



**Ricardo Miguel dos
Anjos Cintra**

**Processamento aditivo por robocasting de compósitos à
base de nitreto de silício**



**Ricardo Miguel dos
Anjos Cintra**

**Processamento aditivo por robocasting de compósitos à
base de nitreto de silício**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica da Doutora Susana Maria Henriques Olhero, equiparada a Investigadora Principal do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e coorientação do Doutor Filipe José Alves de Oliveira, Investigador Principal do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e da Doutora Cristina Fernandes, responsável pelo desenvolvimento de Materiais na empresa Palbit S&A.

o júri

presidente

Prof. Doutora Georgina Miranda

Professora associada do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica,
Universidade de Aveiro

Doutora Susana Maria Henriques Olhero

Investigadora Principal do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica,
Universidade de Aveiro

Doutor Pedro Duarte

Investigador do Centro Tecnológico do Calçado de Portugal

agradecimentos

A elaboração desta tese de mestrado contou com a colaboração de pessoas e organizações às quais gostaria de expressar um sincero agradecimento, uma vez que, são aqueles que tornaram possível a sua realização:

Em primeiro lugar queria agradecer à empresa Palbit, S.a. e à Doutora Cristina Fernandes por me proporcionarem a realização do projeto.

À minha orientadora, Doutora Susana Maria Henriques Olhero, e ao meu coorientador, Professor Doutor Filipe José Alves de Oliveira, por todo o conhecimento partilhado e total apoio, pela disponibilidade e total colaboração na resolução de problemas que foram surgindo ao longo da realização deste trabalho.

À Engenheira Mónica Faria, por estar sempre pronta a ajudar e a partilhar o seu conhecimento, das melhores pessoas que conheci durante o desenvolvimento da presente tese e por isso irei estar-lhe eternamente grato.

A todos os funcionários do DEMaC, em especial às Engenheira Ana Ribeiro e Célia Miranda por toda a ajuda e disponibilidade prestada na caracterização das minhas amostras.

Aos meus amigos que conheci durante este percurso, pelos 5 anos de aventuras e companheirismo, sem eles não teria finalizado o curso.

Por fim mas não menos importante, aos meus pais e irmã, pelo apoio incondicional demonstrado e paciência, tendo consciência que sozinho nada disto teria sido possível.

palavras-chave

Si_3N_4 , manufatura aditiva, robocasting, pastas, reologia, densidade, resistência à flexão, dureza, microestrutura.

resumo

Os cerâmicos à base de nitreto de silício (Si_3N_4) são materiais selecionados para várias aplicações estruturais, devido às suas propriedades, incluindo resistência mecânica, resistência ao choque térmico, elevada dureza e resistência ao desgaste. As tecnologias de manufatura aditiva podem ser uma solução promissora para fabricar peças de Si_3N_4 , devido às suas capacidades para formarem peças com formas complexas e elevados níveis de detalhes. O fabrico destes cerâmicos por manufatura aditiva é ainda muito recente, tendo sido mencionadas várias dificuldades na obtenção de componentes com densidades elevadas e desempenho mecânico adequado para aplicações onde estas propriedades são essenciais.

O trabalho desta dissertação teve como objetivo principal o fabrico de componentes à base de Si_3N_4 por uma técnica de manufatura aditiva com base na extrusão de material, o robocasting. Para atingir este objetivo foram desenvolvidas suspensões coloidais em meio aquoso e posteriormente pastas com diferentes concentrações de sólidos (36, 38 e 39 vol.%) com propriedades reológicas adequadas para a impressão. Com as pastas otimizadas foram fabricadas por robocasting amostras cilíndricas com 20 mm de diâmetro e 5 mm de espessura, fixando parâmetros de impressão, como por exemplo o diâmetro da ponta de impressão e preenchimento interno. Parte das amostras obtidas foi submetida a prensagem isostática a frio como pós-processamento para avaliar o seu efeito nas propriedades finais dos componentes. Os componentes sinterizados foram avaliados quanto à sua densidade relativa e desempenho mecânico (dureza e resistência à flexão) e microestrutural.

Os resultados obtidos mostram que suspensões com concentrações elevadas de sólidos apresentam um comportamento dilatante muito acentuado, inadequado para a impressão por robocasting, limitando a concentração máxima de sólidos das pastas a 39 vol.%. O aumento da concentração de sólidos nas pastas e a utilização de prensagem isostática a frio como pós-processamento melhorou significativamente as densidades relativas das amostras e, conseqüentemente o seu desempenho mecânico. As amostras produzidas com pastas contendo 39 vol.% de concentração de sólidos e pós-processamento a 200 MPa exibiram uma densidade relativa média de 99%, um valor de 1475 HV_2 de microdureza e um valor de resistência à flexão de 650 MPa, valores bastante promissores para componentes de Si_3N_4 obtidos por uma técnica de manufatura aditiva, comparáveis a amostras de nitreto de silício produzidas por processos convencionais.

keywords

Si₃N₄, additive manufacturing, robocasting, inks, rheology, density, flexural strength, hardness, microstructure.

abstract

Silicon nitride (Si₃N₄) based ceramics are selected materials for various structural applications due to their properties including mechanical strength, thermal shock resistance, high hardness, and wear resistance. Additive manufacturing technologies could be a promising solution to fabricate Si₃N₄ components, due to their abilities to form parts with complex shapes and high levels of detail. The fabrication of these ceramics by additive manufacturing is still very recent, and several difficulties in obtaining components with high densities and mechanical performance suitable for applications where these properties are essential have been mentioned.

The main objective of this dissertation was the fabrication of Si₃N₄ based components by an extrusion-based additive manufacturing technique, the robocasting. To achieve this goal, colloidal suspensions were developed in aqueous media and subsequently pastes with different solid concentrations (36, 38 and 39 vol.%) with rheological properties suitable for printing. With the optimized pastes, cylindrical samples with 20 mm diameter and 5 mm thickness were fabricated by robocasting, fixing printing parameters such as tip size and infill. Part of the obtained samples was subjected to cold isostatic pressing as post processing to evaluate its effect on the final properties of the components. The sintered components were evaluated for their relative density, mechanical (hardness and flexural strength) and microstructural performance.

The results obtained showed that suspensions with high solid concentrations exhibit a very pronounced dilatant behavior, unsuitable for robocasting printing, limiting the maximum solid concentration of the pastes to 39 vol.%. Increasing the solids concentration in the pastes and using cold isostatic pressing as post-processing significantly improved the relative densities of the samples and, consequently, their mechanical performance. The samples produced with pastes containing 39 vol.% solids concentration and post-processing at 200 MPa exhibited an average relative density of 99%, a microhardness value of 1475 HV₂, and a flexural strength value of 650 MPa, very promising values for Si₃N₄ components obtained by an additive manufacturing technique, comparable to silicon nitride samples produced by conventional processes.

Índice

Índice de figuras	iii
Índice de tabelas	vi
Lista de abreviaturas	vii
Motivação	1
1. Estado da arte	3
1.1 Nitreto de silício.....	3
1.1.1 Conformação de peças de nitreto de silício por métodos convencionais.....	4
1.2 Manufatura aditiva.....	6
1.2.1 Fotopolimerização em cuba	9
1.2.2 Fusão em leito de pó	10
1.2.3. Extrusão de material.....	11
1.3. <i>Robocasting</i>	12
1.3.1. Características das pastas de base cerâmica.....	14
1.3.2. Aplicações do <i>robocasting</i>	16
1.3.3 Manufatura aditiva de componentes à base de nitreto de silício	18
2. Procedimento experimental	21
2.1 Materiais	21
2.2 Preparação de pós	21
2.3 Preparação das suspensões	22
2.4 Preparação da pasta	24
2.5 Impressão.....	26
2.6 Secagem e sinterização.....	28
2.7 Caraterização de corpos impressos.....	30
2.7.1 Caraterização física.....	30
2.7.2 Caraterização mecânica	31
2.7.3 Caraterização microestrutural	33
3.Resultados e Discussão.....	36
3.1 Caracterização das matérias-primas	36
3.2 Caraterização de suspensões e pastas à base de nitreto de silício para impressão por <i>robocasting</i>	38
3.3 Caraterização de corpos impressos.....	44
3.3.1 Caraterização física.....	44
3.3.2 Caraterização mecânica	46

3.3.2.1 Microdureza	46
3.3.2.2 Resistência à flexão.....	48
3.3.3 Caracterização microestrutural	53
4. Conclusões.....	58
5. Trabalhos futuros	60
Referências	61

Índice de figuras

Figura 1- Exemplos de ferramentas de maquinagem com canais de refrigeração interna. ...	1
Figura 2- Esquema do processamento cerâmico desde o pó inicial à peça final. Adaptado de [5]	5
Figura 3- Classificação das tecnologias de manufatura aditiva. Adaptado de [18].....	6
Figura 4- Processo de fotopolimerização em cuba. Fonte AII3DP (2019) [80].....	9
Figura 5- Processo da fusão em leito de pó. Fonte AII3DP (2019) [80].....	10
Figura 6- Processo da extrusão de material. Fonte AII3DP (2019) [80].....	11
Figura 7- Esquema do equipamento de robocasting [25].....	12
Figura 8- Processo da tecnologia de robocasting. Adaptado de [34].	13
Figura 9- Exemplos de defeitos resultantes do processamento por robocasting de (a) e (b) Alumina-Adaptado de [35]; (c) Nitreto de silício.	18
Figura 10- Peças de Si_3N_4 sinterizadas produzidas por robocasting e posterior prensagem isostática a quente [38].	20
Figura 11- Misturadora Thinky (modelo Are-250) (lado esquerdo) e moinho de rolos (lado direito).	23
Figura 12- Reómetro rotacional Kinexus Pro+.	26
Figura 13- Impressora de robocasting da marca AeroTech.....	26
Figura 14- Modelo CAD usado no processo de robocasting ((a) e (b)) e amostra de nitreto de silício após impressão (c).....	28
Figura 15- Cadinho do forno de grafite.	29
Figura 16- Mufla (lado esquerdo) e forno de grafite (lado direito).	29
Figura 17- Retificadora.....	32
Figura 18- Modelo do ensaio à flexão.	33
Figura 19- Estereomicroscópio Leica EZ4 HD.	34
Figura 20- Fluxograma ilustrativo do trabalho experimental realizado.	35
Figura 21- Distribuição granulométrica de (a) matérias-primas (nitreto de silício: Si_3N_4 , alumina: Al_2O_3 e ítria: Y_2O_3) e (b) Matriz A contendo 89,3 wt.% Si_3N_4 , 3,7 wt.% Al_2O_3 e 7,0 wt.% Y_2O_3 após o processo de moagem.	36
Figura 22- Difractograma de Raio-x da Matriz A.	38

Figura 23- Viscosidade vs velocidade de corte das suspensões de Matriz A com 40 vol.% de sólidos na presença de (a) 0,2, 0,3 e 0,4 wt.% de Dolapix PC33 e (b) 0,1 ,0,2, 0,3 e 0,4 wt.% de Dolapix A88.....	39
Figura 24- Viscosidade vs velocidade de corte das suspensões de Matriz A contendo 40, 42 e 44 vol.% de concentração de sólidos na presença de 0,2 wt.% de Dolapix A88, com e sem CMC. Após a adição de CMC as suspensões ficam com 36, 38 e 39 vol.% de concentração de sólidos, respetivamente.....	40
Figura 25- (a) Suspensão sem adição de CMC onde é visível o comportamento dilatante e (b) Suspensão com CMC.....	41
Figura 26- Módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') vs tensão de corte das pastas de Matriz A contendo diferentes concentrações de sólidos, após adição de CMC e PEI (36, 38 e 39 vol.%)......	42
Figura 27- Exemplo de uma amostra fissurada. (a) Amostra vista topo e (b) vista da secção de corte.	44
Figura 28- Amostra após a impressão (lado esquerdo) e amostra após a sinterização (lado direito).	46
Figura 29- Secção de corte do desenho da peça com o infill utilizado. Adaptado de [43] .	48
Figura 30- Amostra antes de ser retificada (lado esquerdo), amostra depois de ser retificada (lado direito)	48
Figura 31- Resultados da densificação e resistência à flexão das amostras impressas por robocasting, obtidas a partir de pastas com diferentes concentrações de sólidos, sinterizadas sem pós-processamento (CIP).	49
Figura 32- Resultados da densificação e resistência à flexão das amostras impressas por robocasting, obtidas a partir de pastas com diferentes concentrações de sólidos, sinterizadas com pós-processamento (CIP).....	49
Figura 33- Superfície de fratura das amostras de todas as composições (36, 38 e 39 vol.%) com e sem CIP, observadas pelo estereomicroscópio.	53
Figura 34- Superfície de fratura das amostras com 39 vol.%, resultantes dos ensaios de flexão. Amostras (a) e (b) foram sinterizadas logo após impressão (sem CIP) enquanto que a amostra (c) sofreu pós-processamento depois da impressão. As origens das fraturas estão identificadas por círculos vermelhos, onde (a) fissuras causadas pela secagem e (b) defeito da extrusão de filamento na impressão.....	54

