive manufacturing of customized ceramics", Additive Manufacturing, Vol. 1–4, pp. 110–118.
- [26] S.H. Huang, P. Liu, A. Mokasdar; L. Hou, (2013), "Additive manufacturing and its societal impact: A literature review," Int. J. Adv. Manuf. Technol., Vol. 67, no. 5–8, pp. 1191–1203.
- [27] Sampaio, C.P., Martins, R.F., (2013), "A modelagem 3d virtual e a impressão 3d como ferramentas de apoio ao aprendizado na educação", Universidade Estadual de Londrina, Brasil, pp. 11–15.
- [28] Guo, N., (2013), "Additive manufacturing: technology, applications and research needs", Frontiers of Mechanical Engineering, Vol. 8, pp. 215–243.
- [29] "Impressoras 3D - Guia Meu Próprio Negócio Especial: Ideias Inovadoras", (2016), Vol. 4, pp. 24–26.

- [30] Adaptado de: Kerns, J., (2015), "What's the difference between stereolithography and selective laser sintering?", Machine Design.
- [31] Tofail, S.A.M., Koumoulos, E.P., Bandyopadhyay, A., Bose, S., O'Donoghue, L., Charitidis, C., (2017), "Additive manufacturing: scientific and technological challenges, marketuptake and opportunities", Mater. Today, Vol. 21, pp. 22–37.
- [32] Feilden E., (2017), "Additive Manufacturing of Ceramics and Ceramic Composites via Robocasting", Imperial College London, pp. 26–61.
- [33] Smay, J. E., Gratson, G. M., Shepherd, R. F., Lewis, J. A., (2002), "Directed Colloidal Assembly of 3D Periodic Structures", Advanced Materials, Vol.14, pp. 1279–1283.
- [34] Smay, J.E., Joseph, C., Lewis, J.A., (2002), "Colloidal Inks for Directed Assembly of 3-D Periodic Structures", Langmuir, vol. 18, pp. 5429–5437.
- [35] Faria, M. S., (2016), "Fabrico rápido de produtos em porcelana por robocasting", Dissertação de candidatura ao grau de Mestre em Engenharia de Materiais apresentada à Universidade de Aveiro.
- [36] Silva, P. H. L., (2018), "Introdução aos conceitos de mecânica de fluidos e de reologia em produtos do cotidiano", Cadernos UniFOA, Volta Redonda, Vol. 37, pp. 33–44.
- [37] Cesarano, J., (1999), "A review of robocasting technology", Materials Research Society, vol. 542, pp. 133–139.
- [38] Rao, R.B., Krafcik, K.L., Morales, A.M., Lewis, J.A., (2005), "Microfabricated Deposition Nozzles for Direct-Write Assembly of Three-Dimensional Periodic Structures", Advanced Materials, Vol. 17, pp. 289–293.
- [39] Lewis, J. A., Smay, J. E., (2006), "Direct Ink Writing of Three-Dimensional Ceramic Structures", The American Ceramic Society, vol. 12, pp. 3599–3609.

- [40] Kollera M., Kruisováb, A., Seinerb, H., (2018), “Anisotropic Elasticity of Ceramic Micro-Scaffolds Fabricated by Robocasting”, *Acta Physica Polonica*, Vol. 134, 799–803.
- [41] Zocca A., Colombo P., Gomes C.M., Günster J., (2015), “Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities”, *J. Am. Ceram. Soc.*, pp. 1983–2001.
- [42] Rodrigues, V.P., Zancul, E.S., Mançanares, C.G., Giordano, C.M., Salerno, M.S., (2016), “Manufatura aditiva: estado da arte e framework de aplicações”, *GEPROS, Gestão da Produção, Operações e Sistemas*, Bauru, Vol. 3, pp. 1–34.
- [43] Denham, H.B., Cesarano, J., King, B.H., Calvert, P., (1998), “Mechanical behavior of robocast alumina”, *Proc. Solid Free. Fabr. Symp.*, Albuquerque, NM, and Livermore, CA (United States), pp. 589–596.
- [44] Franco, J., Hunger, P., Launey, M.E., Tomsia, A.P., Saiz, E., (2010), “Direct write assembly of calcium phosphate scaffolds using a water-based hydrogel”, *Acta Biomaterialia*, Vol. 6, pp. 218–228.
- [45] Stuecker, J.N., Cesarano, J., Hirschfeld, D.A., (2003), “Control of the viscous behavior of highly concentrated mullite suspensions for robocasting”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 142, pp. 318–325.
- [46] Cai, K.-P., Román-Manso, B., Smay, J.E., Zhou, J., (2012), “Geometrically Complex Silicon Carbide Structures Fabricated by Robocasting”, *J. Am. Ceram. Soc.*, pp. 2660–2666.
- [47] Li, A., Thornton, A.S., Deuser, B., Watts, (2012), “Freeze-form Extrusion Fabrication of Functionally Graded Material Composites Using Zirconium Carbide and Tungsten”, *Twenty Third Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium, An Additive Manufacturing Conference*, The University of Texas at Austin, Austin, Texas, 2012, pp. 467–479.
- [48] Hirschfeld, D.A., Stuecker, J.N., Cesarano, J., (2000), “Robocasting and Mechanical Testing of Aqueous Silicon Nitride Slurries”, pp. 1–8.