Figura 35- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) das amostras sinterizadas. (a) amostra 38 vol.% sem CIP e (b) amostra 38 vol.% com CIP.(b)..... 56

Figura 36- Imagens SEM das amostras sinterizadas (36, 38 e 39 vol.% com e sem CIP) atacadas com plasma de CF₄. Ampliação de 8k, com escala de 4 μm..... 57

Índice de tabelas

Tabela 1-As 7 categorias de MA, as suas tecnologias e o material precursor utilizado.....	7
Tabela 2- Matérias-primas, dispersantes e aditivos utilizados.	21
Tabela 3- Concentração de sólidos das suspensões iniciais de matriz A, quantidades de aditivos adicionados e concentração de sólidos das pastas finais.	25
Tabela 4- Parâmetros de impressão	27
Tabela 5-Retração linear, densidades e densidades relativas das amostras, com e sem isostática. *CIP-Cold Isostatic Pressure (Prensagem isostática a frio).	45
Tabela 6-Microdureza de Vickers das amostras de matriz A obtidas a partir de pastas com diferentes concentrações de sólidos, com e sem pós-processamento (prensagem isostática a frio-CIP).	47
Tabela 7- Caraterísticas dos cerâmicos à base de Si ₃ N ₄ utilizando diferentes processos de MA.....	51

Lista de abreviaturas

MA	Manufatura Aditiva
SLA	Stereolithography (Estereolitografia)
DLP	Digital Light Processing (Processamento Digital de Luz)
SLS	Selective Laser Sintering (Sinterização Seletiva a Laser)
SLM	Selective Laser Melting (Fusão Seletiva a Laser)
FFF/FDM	Fused Filament Fabrication/ Fused Deposition Modeling (Fabrico por Fusão de Filamento)
HIP	Hot isostatic pressing (Prensagem isostática a quente)
LENS	Laser Engineered Net Shaping (Conformação próxima ao formato final via laser)
LOM	Laminated Object Manufacturing (Manufatura por laminação de objetos)
STL	Standard Tessellation Language (Linguagem Padrão de Tesselação)
CAD	Computer Aided Design
PAA	Polyacrylic acid (Ácido Poliacrilato)
PVA	Polyvinyl alcohol (Álcool Polivinílico)
PEI	Polyethylenimine (Polietilenimina)
CMC	Carboximetilcelulose
CIP	Cold Isostatic Pressure (Prensagem isostática a frio)
SEM	Scanning Electronic Microscopy (Microscopia Eletrónica de Varrimento)
DRX	Difração de Raios X
LVR	Linear Viscoelastic Region (Região de viscoelasticidade linear)
HP	Hot pressing (Prensagem a quente)

Motivação

Este trabalho resulta de uma cooperação entre a Universidade de Aveiro (DEMaC) e a empresa PALBIT, S.A., e insere-se no projeto “3DCompCer” (POCI-01-0247-FEDER-047060). O objetivo maioritário deste projeto é o desenvolvimento de ferramentas de maquinagem complexas através de técnicas inovadoras de manufatura aditiva (MA), nomeadamente ferramentas de maquinagem com sistemas de refrigeração interna. A Figura 1, apresenta um exemplo deste tipo de ferramentas. Estes sistemas de refrigeração poderão assim alargar o campo de aplicação das ferramentas de base cerâmica em condições mais exigentes de maquinagem e com tempos de vida útil superiores. O aperfeiçoamento da geometria das ferramentas, através da incorporação de canais internos de refrigeração, possibilita a redução significativa do peso das ferramentas e, ao mesmo tempo faz com que haja uma diminuição do consumo de matérias-primas. O desenvolvimento de materiais de base cerâmica para aplicação em ferramentas de maquinagem através do processamento por manufatura aditiva pode trazer benefícios ao nível de desempenho das ferramentas, redução de material e velocidade do fabrico.

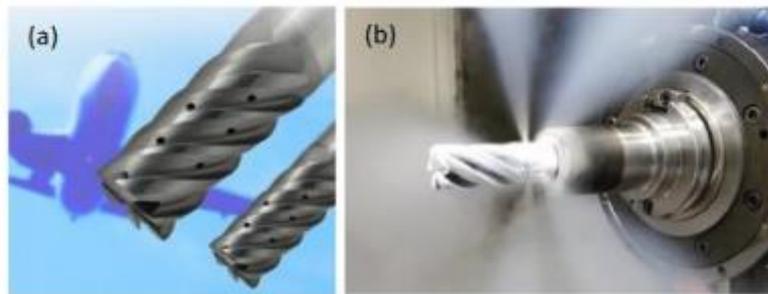


Figura 1- Exemplos de ferramentas de maquinagem com canais de refrigeração interna.

O nitreto de silício é um material com elevado potencial para este tipo de aplicação devido às suas excelentes propriedades, tais como resistência mecânica, resistência ao choque térmico, dureza e resistência ao desgaste.

Atualmente existem vários processos de manufatura aditiva para a produção de peças cerâmicas e o que distingue cada uma é a forma como cada camada é construída e o modo como se ligam as camadas entre si. Alguns exemplos destes processos são a fotopolimerização em cuba, onde se inserem as tecnologias de SLA (*Stereolithography*: Estereolitografia) e DLP (*Digital Light Processing*: Processamento Digital de Luz), a fusão em leito de pó, onde estão incluídas as técnicas SLS (*Selective Laser Sintering*: Sinterização Selectiva a Laser) e SLM (*Selective Laser Melting*: Fusão Seletiva a Laser), e extrusão de

material, que inclui as tecnologias de FFF (*Fused Filament Fabrication*: Fabrico por fusão de filamento) e *robocasting*. No caso particular de manufatura aditiva de materiais cerâmicos à base de nitreto de silício, existem ainda poucos estudos na literatura. A tecnologia selecionada como foco deste trabalho é o *robocasting*, também pouco explorada para este material cerâmico em particular, possivelmente devido a dificuldades na obtenção de *feedstock* (pastas) com propriedades adequadas para extrusão. O *robocasting* consiste numa deposição robótica controlada por computador, de uma pasta muito concentrada normalmente de base aquosa. Esta técnica traz vantagens face ao processamento convencional, como a rápida resposta de fabricação de um protótipo, menos desperdício de material e geometrias mais complexas. O facto de utilizar baixas quantidades de ligantes e concentrações de sólidos elevadas quando comparada com outras tecnologias de manufatura aditiva aplicadas em materiais cerâmicos (como por exemplo SLA, DLP ou FFF), evita ou reduz a formação de fissuras e defeitos indesejados, bem como retrações elevadas durante a sinterização, sendo possível, atingir melhores densidades e consequentemente melhores propriedades mecânicas, essenciais para as aplicações requeridas à base de nitreto de silício.

Neste sentido, o trabalho da presente dissertação teve como objetivo principal o desenvolvimento de peças densas, à base de nitreto de silício por uma técnica de manufatura aditiva que tem como princípio base a extrusão de pastas/tintas, o *robocasting*. Para tal, este trabalho focou-se inicialmente no desenvolvimento de pastas com propriedades reológicas adequadas a este método de impressão (com base no princípio de extrusão), com concentrações de sólidos tão elevadas quanto possível. Foram preparadas pastas com diferentes concentrações de sólidos para avaliar a sua influência na qualidade de impressão e nas propriedades das peças finais. No sentido de maximizar a densificação e consequentemente as propriedades mecânicas, foi testado o uso de prensagem isostática a frio como pós-processamento após a impressão e secagem das peças. Todas as propriedades foram avaliadas numa geometria simples obtida com parâmetros de impressão fixos.

1. Estado da arte

1.1 Nitreto de silício

Durante os últimos 60 anos, o nitreto de silício (Si_3N_4) tem evoluído como material devido a um grande investimento da parte da comunidade científica à custa das suas incríveis propriedades tais como resistência mecânica, resistência ao choque térmico, grande estabilidade a temperaturas elevadas, dureza e resistência ao desgaste. Devido a estas propriedades, existem inúmeras aplicações para este material, como plataformas (*scaffolds*) para aplicações biomédicas, como material estrutural na produção de peças de motores, turbinas e rolamentos, revestimentos de proteção e permutadores de calor [1].

Os cerâmicos à base de Si_3N_4 são materiais policristalinos, que consistem em grãos de nitreto de silício (monocristalinos) incorporados numa matriz amorfa ou numa matriz de fase vítrea parcialmente cristalizada. As propriedades deste material referidas anteriormente não são só definidas pelas propriedades intrínsecas dos monocristais de Si_3N_4 , mas dependem fortemente do tamanho e morfologia dos grãos, bem como da fração volúmica e composição química da fase vítrea nas fronteiras de grão do nitreto de silício. Isto significa que as propriedades do Si_3N_4 podem ser melhoradas significativamente ao adaptar a microestrutura [2].

O nitreto de silício possui duas fases cristalinas estáveis, conhecidas como α e β , ambas com estrutura cristalina hexagonal, mas com diferentes sequências de empilhamento: ABCD no α - Si_3N_4 e ABAB no β - Si_3N_4 . O α - Si_3N_4 tem simetria monoclinica e o β - Si_3N_4 tem simetria hexagonal. Quanto maior a sequência de empilhamento maior a dureza na fase α . No entanto, a fase α é quimicamente instável quando comparada com a fase β . A altas temperaturas quando uma fase líquida está presente, a fase α transforma-se na fase β devido a um processo de solução-precipitação durante o qual os grãos α dissolvem-se na fase líquida e precipitam os grãos β . Isto é conhecido como a transformação de fase α - β e a transformação inversa nunca foi observada. Portanto, o β - Si_3N_4 é a forma mais usada nos cerâmicos à base de Si_3N_4 [2, 3].

Devido aos baixos coeficientes de interdifusão que o Si_3N_4 exhibe e às ligações covalentes entre Si-N, o nitreto de silício apresenta dificuldade em densificar por sinterização em fase sólida. Desta forma é necessário promover a sinterização com a formação de uma fase líquida para aumentar o transporte de massa e conseqüentemente,

reduzir a porosidade do material. Para isto, são normalmente introduzidos aditivos de sinterização, formadores e modificadores de vidros, tais como o MgO, Al₂O₃, Y₂O₃, entre outros, que permitem obter fases intergranulares com temperatura de fusão mais baixas que a da decomposição do Si₃N₄. Deste modo o pó de Si₃N₄, usualmente na forma cristalográfica α -Si₃N₄, dissolve-se na fase líquida, através da qual se faz o transporte de massa, para precipitar novamente, geralmente na forma mais estável β -Si₃N₄ ou na forma de oxinitretos de Si ou oxinitretos mistos de Al e Si, também denominados de SiAlON [4].

1.1.1 Conformação de peças de nitreto de silício por métodos convencionais

A fabricação de materiais à base de nitreto de silício usando técnicas de processamento que resultam numa geometria próxima da requerida (*near net shape*) é particularmente desejada para aplicações de engenharia que envolvam altas temperaturas e elevada solitação mecânica, mas também é relevante para outras aplicações, como as ortopédicas. Como o Si₃N₄ tem uma elevada dureza, usar outras técnicas de processamento que necessitem de subsequente maquinagem do material denso de modo a atingir a forma complexa desejada pode ter elevados custos. Devido ao elevado ponto de fusão e ausência de ductilidade, o processamento de cerâmicos avançados, como o nitreto de silício, pode ser difícil, resultando frequentemente na formação de fissuras e defeitos. Além disso, devido à elevada dureza, ao maquinar os corpos cerâmicos, podem originar-se defeitos e microfissuras superficiais [5].

A produção de cerâmicos avançados é normalmente feita através do processamento de um pó seco ou de pastas como se pode observar na Figura 2. Para a obtenção de peças cerâmicas com elevadas densidades e ótimas propriedades mecânicas, deve-se partir de pós com granulometrias de pequenas dimensões e submetê-los a um processo de sinterização mais adequado para no final ser possível obter as propriedades requeridas para uma determinada aplicação [5].

Os pós cerâmicos geralmente são misturados com ligantes e outros aditivos, como defloculantes e plasticizantes, para formar uma mistura de pós secos de modo a que seja possível criar formas através de métodos convencionais como a prensagem a seco (uniaxial e isostática). Outra alternativa ao método anterior é a dispersão do pó num meio líquido (aquoso ou orgânico), de modo a formar uma suspensão cerâmica coloidal para o uso em

técnicas como o enchimento por barbotina (slip casting) e conformação em fita (tape casting) [6–9].

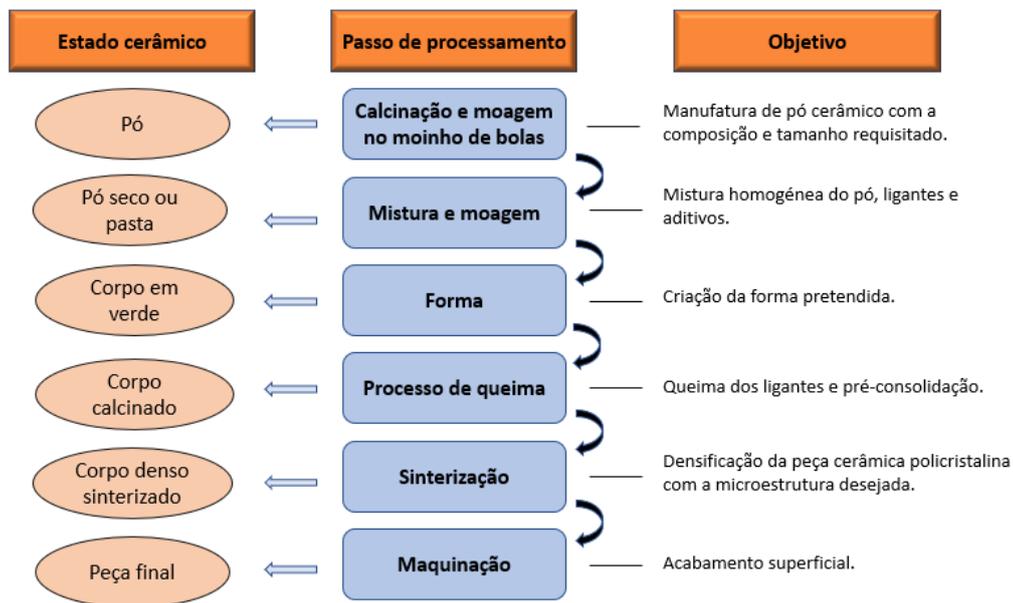


Figura 2- Esquema do processamento cerâmico desde o pó inicial à peça final. Adaptado de [5]

Alguns métodos convencionais como a prensagem a seco ou tecnologias de base coloidal, como por exemplo slip casting ou gel casting têm sido usados para fabricar cerâmicos à base de nitreto de silício com formas simples e complexas [6, 7]. Apesar destas tecnologias conseguirem produzir peças com elevada densidade e, com boas propriedades a sua aplicabilidade a larga escala é limitada. Técnicas como a prensagem a seco, onde um êmbolo compacta uma certa quantidade de material num molde, produzem tipicamente formas axissimétricas como cilindros, anéis e pratos que requerem um pós-processamento para alcançar a forma final, sendo este um processo caro e trabalhoso [10]. As técnicas de base coloidal podem trazer algumas vantagens comparativamente à prensagem a seco, uma vez que são capazes de formar peças com geometrias complexas devido à flexibilidade dos moldes que são usados. Desde que o molde tenha pelo menos uma superfície em que a água possa ser retirada e o molde possa ser removido sem danificar a peça, é possível fabricar peças com formas complexas. Este método permite obter peças sinterizadas de cerâmicos de Si_3N_4 com densidades relativas superiores a 96% sem o uso de pressão [6, 11]. Para densidades superiores é necessário a utilização de métodos de sinterização com pressão, como por exemplo *Hot Isostatic Pressure* (HIP) [9, 12]. Mas também apresentam algumas

desvantagens como a complexidade dos moldes, segregações de partículas, limitações nas geometrias, entre outras.

1.2 Manufatura aditiva

A manufatura aditiva (MA) é uma forma de fabrico que está a evoluir rapidamente e está cada vez mais presente na vida das pessoas. Na literatura aparecem frequentemente outras designações como *three-dimensional (3D) printing*, *rapid prototyping (RP)*, *layered manufacturing (LM)*, and *solid freeform fabrication (SFF)* e para uniformizar estes termos surgiu a norma ISO 17296 [13]. Segundo esta norma, manufatura aditiva é o termo geral usado para as tecnologias que, a partir de modelos tridimensionais, criam objetos físicos pela adição sucessiva de material camada a camada, em oposição às técnicas de fabrico subtrativo e formativo [13]. Nos dias de hoje, pode dividir-se a MA em 7 categorias, tendo em conta o tipo de tecnologia, matéria-prima utilizada, fonte de energia, entre outros. Na Figura 3 é possível observar todas as categorias existentes da MA, bem como as suas tecnologias e na Tabela 1 apresentam-se os tipos de material precursor utilizado para cada categoria de MA e as diversas técnicas.

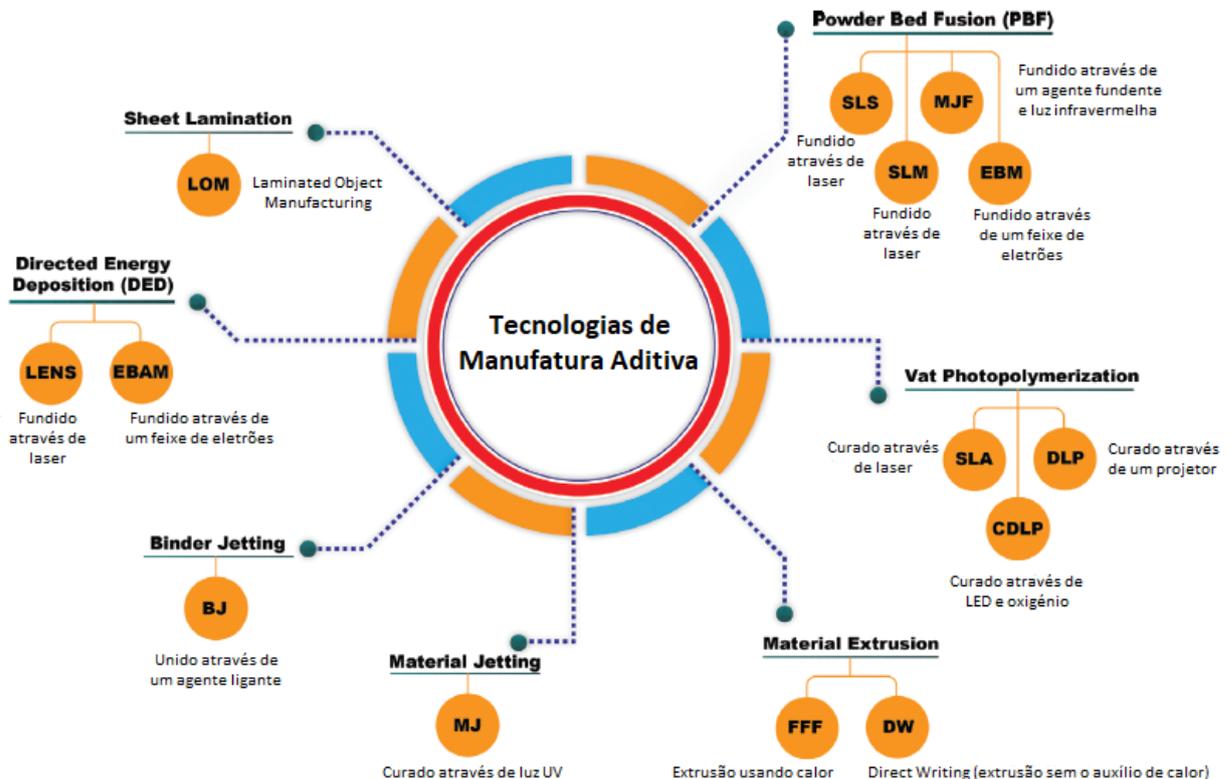


Figura 3- Classificação das tecnologias de manufatura aditiva. Adaptado de [18].

Tabela 1-As 7 categorias de MA, as suas tecnologias e o material precursor utilizado.

Categoria de MA	Técnica	Forma de Material precursor
Photopolymerization	Stereolithography (SLA) Digital Light Processing (DLP)	Líquido Suspensão
Binder jetting	3D Printing MultiJet printing Binder Jetting Printing	Pós
Material Extrusion	Fused Filament Fabrication (FFF)/Fused Deposition Modeling (FDM) Robocasting/ Direct Write Assembling	Filamento Suspensão Pasta
Powder Bed Fusion	Selective Laser Sintering (SLS) Selective Laser Melting (SLM)	Pós
Material Jetting	Polyjet Inkjet printing	Líquido Suspensão
Direct Energy Deposition	Laser Engineered Net Shaping (LENS)	Pós
Sheet Lamination (SL)	SL/Laminated Object Manufacturing (LOM)	Folhas Sólidas

Em todas as técnicas de MA, um modelo 3D é criado a partir de programas de modelação 3D (CAD), depois esta informação é convertida num ficheiro STL (*standard tessellation language*) de modo a que o processo possa ser executado pela máquina de MA. A fabricação da peça 3D começa na base e continua camada a camada até que o processo termine.

Existem várias tecnologias de MA no mercado e o que distingue cada uma é a forma como cada camada é construída e no modo como se ligam as camadas entre si. Estes dois

parâmetros são importantes, pois vão determinar a precisão do acabamento do produto final, as suas propriedades mecânicas, bem como o custo total da máquina e do processo [14].

Em comparação com os métodos convencionais de processamento, a principal vantagem da MA é a sua capacidade de criar designs complexos com grande precisão sem que seja necessária a utilização de moldes. Comparativamente, as técnicas de manufatura aditiva permitem um excelente controlo da forma e estrutura interna das peças cerâmicas em verde surgindo assim como uma potencial alternativa para o fabrico de cerâmicos de alto desempenho [5, 15]. Contudo, nem todas as técnicas de MA são adequadas para a fabricação de estruturas cerâmicas. A produção de peças cerâmicas de grandes dimensões ainda é muito complicada, uma vez que, a maioria dos processos de MA produzem peças em verde, peças que requerem um pós-processamento como a remoção dos ligantes e a sinterização. O aparecimento de fissuras e a deformação das peças cerâmicas de grandes dimensões durante o pós-processamento ainda é motivo de grande preocupação pelo que se pode dizer que a aplicação da manufatura aditiva é mais útil para peças com reduzidas dimensões ou peças porosas por natureza [16].

Ao contrário do que acontece com os polímeros e metais, a MA ainda não atingiu o mesmo nível de evolução na área dos materiais cerâmicos [17]. O processamento destes materiais utilizando este método ainda apresenta grandes limitações a nível de tecnologia devido a vários fatores, tais como: (i) aos elevados pontos de fusão destes materiais que no caso de SLS ou SLM é bastante relevante, (ii) à necessidade de realização de tratamentos térmicos posteriores para se obterem as propriedades estruturais desejadas, como por exemplo, a sinterização, (iii) à natureza frágil dos materiais cerâmicos e devido ao facto de terem baixa ductilidade quando comparados com metais ou polímeros.

As técnicas de MA mais exploradas para o fabrico de estruturas cerâmicas 3D fazem parte das categorias (1) fotopolimerização em cuba (SLA, DLP), (2) fusão em cama de pó (sinterização assistida por laser, SLS e SLM) e (3) extrusão de material (*robocasting* ou *direct-ink writing*, *fused filament fabrication*, FFF). Seguidamente é feita uma breve descrição do princípio de funcionamento de cada das categorias e as respetivas tecnologias.

1.2.1. Fotopolimerização em cuba

Na fotopolimerização em cuba, é utilizada uma cuba (tanque) com fundo transparente que contém resina fotopolimérica líquida e a peça é impressa camada a camada usando vários tipos de fontes de luz. Para formar a primeira camada, a plataforma desloca-se para o fundo da cuba, formando uma camada de resina entre a plataforma e o fundo da cuba. À medida que o processo avança, só são formadas camadas se a plataforma se mover para cima (ou para baixo). Forma-se uma camada, a plataforma move-se pelo eixo Z fazendo revelar a peça impressa. Na Figura 4 é possível observar o processo descrito anteriormente.

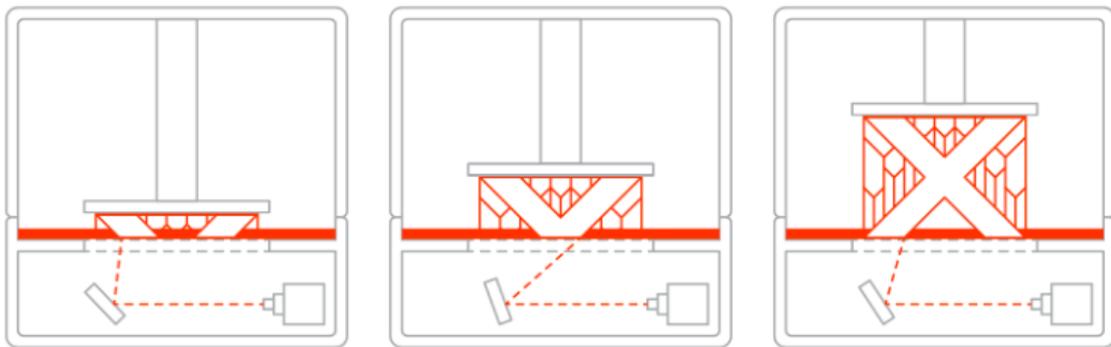


Figura 4-Processo de fotopolimerização em cuba. Fonte AII3DP (2019) [80]

Apesar desta técnica apresentar algumas vantagens como um acabamento superficial com boa qualidade e uma elevada precisão das dimensões, a fotopolimerização traz dificuldades no controlo das contaminações entre cubas [18]. Quando se trata do nitreto de silício, este método não é o ideal, uma vez que este material tem um índice de refração elevado, criando dificuldades da penetração da luz através da suspensão, resultando numa baixa profundidade da cura [19]. SLA e DLP são as principais técnicas de fotopolimerização em cuba. No SLA a cura é efetuada usando um laser e baseia-se na cura de uma resina fotossensível em camadas para formar objetos 3D. O DLP usa uma diferente fonte de luz. Em vez de lasers as impressoras DLP têm projetores, que funcionam através do uso de espelhos para controlar a luz projetada. Neste caso as secções de corte de cada camada são projetadas por completo, curando toda a camada ao mesmo tempo.