- [49] Lewis, J. A., Smay, J. E., (2006), "Direct Ink Writing of Three-Dimensional Ceramic Structures", The American Ceramic Society, vol. 12, pp. 3599–3609.
- [50] Fan, H. Y., Lu, Y. F., Stump, A., Reed, S. T., Baer, T., Schunk, R., (2000), "Rapid Prototyping of Patterned Functional Nanostructures", Nature, Vol. 405, pp. 56–60.
- [51] Gardiner, J.B., (2011), "Exploring the Emerging Design Territory of Construction 3D Printing - Project Led Architectural Research", RMIT University, pp. 41–50.
- [52] Fabbaloo, 2016, [Online]. Available: <https://www.fabbaloo.com/blog/2016/5/11/branchs-different-take-on-3d-printed-construction>. [Accessed: 10-Jan-2019].
- [53] Centro de Informação Metal Mecânica, (2019), "Teste de Microdureza", [Online]. Available: https://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/6560-teste-da-microdureza [Accessed: 10-Jan-2019].
- [54] Lopes, E.M.M, (2014), "Microagulhas Cerâmicas para Libertação Controlada de Fármacos", Dissertação de candidatura ao grau de Mestre em Engenharia de Materiais apresentada à Universidade de Aveiro.
- [55] Gordon England, (2018), "Conversion between Vickers Hardness Number and SI Units MPa and GPa", [Online]. Available: <https://www.gordonengland.co.uk/hardness/hvconv.htm> [Accessed: 1-Jun-2019].
- [56] Freitas, L.F.A., (2015), "Scaffolds porosos à base de fosfatos de cálcio para regeneração óssea", Dissertação de candidatura ao grau de Mestre em Engenharia de Materiais apresentada à Universidade de Aveiro.
- [57] Smith, W.F., (1998), "Principles of Materials Science and Engineering".
- [58] Cesari, F., Esposito, L., Furgiuele, F.M., Maletta, C., Tucci, A., (2006), "Fracture toughness of alumina-zirconia composites", Ceramics International, Vol. 32, pp. 249–255.

- [59] Fan, K., Pastor, J.Y., Hervias, J.R., Gurauskis, J., Baudin, C., (2016), "Determination of mechanical properties of Al₂O₃/Y-TZP ceramic composites: Influence of testing method and residual stresses", *Ceramics International*, vol. 42, pp. 18700–18710.
- [60] Moradkhani, A., Baharvandi, H., (2018), "Effects of additive amount, testing method, fabrication process and sintering temperature on the mechanical properties of Al₂O₃/Y-TZP composites", *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 191, pp. 446–460.
- [61] Ozkol, E., Zhang, W., Ebert, J., Telle, R., (2012), "Potentials of the Direct inkjet printing method for manufacturing 3Y-TZP based dental restorations", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, pp. 2193–2201.
- [62] Xu, J., Zhang, Y., Gan, K., Zhang, X., Qu, Y., Ma, N., Yang, J., (2015), "A novel gelcasting of alumina suspension using curdlan gelation", *Ceramics International*, vol. 41, pp. 10520–10525.
- [63] Idzkowska, A., Wieceńska, P., Szafran, M., (2014), "Acryloyl derivative of glycerol in fabrication of zirconia ceramics by polymerization in situ", *Ceramics International*, vol. 40, pp. 13289–13298.
- [64] Peng, E., Wei, X., Garbe, U., Yu, D., Edouard, B., Liu, A., Ding, J., (2017), "Robocasting of dense yttria-stabilized zirconia structures", *J. Mater. Sci.*, vol. 53, pp. 247–273.
- [65] Zhang, D., Peng, E., Borayek, R., Ding, J., (2019), "Controllable Ceramic Green-Body Configuration for Complex Ceramic Architectures with Fine Features", *Advanced Functional Materials*, vol. 29, pp. 1–12.
- [66] Promakhov, V., Zhukov, A., Dubkova, Y., Zhukov, I., Kovalchuk, S., Zhukova, T., Olisov, A., Klimenko, V., Savkina, N., (2018), "Structure and Properties of ZrO₂-20%Al₂O₃ Ceramic Composites Obtained Using Additive Technologies", *Materials*, vol. 11, pp. 1–12.
- [67] Stanciuc, A.M., Sprecher, C.M., Adrien, J., Roiban, L.I., Alini, M., Gremillard, L., Peroglio, M., (2018), "Robocasting zirconia-toughened alumina

scaffolds: Processing, structural characterization and interreaction with human primary osteoblasts”, *Journal of the European Ceramics Society*, Vol. 38, pp. 845–853.

[68] Fu, Z., Freihart, M., Schlordt, T., Fey, T., Kraft, T., Greil, P. and Travitzky, N. (2017), "Robocasting of carbon-alumina core-shell composites using co-extrusion", *Rapid Prototyping Journal*, vol. 23, n. 2, pp. 423-433.

[69] Schlordt, T., Keppener, F., Travitzky, N., Greil, P., (2012), "Robocasting of Alumina Lattice Truss Structures", *J. Ceram. Sci. Tech*, vol. 3, pp. 81-88.

[70] Schlordt, T., Schwanke, S., Keppner, F., Frey, T., Travitzky, N., Greil, P., (2013), "Robocasting of alumina hollow filament lattice structures", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, pp. 3243–3248.

[71] Silva, N.R.F.A., Witek, L., Coelho, P.G., Thompson, V.P., Rekow, E.D., Smay, J., (2011), "Additive CAD/CAM process for dental prostheses", *Journal of Prosthodontics*, vol. 20, pp. 93–96.

[72] Tang, S., Fan, Z., Zhao, H., Yang, L., Liu, F., Liu, X., (2018), "Layered extrusion forming – a simple and green method for additive manufacturing ceramic core", *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 96, pp. 3809–3819.

[73] Tang, S., Yang, L., Li, G., Liu, X., Fan, Z., (2019), "Effect of the addition of silica sol in layered extrusion forming of Al₂O₃ based cores", *Advances in Applied Ceramics*, vol. 118, pp. 145–152.