Nestas técnicas, o teor de orgânicos é normalmente elevado, o que exige um processo de queima mais longo para evitar fissuras e elevados níveis de porosidade, resultando numa maior retração da estrutura final [20].

Foram efetuados alguns estudos neste campo para contrariar estas dificuldades. Xiangquan Wu et al. [21] desenvolveram pastas de nitreto de silício com um índice de refração elevado (baixo contraste entre o índice de refração da pasta e das partículas de nitreto de silício), para melhorar a profundidade de cura e a precisão da cura, enquanto ao mesmo tempo se assegura uma reduzida viscosidade e as propriedades de sedimentação da pasta são mantidas. Outro exemplo de avanços efetuados nesta área é o exemplo do trabalho efetuados por Eric Schwarzer-Fischer et al. onde se conseguiu obter peças densas (> 98 %) com uma microestrutura homogénea, a partir de suspensões com aproximadamente, 40 vol.% de concentração de sólidos [20].

1.2.2. Fusão em leito de pó

A fusão em leito de pó é uma categoria de MA onde se inserem tecnologias que usam uma fonte de calor para consolidar um pó para formar peças 3D. A fonte de calor é aplicada às partículas de pó contidas na cama de construção que vai gradualmente para baixo à medida que cada camada é finalizada, para depois uma nova camada de pó ser espalhada pela área de construção. Na Figura 5 observa-se o processo de fusão em leito de pó.

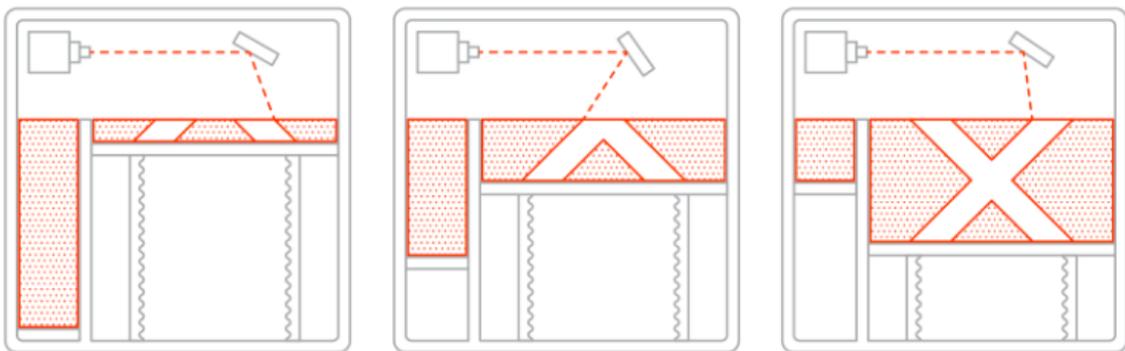


Figura 5-Processo da fusão em leito de pó. Fonte AII3DP (2019) [80].

A vantagem desta categoria é o facto de haver a possibilidade de fabricar peças cerâmicas sem que seja necessário um processo de sinterização posterior. O tempo de processamento é superior a outros processos de MA, devido aos ciclos envolvidos de aquecimento e arrefecimento e para evitar oxidação, a fusão em leito de pó encontra-se numa câmara com gás inerte ou vácuo [14]. A SLS e a SLM são as principais tecnologias de fusão em leito de pó.

Existem várias dificuldades para este tipo de tecnologias durante o processo, mais precisamente na sinterização de cerâmicos refratários. A SLS e a SLM de cerâmicos é extremamente desafiador devido à fraca sinterabilidade dos refratários causada pela baixa resistência ao choque térmico e devido a uma insuficiente condutividade dos fotões que bloqueia a absorção da energia do feixe laser. Para isso foi criada uma nova forma para fabricar peças à base de Si_3N_4 por SLS/SLM onde num primeiro passo acontece a sinterização seletiva a laser, que proporciona a forma desejada, e depois há a nitridação das pré-formas de sílica formando componentes de Si_3N_4 . Assim é possível sinterizar peças com densificação por volta dos 80% sem que haja decomposição de Si_3N_4 [22].

1.2.3. Extrusão de material

A extrusão de material é uma das 7 categorias de MA e o princípio fundamental é a extrusão de uma pasta através de uma ponta de impressão e é usada para construir modelos 3D camada a camada. Na Figura 6 é possível observar um esquema ilustrativo deste processo.

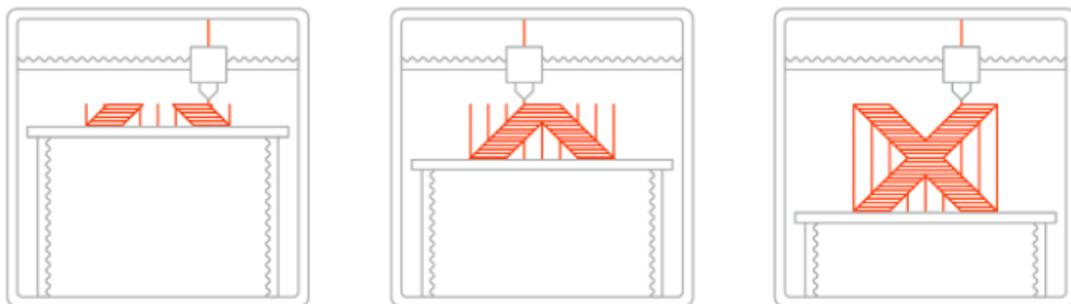


Figura 6-Processo da extrusão de material. Fonte AII3DP (2019) [80].

Dependendo da temperatura necessária ou adequada para a extrusão, esta pode ser classificada em dois sub-grupos: *fused filament fabrication* (FFF) para a extrusão de polímeros termoplásticos fundidos e o *robocasting* para a extrusão sem fusão do material. A FFF usa filamentos de polímeros termoplásticos que fundem para serem extrudidos através de uma ponta de impressão camada a camada para um substrato [18]. Ao adicionar pó cerâmico com elevado conteúdo de sólidos (>45 vol %) obtêm-se filamentos de base polimérica carregados com partículas cerâmicas e, é possível imprimir objetos que podem ser calcinados e sinterizados de modo a formar peças cerâmicas densas [23].

O *robocasting* será abordado de seguida com mais detalhe, por ser a tecnologia selecionada para a presente dissertação.

1.3. Robocasting

O *robocasting*, também conhecido como *direct-write assembly*, é uma técnica de MA versátil. Foi desenvolvida nos Estados Unidos da América em 1996, mais precisamente nos *Sandia National Laboratories*, Albuquerque, Novo México [24]. Consiste numa deposição robótica controlada por computador, de uma suspensão coloidal muito concentrada, normalmente de base aquosa, denominada por pasta ou tinta (*ink*).

Os desenhos das peças são criados através de um programa CAD (*Computer Aided Design*). Estes desenhos são divididos em camadas e a pasta, referida como “*ink*”, é então extrudada através de uma ponta de impressão de pequenas dimensões (normalmente entre 100 μm e 1000 μm), desenhando a forma de cada camada do modelo CAD. A Figura 7 mostra uma representação esquemática do equipamento do processo de *robocasting* [25, 26].

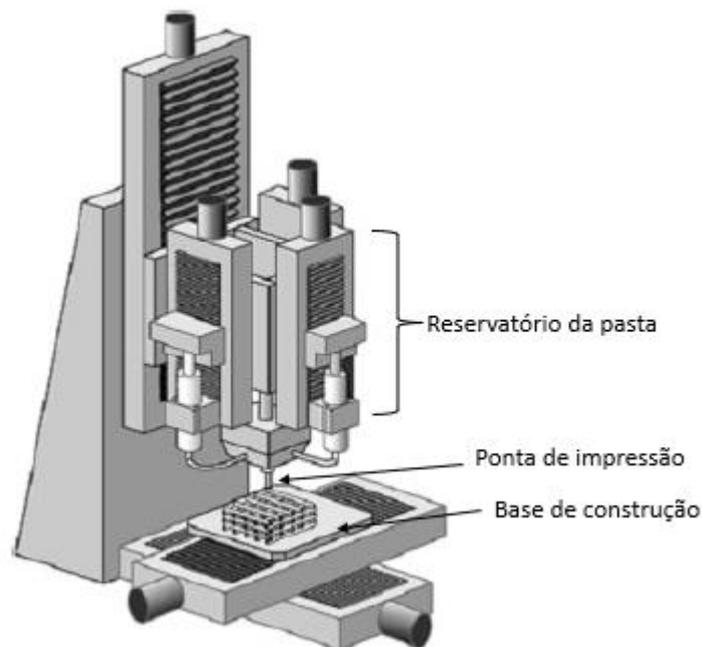


Figura 7-Esquema do equipamento de robocasting [25].

O *robocasting* cerâmico não é um processo de MA capaz de produzir peças num único passo, ou seja, o corpo em verde resultante da impressão, precisa de ser submetido a um processo de queima (calcinação) para retirar os aditivos orgânicos da sua composição e

posteriormente, de um processo de sinterização para densificar as estruturas. Normalmente é possível alcançar estruturas com densidade relativa acima de 90 % após sinterização [27], em sistemas com elevado controlo das variáveis, como os parâmetros de impressão ou a reologia da pasta. Esta técnica de MA também é muito utilizada para materiais porosos e muito importante para a área de engenharia de tecidos, uma vez que é possível criar peças em biomateriais com porosidade controlada [28].

Com a utilização desta técnica dispensa-se a utilização de moldes dado que um dos requisitos da pasta é a capacidade de suportar o próprio peso durante todo o processo. O *robocasting* traz inúmeras vantagens para esta área de, como a utilização de pastas em meio aquoso com pouco conteúdo orgânico, a possibilidade de criar formas personalizadas com morfologias internas pré-definidas, a possibilidade de combinar diferentes materiais e a eventualidade da inexistência de maquinagem posterior. Mas a vantagem mais óbvia quando esta técnica é comparada com as outras tecnologias de MA, é o facto de usar menores quantidades de materiais orgânicos, evitando assim fissuras e defeitos indesejados, bem como retrações elevadas durante a sinterização [27]. O maior obstáculo desta técnica de MA, referente aos materiais cerâmicos, é garantir o uso de uma pasta cerâmica com as características viscoelásticas adequadas, sem que haja perda das características pretendidas para o produto final [29]. Na Figura 8 está presente um esquema que descreve as etapas fundamentais para se conseguir concretizar uma deposição robótica por *robocasting*.

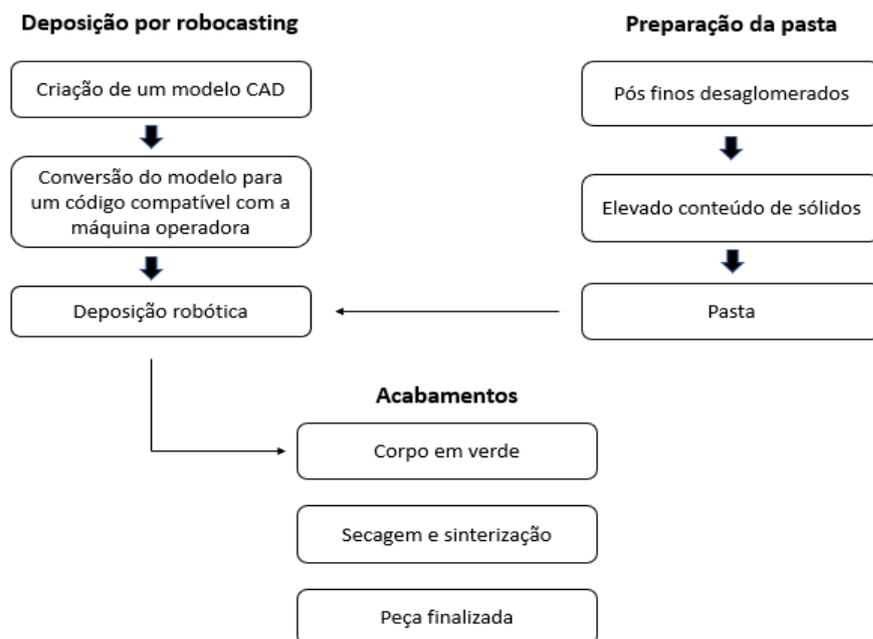


Figura 8-Processo da tecnologia de robocasting. Adaptado de [34].

1.3.1. Características das pastas de base cerâmica

O *robocasting* necessita de um controlo apertado das propriedades viscoelásticas da pasta que está a ser depositada. Esta tem de satisfazer dois critérios importantes: (1) tem de exibir uma resposta viscoelástica bem controlada, ou seja, tem de ter a capacidade de fluir através da ponta de impressão (com diâmetros 100-1000 μm) e logo a seguir manter a forma depois da deposição (velocidade de deposição 1-15mm/s) e (2) tem de conter uma fração volumica de sólidos elevada para minimizar a retração que é induzida pela secagem, ou seja, a rede de partículas tem de ser capaz de resistir a forças compressivas resultantes da tensão capilar [26, 30, 31]. Estas condições são geralmente alcançadas com a utilização de um dispersante e aditivos apropriados.

Para o *robocasting*, as suspensões indicadas são aquelas com baixa viscosidade, ou por outra definição, suspensões desfloculadas com partículas bem dispersas, e existem vários mecanismos de desfloculação para atingir a suspensão com estas características. Alguns destes mecanismos são a alteração do pH, a adição de sais/eletrólitos e a adição de polieletrólitos.

As suspensões cerâmicas são estabilizadas pelos dispersantes que alteram a natureza da superfície e/ou as propriedades de carga de superfície. Esta estabilização depende do tipo de mecanismo utilizado que permite modificar as forças de interação entre partículas por mecanismos eletrostáticos, estéricos e eletrostéricos [32].

Na literatura existem três mecanismos de estabilização sólida numa suspensão: a estabilização eletrostática, que surge a partir da presença de cargas elétricas na superfície das partículas que contraria a atração produzida pelas forças de Van der Waals; estabilização estérica onde a adsorção de polímeros na superfície do material suspenso promove a imobilização das partículas; e a estabilização eletrostérica, uma combinação das estabilizações eletrostática e estérica, onde os polieletrólitos são adsorvidos na superfície das partículas e os iões resultantes da dissociação dos polieletrólitos promovem uma barreira eletrostática adjacente [29].

Para o caso das suspensões altamente concentradas, a estabilização eletrostérica é a mais relevante e é atingida com a adição de polieletrólitos que contêm grupos funcionais ionizáveis, como o grupo amina (-NH₂) ou grupo carboxílico (-COOH). Alguns exemplos

incluem o poliacrilato (PAA), *poly(vinyl alcohol)* (PVA) (álcool polivinílico), e a polietilenimina (PEI).

A transformação de suspensões desfloculadas em pastas, partindo de suspensões coloidais são normalmente obtidas com a adição de aditivos como agentes espessantes e floculantes (polieletrólitos de carga oposta ao espessante). O uso destes mecanismos têm alguns efeitos na reologia da pasta tais como, a mudança drástica de uma suspensão fluida para uma pasta viscoelástica e o aumento da moldabilidade, tensão de cedência, módulo de elasticidade e viscosidade.

As pastas utilizadas normalmente para esta técnica são altamente concentradas em partículas cerâmicas (tipicamente 40-50 vol.% ou 60-80 wt%) num líquido de baixa viscosidade, geralmente água, e uma pequena quantidade de aditivos orgânicos (<2 vol. % ou ≤ 1 wt. %). Durante a consolidação e densificação das partículas cerâmicas, é essencial minimizar a retração total causada pelos diferentes passos deste processo como a secagem, a eliminação de ligantes e a sinterização, de modo a ser possível obter peças cerâmicas densas e sem fissuras. Para alcançar esta retração mínima, as suspensões cerâmicas têm de ser formuladas com uma concentração elevada de sólidos, ou pós finos com reduzida quantidade de aditivos orgânicos na sua composição, exibindo um comportamento reológico apropriado para a impressão.

As suspensões cerâmicas para *robocasting* devem possuir um comportamento pseudoplástico, em que a viscosidade diminui com o aumento da velocidade de corte. Para controlar o comportamento viscoelástico da suspensão, as suspensões são normalmente preparadas usando dispersantes e ligantes (aditivos orgânicos <3.0 vol%) para minimizar a retração que acontece depois da impressão [8]. Os aditivos mais usados para conferir as propriedades reológicas às pastas são a polietilenimina (PEI) que tem o papel de agente gelificante ou floculante transformando uma suspensão fluida numa pasta com um comportamento de gel e o CMC (carboximetilcelulose) que tem o papel de espessante que serve para evitar a segregação das partículas, aumentando a viscosidade.

A etapa de impressão da pasta deve ser apropriada, ou seja, a pasta tem de manter a sua forma depois da deposição, tem de apresentar um comportamento elástico [33]. Se na fase de impressão a pasta for excessivamente fluida, não ocorre uma deposição uniforme e

haverá um maior tempo de solidificação das camadas. Em contrapartida, se a pasta for demasiado viscosa, a sua passagem pela ponta de impressão torna-se muito difícil.

É nesta fase que a otimização dos parâmetros da técnica de *robocasting* desempenha um papel fundamental para permitir não só a capacidade de impressão em si, mas também a obtenção de resultados excelentes das peças impressas. Os parâmetros de impressão que podem ser controlados no *robocasting* de forma a que seja possível a formação e densificação dos materiais são: a espessura/altura da camada, o diâmetro do filamento, a velocidade de impressão, a reologia das pastas, o preenchimento interno, a temperatura e humidade do ambiente em que a impressão está a decorrer, entre outros [8]. Tal como os parâmetros de impressão são fundamentais para a obtenção de bons resultados no *robocasting*, os parâmetros do processamento também desempenham um papel fulcral nesta técnica. Alguns exemplos destes são o tempo de secagem, a temperatura da secagem, o ciclo do processo de remoção de ligantes o ciclo da sinterização, entre outros.

Existe uma grande interação entre os parâmetros de processamento e os de impressão, sendo que, há um impacto significativo nos resultados do *robocasting* se houver uma modificação de qualquer um deles. Por exemplo, o aumento da concentração de sólidos da pasta resulta numa maior rigidez desta o que pode ser benéfico para a manutenção da forma da peça após a impressão, mas iria ter um efeito negativo no processo uma vez que a velocidade de impressão teria de ser reduzida e a pressão da extrusão exercida pelo pistão aumentada, uma vez que a viscosidade da pasta era maior. Uma maior concentração de sólidos também tende a complicar a extrusão, aumentando a possibilidade da obstrução da ponta de impressão, o que pode resultar na necessidade de aumentar o diâmetro do orifício da ponta de impressão para evitar o congestionamento, isto por sua vez afeta os valores da densidade prejudicando as propriedades mecânicas [34].

1.3.2. Aplicações do *robocasting*

O *robocasting* cerâmico tem sido amplamente utilizado na fabricação de uma elevada gama de produtos técnicos e materiais cerâmicos funcionais com morfologias complexas e

microestruturas densas. Até à data, uma grande variedade de estruturas cerâmicas com densidades superiores a 90% foram reportadas [30, 35–38].

A área mais avançada no uso deste tipo de tecnologias de MA é sem dúvida a área dos biomateriais, nomeadamente o fabrico de scaffolds. O aparecimento do *robocasting* tornou possível a construção de dispositivos médicos e suportes porosos para tecidos biológicos, nomeadamente para aplicações ortopédicas, a partir de pós biocerâmicos. Os scaffolds biocerâmicos são considerados como os candidatos mais promissores para a regeneração do tecido ósseo, uma vez que a arquitetura dos poros neste tipo de materiais tem de exibir uma boa interconetividade que permita a vascularização e difusão dos nutrientes de modo a promover o crescimento celular. Atualmente existem diversos estudos sobre este tipo de materiais e a maior parte usa, para a sua fabricação, fosfato de cálcio e hidroxiapatite, com recurso a aditivos como o PEI na preparação das pastas [28, 33, 39, 40].

A construção de filtros também é muito utilizada para este tipo de tecnologia, uma vez que é relativamente fácil criar corpos porosos [5].

A produção de materiais cerâmicos densos também é possível através desta técnica, mas os estudos sobre peças densas existentes na literatura são poucos quando comparados com os estudos que utilizam esta técnica para o fabrico de estruturas porosas. Os estudos existentes referem a possibilidade de atingir densidades superiores a 99% com o uso de uma pequena quantidade de conteúdo orgânico [38, 41].

Para o fabrico de peças densas esta tecnologia ainda tem algumas limitações. A criação de peças densas com propriedades mecânicas iguais ou superiores às produzidas por métodos convencionais e a produção de peças sem relevo superficial ainda são alguns dos desafios a enfrentar com a utilização do *robocasting*.

Um dos maiores desafios desta tecnologia é também conseguir os parâmetros de impressão ideais para cada tipo de pasta, uma vez que, são esses parâmetros que influenciam as propriedades mecânicas finais. Um dos fatores chave para a obtenção de estruturas densas é o facto dos filamentos cilíndricos terem de demonstrar viscoelasticidade, isto é, após a deposição, este mesmo filamento poder ceder ligeiramente ao peso do seguinte sem comprometer a sua forma, e de modo a preencher os espaços vazios, camada a camada [27, 42]. Quando tal não acontece, a porosidade interfilamentar é um dos defeitos mais comuns-quer pela inadequada reologia da pasta, quer pelos ineficientes parâmetros de impressão

(altura de camada, diâmetro da ponta, velocidade de impressão, entre outros). Foi inclusive demonstrado em trabalhos anteriores [43] que menores diâmetros levam a um aumento do empacotamento das camadas impressas, diminuindo a porosidade residual interfilamentar. Na Figura 9 estão apresentados alguns defeitos típicos resultantes de impressão por *robocasting*, tais como, falhas de filamentos resultantes por exemplo da existência de bolhas de ar na pasta (Figura 9 (a)), porosidade interfilamentos (Figura 9 (b)) e má aderência entre camadas resultante da reologia das pastas e/ou parâmetros de impressão dimensionados incorretamente, como a espessura de camada (Figura 9 (c)).

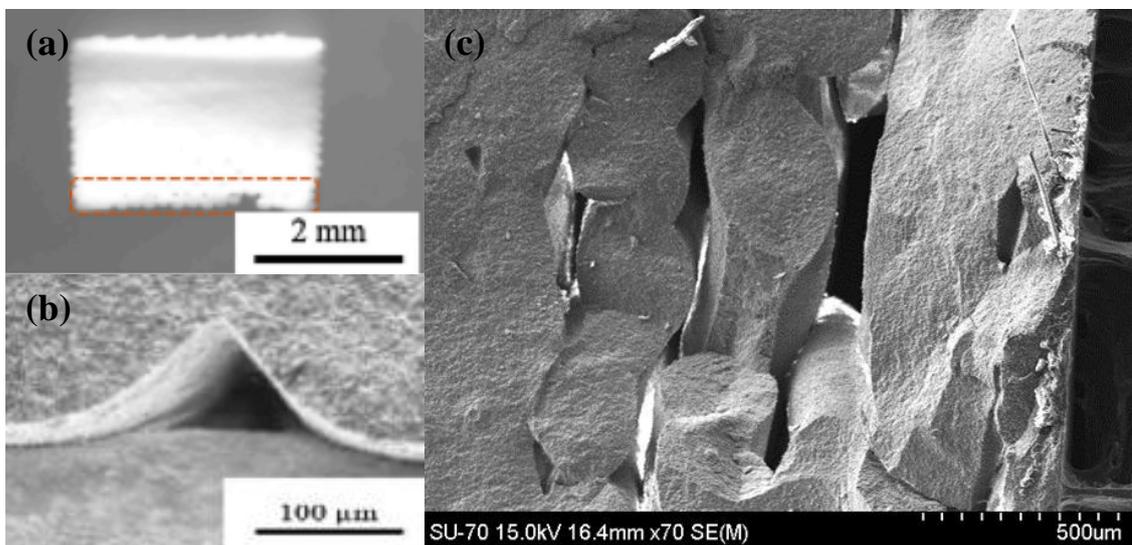


Figura 9- Exemplos de defeitos resultantes do processamento por robocasting de (a) e (b) Alumina- Adaptado de [35]; (c) Nitreto de silício.

1.3.3 Manufatura aditiva de componentes à base de nitreto de silício

Atualmente a indústria ainda não aplica a manufatura aditiva na produção de peças à base de nitreto de silício, mas já começam a surgir na literatura técnico-científica alguns trabalhos sobre este tema.

Os autores Yao Liu et al. [41] desenvolveram uma pasta cerâmica à base de Si_3N_4 com uma viscosidade adequada, elevado conteúdo de sólidos (45 vol %) e uma profundidade de cura de 50 μm , com a adição de um modificador de superfície (KH560, 1 wt%) e um dispersante (Darvan, 1 wt%). Com esta formulação conseguiu reproduzir componentes de Si_3N_4 com formas complexas e completamente densos, através da tecnologia de SLA, com

boas propriedades mecânicas, como uma microdureza de 14,6 GPa e uma densificação de $\approx 99\%$ que são comparáveis às reportadas nos cerâmicos de Si_3N_4 preparados pelos métodos convencionais.

Os autores Wenjing Zou et al. [44] conseguiram fabricar peças cerâmicas densas à base de Si_3N_4 via SLA, através de pastas com elevado conteúdo de sólidos (44 vol%), com bom comportamento de cura, baixa viscosidade e boa estabilidade. Com este estudo verificou-se que com a adição de aditivos, como o dispersante Solsperse 85000, consegue-se atingir propriedades reológicas e estabilidade ótimas. Depois da remoção dos aditivos através da queima e da sinterização, a densidade relativa da peça cerâmica de Si_3N_4 foi de 98,28%.

Os autores Tatevik Minasyan et al. [22] propuseram uma nova forma para fabricar peças com geometrias complexas por SLS onde, num primeiro passo acontece a sinterização seletiva a laser, que proporciona a forma desejada, e depois há a nitridação das pré-formas de sílica formando componentes de Si_3N_4 . Assim é possível sinterizar peças sem que haja decomposição de Si_3N_4 . A dureza Vickers e a resistência à compressão das amostras sinterizadas foi de 12 GPa e 432 MPa, respetivamente.

Santuan Zhao e coautores [38] desenvolveram uma pasta aquosa à base de Si_3N_4 , com a adição de aditivos de sinterização e aditivos orgânicos para o fabrico de componentes para aplicações biomédicas usando a tecnologia de *robocasting*. Para a formulação da pasta à base de Si_3N_4 com 62,55 wt% de conteúdo cerâmico total, foi utilizado Si_3N_4 em pó misturado com aditivos de sinterização (6 wt% de Y_2O_3 e 4 wt% Al_2O_3), 0,75 wt% de TiO_2 , 2,5 wt% de alto e baixo peso molecular do aditivo PEI e 0,9 wt% de celulose (HPMC). Depois do processo de sinterização a 1700 °C/ 2 h e posterior prensagem isostática a quente (HIP), foi reportada uma retração linear de 27.8 % e uma densidade final superior a 99 %. Através de testes mecânicos de flexão a 4 pontos foi possível obter valores de resistência à flexão de 552 ± 68 MPa. Tanto as amostras porosas como as amostras densas estão presentes na Figura 10.

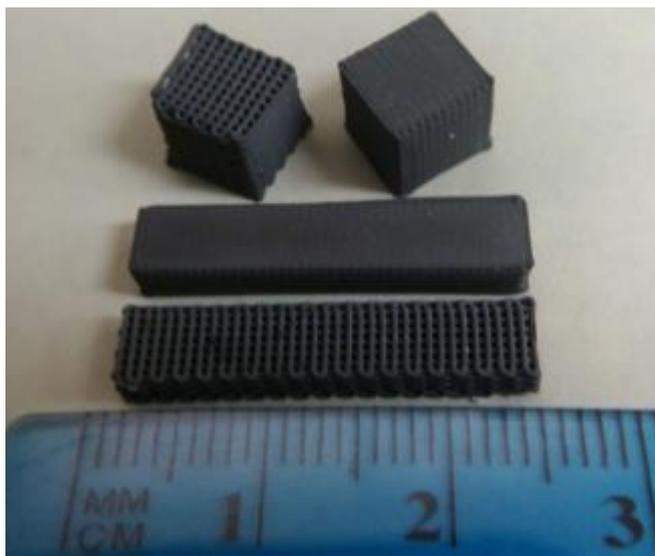


Figura 10- Peças de Si₃N₄ sinterizadas produzidas por robocasting e posterior prensagem isostática a quente [38].

2. Procedimento experimental

2.1 Materiais

A Tabela 2 apresenta um resumo das matérias-primas, dispersantes e aditivos usados na preparação das pastas para *robocasting* ao longo deste trabalho.

Tabela 2- Matérias-primas, dispersantes e aditivos utilizados para a preparação das pastas à base de Si_3N_4 .

<i>Matéria-prima</i>	<i>Fornecedor</i>
<i>Si_3N_4 M11</i>	H.C. Starck
<i>Al_2O_3 MR 70</i>	Martoxid
<i>Y_2O_3 ST-1028/98</i>	H.C. Starck
<i>Dolapix A88</i>	Zschimmer & Schwartz
<i>Dolapix PC33</i>	Zschimmer & Schwartz
<i>Carboxymethyl cellulose (CMC)</i>	Colorobbia
<i>Polietilenimina (PEI)</i>	Sigma-Aldrich

2.2 Preparação de pós

O trabalho experimental iniciou com a preparação e caracterização da matéria-prima, tendo por base trabalhos anteriores [45] relacionados com o processamento de nitreto de silício. Para tal foi utilizada uma composição denominada por Matriz A contendo 89,3 wt.% Si_3N_4 , 3,7 Al_2O_3 wt.% e 7,0 wt.% Y_2O_3 (Tabela 2), que mostrou em trabalhos anteriores dar origem a componentes sinterizados por métodos convencionais com excelentes características, como uma boa densificação e propriedades mecânicas relevantes [46]. Assim, colocou-se as quantidades dos três pós em cubas de nitreto de silício com aproximadamente 65 g de bolas de moagem e 90 mL de isopropanol. A moagem desta mistura foi feita no moinho planetário (Retscg - PM 200) durante 8 h a 200 rpm.

Após a moagem, as cubas foram colocadas numa estufa a 90 ° C durante 12 h. De seguida, o pó seco passou por um peneiro com abertura de malha de 1 mm apenas para remover as bolas e desaglomerar a mistura. Os pós foram, posteriormente calcinados com o intuito de aumentar a dispersabilidade da mistura, numa mufla (Termolab) a 600 ° C mediante os estudos já efetuados neste tipo de pós de modo a facilitar a formulação de suspensões [46–48]. Este tratamento térmico foi feito com base em estudos anteriores [49]

que sugerem que, deste modo, há um aumento dos grupos silanol em detrimento dos grupos amina, alterando os pontos isoelétricos pH mais ácidos, tornando o potencial mais negativo e conseqüentemente, a repulsão entre as partículas é maior- o que possibilita a obtenção de uma suspensão mais homogênea e bem dispersa.

Usando esta composição como matéria-prima, juntamente com a adição dos defloculantes e agentes espessantes, foram posteriormente preparadas as suspensões e pastas utilizadas para a impressão no processo de *robocasting*, que são alvo de estudo nesta tese.

Os pós de Si_3N_4 , Al_2O_3 e Y_2O_3 , bem como a matriz A foram caracterizados quanto à sua distribuição granulométrica, usando o método de dispersão laser (Coulter LS230, UK). A matriz A foi também caracterizada quanto às fases cristalinas presentes por difração de raios X (Panalytical/X'pert pro, Holanda), utilizando a radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1.54060 \text{ \AA}$) e uma largura de passo de $0,02^\circ 2\theta \text{ s}^{-1}$. A difração de raios X (DRX) acontece quando um feixe de raios X incide sobre um determinado material, interagindo assim com os átomos presentes, o que origina o fenômeno da difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (equação 1), para o caso de um material cristalino. Esta equação estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, que são característicos para cada fase cristalina:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Eq. 1})$$

onde n é um número inteiro, relacionado com a ordem de difração; λ é o comprimento de onda do feixe incidente; d é a distância entre planos e θ é o ângulo de difração [50].

2.3 Preparação das suspensões

A preparação das suspensões iniciou-se com a seleção do dispersante mais apropriado, no sentido de obter elevadas concentrações de sólidos e baixas viscosidades. Para tal, foram testados 2 dispersantes: o Dolapix A88 e o Dolapix PC33 (Tabela 2) de modo a comparar a sua eficiência na desaglomeração. Estes dispersantes foram selecionados devido à sua capacidade de dispersão de pós à base de nitreto de silício já referida na literatura [51]. Para estes dois dispersantes serem comparados, foram preparadas sete formulações com 40 % vol de sólidos, sendo que três continham Dolapix PC33 com

concentrações diferentes (0,2 wt.%, 0,4 wt.% e 0,8 wt.%, com base na concentração de sólidos) e quatro continham Dolapix A88 com concentrações diferentes (0,1 wt.%, 0,2 wt.%, 0,3 wt.% e 0,4 wt.%, com base na concentração de sólidos).

Usando o dispersante selecionado e a respetiva quantidade (Dolapix A88, 0,2 wt.%) foram posteriormente preparadas diferentes suspensões contendo uma concentração de sólidos na gama de 40-44 vol.%.

Para a preparação das suspensões, inicialmente misturou-se a água e o dispersante e posteriormente, adicionou-se o pó (Matriz A) com a ajuda de alguns corpos moentes de nitrato de silício (mistura de bolas de 0,49 cm e 1,11 cm de diâmetro). À medida que se adiciona porção a porção de pó, a mistura é homogeneizada na misturadora (*Thinky, Are-250, UK*) (Figura 11 (a)) a 600 rpm. Este incremento gradual é feito de modo a prevenir aglomerados e dando possibilidade às partículas de se acomodarem antes da próxima adição de pó.

Tendo a suspensão já a concentração pretendida, o recipiente foi colocado num moinho de rolos cerca de 12h, de modo a garantir uma suspensão completamente homogénea e dispersa antes de iniciar a preparação de pasta para a impressão por *robocasting* (Figura 11 (b)).

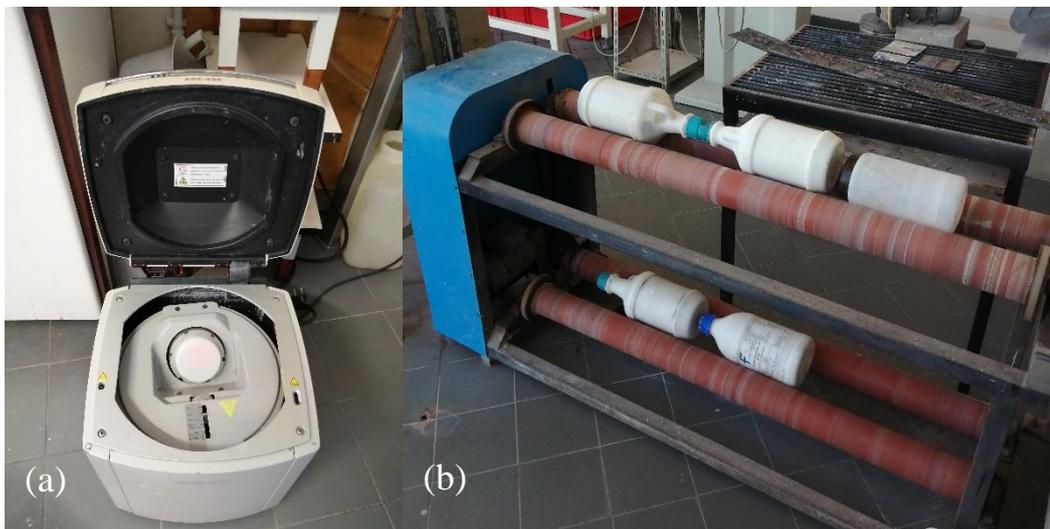


Figura 11-Misturadora Thinky (modelo Are-250) (lado esquerdo) e moinho de rolos (lado direito).

Os procedimentos foram replicados para cada formulação, ou seja, as condições para a realização de cada uma das três concentrações de sólidos, foram mantidas durante todo o processo.

As suspensões foram caracterizadas por testes de viscosidade versus velocidade de corte com um intervalo da velocidade de corte de 0,1 a 300 s⁻¹, usando uma geometria cone/prato 4°/40 mm com um *gap* de 150 µm, utilizando um reómetro (Kinexus Pro+, Netzsch, Selb).

2.4 Preparação da pasta

Para garantir as características necessárias para a deposição robótica foram adicionados aditivos às suspensões preparadas anteriormente, de modo a obter as pastas. Esta seleção dos aditivos foi efetuada com base em trabalhos anteriores efetuados no âmbito do projeto em que se insere este trabalho. Como agente espessante foi usado o CMC 250 (carboximetilcelulose, 0,2 wt.% com base na quantidade de sólidos da suspensão) e como floculante/gelificante foi usado o PEI (*Polyethylenimine*, 0,06 wt.% com base na quantidade de sólidos da suspensão). O CMC foi preparado previamente com uma concentração de 3 wt.% em água destilada ficando em agitação durante 12 h.

O CMC é um derivado da celulose solúvel em água que atua como um ligante, espessante, ou como estabilizador. Este aditivo é amplamente utilizado devido às suas inúmeras aplicações como na área alimentar, na indústria têxtil e como neste caso nas pastas para impressão [52]. O CMC utilizado para a produção das pastas neste procedimento foi o de $M_w \approx 250\,000$ g/mol, seguindo as otimizações de estudos anteriores [29].

O PEI é um aditivo com um comportamento gelificante, floculando suspensões muito desfloculadas, proporcionando assim, um comportamento tipo gel e transformando a suspensão numa pasta. Ao adicionar PEI a uma suspensão, as partículas contidas nela ficam mais atraídas umas pelas outras, aumentando a viscosidade da suspensão e criando assim uma estrutura com um comportamento de gel.

Prepararam-se três pastas com três concentrações de sólidos diferentes, usando as 3 suspensões preparadas anteriormente com 40, 42 e 44 vol.% de sólidos. Numa balança, pesou-se a quantidade necessária de suspensão e adicionou-se gradualmente CMC, seguido

de homogeneizações de 2 min a 650 RPM na misturadora. Repetiu-se este processo até que uma suspensão fluida e não-dilatante, fosse atingida. Posteriormente, de forma também gradual, adicionou-se PEI até obter uma pasta. A mistura foi agitada com o auxílio de uma misturadora (Thinky ARE 250, UK, Figura 11 (a)) até obter uma pasta com propriedades reológicas apropriadas para impressão, ou seja, uma pasta com comportamento viscoelástico capaz de fluir livremente sob pressão através de uma ponta de impressão, mas que depois da deposição tenha a capacidade de manter a forma quando a tensão desaparece.

Com a adição dos aditivos a concentração de sólidos diminui uma vez que a mistura fica mais diluída. Na Tabela 3 apresenta-se as composições das diferentes pastas e a concentração de sólidos após a adição dos aditivos.

Tabela 3- *Concentração de sólidos das suspensões iniciais de matriz A, quantidades de aditivos adicionados e concentração de sólidos das pastas finais.*

Suspensões iniciais (Concentração de sólidos) (vol.%)	Aditivos		Pastas finais (Concentração de sólidos) (vol.%)
	CMC (wt.%)	PEI (wt.%)	
40	0.2	0.06	36
42	0.2	0.06	38
44	0.3	0.06	39

As propriedades reológicas das pastas finais foram caracterizadas utilizando também o reómetro (Kinexus Pro+, Netzsch, Selb) (Figura 12). As pastas foram caracterizadas em modo oscilatório, utilizando um prato ($\varnothing = 20$ mm) com 1,5 mm de *gap* por medições de varrimento de amplitudes (*amplitude sweep*) a 1 Hz de frequência.



Figura 12-Reômetro rotacional Kinexus Pro+.

2.5 Impressão

Para a impressão dos componentes de nitreto de silício por *robocasting* utilizou-se uma impressora da marca Aerotech e modelo MTC150P, como mostra a Figura 13.

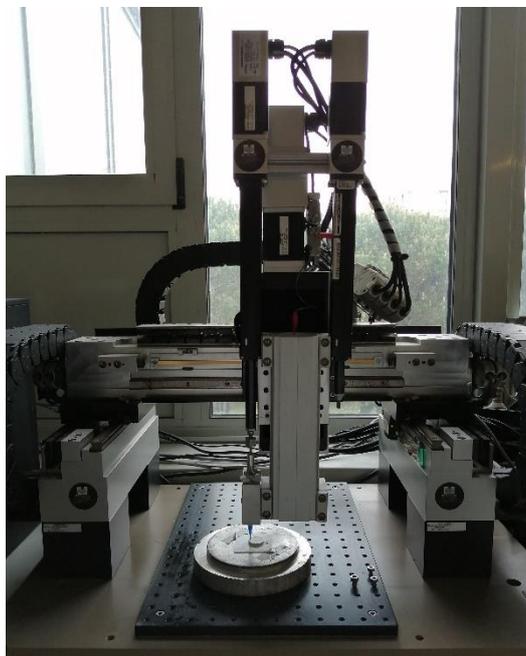


Figura 13-Impressora de robocasting da marca AeroTech.

Este procedimento inicia com o enchimento de uma seringa de 5 mL com a pasta produzida anteriormente. Neste processo é necessário verificar se a seringa não contém bolhas de ar, dado que, se isso acontecer irá causar defeitos de impressão.

Utilizou-se uma ponta de impressão com 410 μm de diâmetro e os parâmetros de impressão encontram-se resumidos na Tabela 4.

Tabela 4- Parâmetros de impressão

<i>Parâmetros de impressão</i>	
<i>Diâmetro da amostra (modelo CAD)</i>	20 mm
<i>Espessura da amostra (modelo CAD)</i>	5 mm
<i>Altura da camada</i>	322 μm
<i>Velocidade de impressão</i>	10 mm/s

Com a verificação de todos os parâmetros de impressão e calibração da altura da ponta de impressão em relação à plataforma, imprimiram-se peças circulares com 20 mm de diâmetro de acordo com o modelo CAD apresentado na Figura 14. A calibração é um processo crucial, uma vez que, se a ponta não estiver bem posicionada em relação à plataforma não será possível realizar a impressão. A ponta tem de estar o mais próximo possível do zero, sem que haja contacto com a base. A extrusão da pasta foi efetuada, num substrato de alumina, à temperatura ambiente, garantindo humidade durante o processo de impressão para reduzir os efeitos indesejados da secagem (aparecimento de fissuras). Na Figura 14 (a) e (b) é possível observar o modelo CAD com o padrão de impressão e uma amostra impressa. O padrão de impressão (*infill*) utilizado foi o apresentado na Figura 14 (b), onde todas as camadas com filamentos são impressas sempre na mesma direção e sobrepostas. Baltazar et al. [27] estudaram a influência do *infill* nas propriedades finais das amostras e verificaram que se obteve o melhor resultado com a impressão mencionada anteriormente. Deste modo, adotou-se a extrusão de filamentos longitudinais em camadas consecutivas para criar as peças por impressão por *robocasting*.

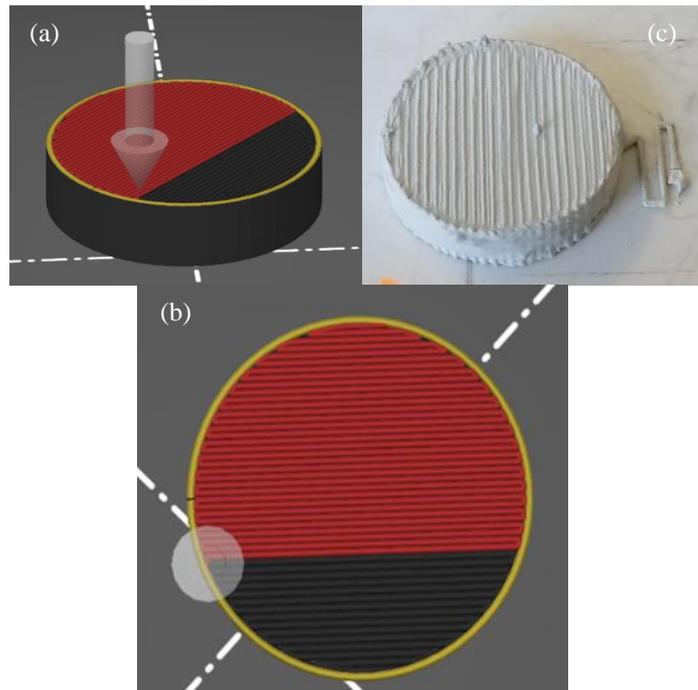


Figura 14-Modelo CAD usado no processo de robocasting ((a) e (b)) e amostra de nitreto de silício após impressão (c).

2.6 Secagem e sinterização

Após a impressão, as amostras foram submetidas a um processo de secagem com umidade controlada, durante 48 h. De seguida, algumas amostras foram submetidas a prensagem isostática a frio (CIP, *Cold Isostatic Pressing*) (Autoclave Engineers, Erie, PA) durante 15 min a 200 MPa de modo a reduzir a porosidade em verde e consequentemente avaliar o seu efeito nas propriedades finais das amostras. Recentemente tem sido demonstrado que este método é um excelente passo complementar à MA, uma vez que, reduz a porosidade em verde e melhora as propriedades mecânicas das peças produzidas [53]. Com isto, é possível afirmar que foram produzidos 6 tipos de amostras, sendo que, 3 delas com concentração inicial de sólidos 40, 42 e 44 vol.% sofreram prensagem isostática a frio e as outras 3 não possuem esse procedimento no seu fabrico.

Posteriormente, as amostras foram submetidas a um processo prévio à sinterização para eliminação dos componentes orgânicos da pasta utilizando-se o seguinte ciclo térmico: 1 °C/min até atingir os 500 °C, mantendo essa temperatura durante 1 h, seguido de um arrefecimento natural.

De seguida, as amostras foram sinterizadas. Para isso, colocaram-se as amostras impressas numa cama de pó, constituída por nitreto de boro e matriz A, dentro de um cadinho (Figura 15).



Figura 15-Cadinho do forno de grafite.

O processo de sinterização das pastilhas foi efetuado num forno de grafite (Figura 16), sob uma atmosfera de nitrogénio, com taxa de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir os $1750\text{ }^{\circ}\text{C}$ com um patamar de 2 h a esta temperatura e arrefecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. As amostras foram medidas antes e depois da sinterização para calcular a sua retração.



Figura 16- Mufla (lado esquerdo) e forno de grafite (lado direito).

2.7 Caracterização de corpos impressos

As amostras impressas e sinterizadas, com e sem pós-processamento (prensagem isostática), foram caracterizadas em termos de desempenho estrutural e mecânico. Calcularam-se as densidades, retrações, dureza de *Vickers* (HV) e realizaram-se ensaios de flexão. Para a caracterização morfológica das amostras recorreu-se a um microscópio eletrónico de varrimento (SEM, Hitachi 4100, Japão) e a um estereomicroscópio (Leica EZ4 HD).

2.7.1 Caracterização física

A densidade das amostras sinterizadas foi calculada de acordo com o método de Arquimedes ($D_{Arquimedes}$) e a densidade relativa foi calculada utilizando a densidade teórica da matriz A ($3,27 \text{ g/cm}^3$), como mostram as equações 2 e 3.

$$D_{Arquimedes} (\text{g/cm}^3) = \frac{M_{seco}}{M_{seco} - M_{húmido}} \times D_{líquido} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde M_{seco} é a massa da amostra seca, $M_{húmido}$ é a massa da amostra submersa em água e $D_{líquido}$ é a densidade do líquido.

$$\text{Densidade relativa (\%)} = \frac{D_c}{D_t} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

onde D_c é a densidade calculada anteriormente pela equação 2 e D_t é a densidade teórica.

A retração linear (RL) das pastilhas foi calculada segundo a equação 4:

$$RL (\%) = \frac{D_{verde} - D_{sinterizado}}{D_{verde}} \times 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

onde D_{verde} é o diâmetro das pastilhas depois do processo de impressão (para o caso das amostras que sofreram CIP o diâmetro considerado é o medido após CIP) e $D_{\text{sinterizado}}$ é o diâmetro das pastilhas depois do processo de sinterização. Foram analisadas cerca de 10 amostras para cada propriedade (retração e densidade) de modo a obter um valor médio e o respetivo desvio padrão.

2.7.2 Caracterização mecânica

Para analisar as propriedades mecânicas das pastilhas foram efetuados ensaios de dureza e flexão.

Para os ensaios de dureza as amostras foram cortadas em secção e posteriormente embutidas em resina (Struers, LaboPress-3) de modo a avaliar a dureza na secção de corte e não apenas na superfície do componente. O polimento iniciou-se com lixas de SiC começando com a P120 e seguindo as seguintes P180-P320-P600-P1000 até à menos abrasiva P2500 (Buehler carbimet). O polimento fino foi finalizado com um pano MD-Plan (Struers, Dinamarca) com uma suspensão coloidal de sílica (syton) numa polidora automática (LaboPress-3, Struers, Dinamarca).

Todos os ensaios de microdureza foram realizados com uma carga aplicada de 2 kgf durante 10 s, num microdurómetro (Wilson VH1102, Buehler). O valor da microdureza Vickers (HV) é dado pelo quociente da carga aplicada (F) pela área de impressão (A) deixada no corpo ensaiado, como expresso na equação 5, onde d^2 é a medida das diagonais formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide (indentação).

$$HV = \frac{F}{A} \approx \frac{1,8544F}{d^2} \quad (\text{Eq. 5})$$

Foram realizadas em média 12 indentações para cada amostra e analisaram-se as imagens de cada uma para obter as dimensões das diagonais feitas pelas indentações.

Os ensaios de flexão foram realizados com amostras retificadas. Para a retificação das pastilhas fez-se uso de uma retificadora (Jones & Shipman) do modelo 540 series (Figura 17), que utiliza uma mó diamantada para desgastar o material por atrito.

As amostras foram coladas num substrato metálico para retificar as amostras. Após uma das faces retificada, descolaram-se as amostras, e foi colado a face oposta, garantindo que ambos os lados estão perfeitamente paralelos.



Figura 17-Retificadora.

A espessura a obter foi de $1,2 \pm 0,2$ mm com um raio de $7,7 \pm 0,2$ mm, de acordo com a Norma ISO 6872 [54]. Os ensaios foram efetuados utilizando o método *piston-on-three-ball* [55] e um equipamento universal de ensaios mecânicos (Shimadzu AG-IS). Foi utilizada uma velocidade de 1 mm/min e uma célula de carga de 5 N de acordo com a norma ISO 6872 (2015) [54]. Esta metodologia foi selecionada porque requer geometrias circulares simples em vez dos provetes retangulares normalmente utilizados nos testes de flexão a 3 pontos ou 4 pontos, difíceis de sinterizar devido às limitações das dimensões do forno de grafite. Esta técnica está ilustrada na Figura 18. Para cada condição foram testadas em média 10 amostras para cálculo do valor médio e desvio padrão.

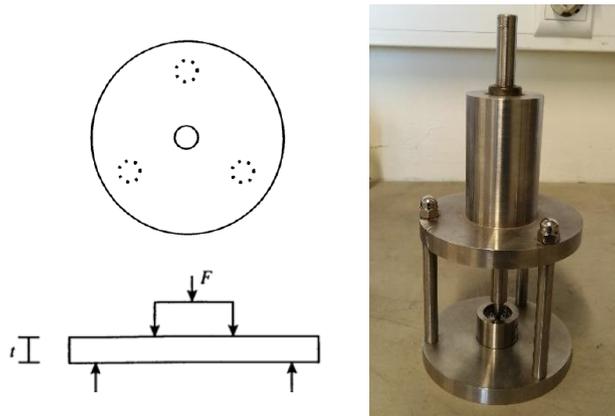


Figura 18-Modelo do ensaio à flexão.

A tensão de rutura σ_f (MPa) foi calculada usando a equação 6:

$$\sigma_f = -\frac{0.2387F(X-Y)}{b^2} \quad (\text{Eq. 6})$$

com

$$X = (1 + \nu)\ln(r_2/r_3)^2 + [(1 - \nu)/2](r_2/r_3)^2 \quad (\text{Eq. 7})$$

e

$$Y = (1 + \nu)[1 + \ln(r_1/r_3)^2] + (1 - \nu)(r_1/r_3)^2 \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde F é a carga de rutura (N), b é a espessura da amostra (mm), r_1 é o raio do círculo de suporte (mm), r_2 é o raio da área de carga (mm), r_3 é o raio da amostra (mm) e ν é a razão de Poisson medida igual a 0,31.

2.7.3 Caracterização microestrutural

Para a caracterização morfológica das amostras, utilizou-se um microscópio eletrónico de varrimento (MEV/SEM, Hitachi, SU70). Com este equipamento foi possível analisar a microestrutura de amostras em superfície de fratura e superfície polida. As amostras fraturadas foram embutidas e polidas do mesmo modo já apresentado para o ensaio de microdureza. No caso da análise da superfície de fratura, as amostras foram colocadas num porta-amostras com fita-cola de carbono, com a fratura para cima, de modo a observar as camadas dessa zona. Foi feita uma deposição de carbono sob uma atmosfera em vácuo

(Emitech K950 X, UK) para tornar a amostra condutora e levou-se ao SEM. De modo a ser possível analisar a microestrutura foi efetuado um ataque químico usando o método CF4 plasma etched (Emitech K1050X) durante 2 min e 30 s. Utilizaram-se diversas ampliações, desde 100x até 2000x para analisar a microestrutura quer na superfície de fratura quer nas superfícies polidas.

As amostras foram ainda observadas por um estereomicroscópio (Leica EZ4 HD) para analisar quaisquer defeitos na área da fratura da amostra. É possível observar o equipamento na Figura 19.



Figura 19-Estereomicroscópio Leica EZ4 HD.

O procedimento experimental apresenta-se exemplificado no fluxograma da Figura 20, onde se resume todo o processo efetuado para a execução do presente trabalho.

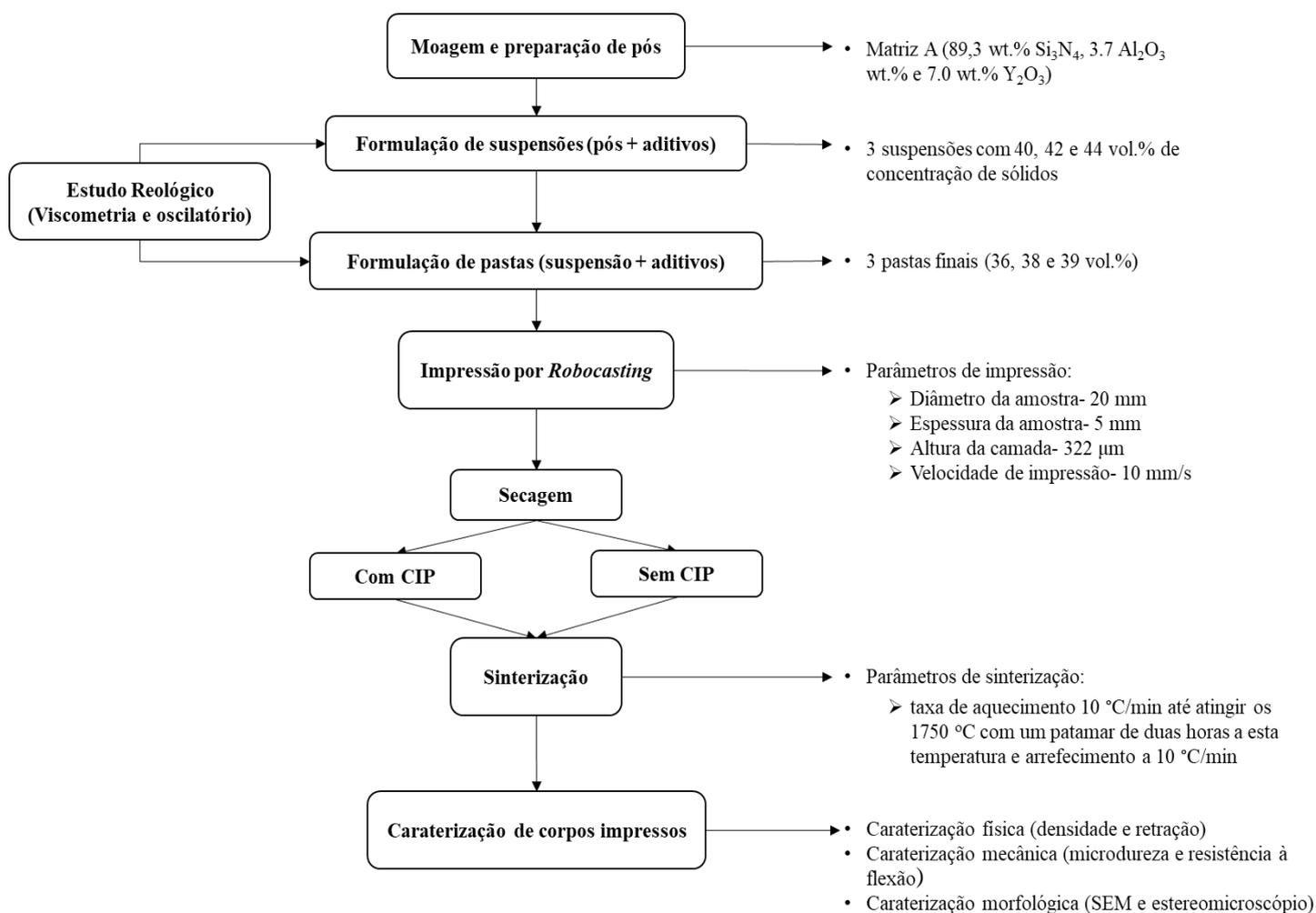


Figura 20-Fluxograma ilustrativo do trabalho experimental realizado.

3.Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados do trabalho experimental referidos no capítulo anterior e a respetiva discussão, focando a caracterização de pós, a caracterização das suspensões e das pastas à base de nitreto de silício desenvolvidas para impressão por *robocasting* e a caracterização física e mecânica dos corpos impressos.

3.1 Caracterização das matérias-primas

Como mencionado anteriormente, as matérias-primas (Si_3N_4 , Al_2O_3 e Y_2O_3), bem como a mistura destes componentes (matriz A) foram caracterizadas quanto à sua distribuição granulométrica. A Figura 21 (a) apresenta os resultados da distribuição granulométrica obtidos para as diferentes matérias-primas, e a Figura 21 (b) apresenta a distribuição granulométrica da matriz A após o processo de moagem.

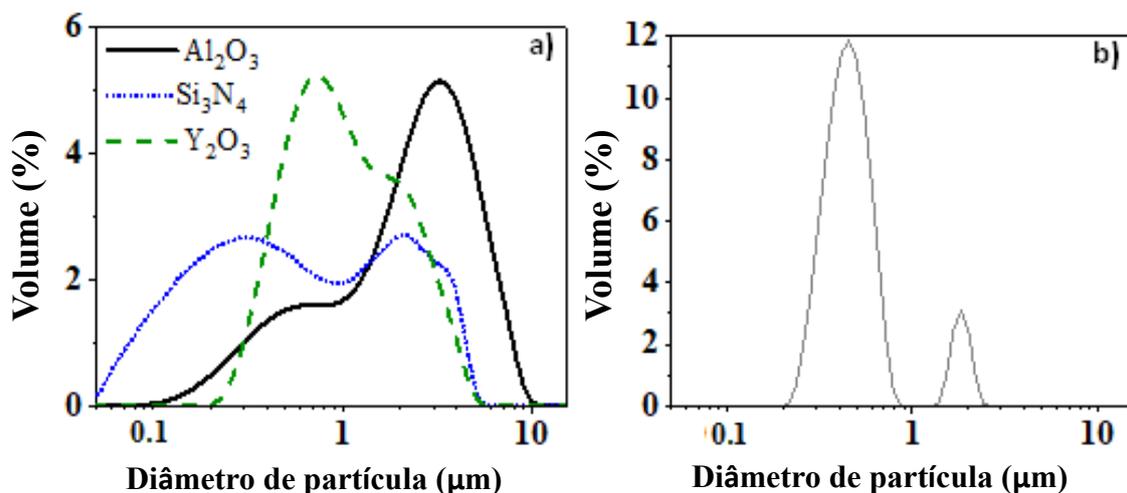


Figura 21-Distribuição granulométrica de (a) matérias-primas (nitreto de silício: Si_3N_4 , alumina: Al_2O_3 e ítria: Y_2O_3) e (b) Matriz A contendo 89,3 wt.% Si_3N_4 , 3,7 wt.% Al_2O_3 e 7,0 wt.% Y_2O_3 após o processo de moagem.

Dos resultados obtidos é possível verificar que o Si_3N_4 , Y_2O_3 e a Al_2O_3 em pó apresentam diferentes distribuições de tamanhos de partícula. O Si_3N_4 apresenta uma distribuição de tamanhos de partícula alargada com duas populações de partículas, centradas num diâmetro de aproximadamente 0,3 µm e 2 µm, respetivamente com um D_{50} de 1,13 µm. O óxido de ítria (Y_2O_3) apresenta uma distribuição de partículas mais unimodal com um D_{50} de 1,34 µm. A Al_2O_3 é a matéria-prima que apresenta o maior tamanho de partícula, embora com uma distribuição alargada de tamanhos de partícula, constituída por uma população de

partículas mais intensa centrada a cerca de 3-4 μm , resultando num D_{50} de 2,80 μm . A mistura destas matérias-primas (matriz A) após o processo de moagem apresenta uma distribuição de partículas aparentemente bimodal, com duas populações de partículas, sendo uma mais intensa centrada num diâmetro de partícula de cerca de 0,45 μm e a outra menos pronunciada centrada a diâmetros de partículas de cerca de 1,83 μm , com um D_{50} de 0,46 μm . Esta população de partículas acima de 1 μm pode resultar de partículas individualizadas ou de aglomerados de partículas mais finas.

O tamanho das partículas das matérias-primas, bem como a sua distribuição, são parâmetros cruciais para o processo de impressão por *robocasting*, devido à sua influência direta nas propriedades reológicas das suspensões coloidais e das pastas, bem como no empacotamento de partículas. Estas, conseqüentemente alteram a eficiência do processo e densidades em verde, fatores que se repercutem nas propriedades finais das peças. A literatura refere que para obter uma elevada concentração de sólidos num sistema coloidal, é importante conseguir uma distribuição granulométrica que tenha diferentes tamanhos de partícula, ou seja, uma distribuição alargada de tamanhos de partícula para que os espaços criados entre as partículas de maior tamanho sejam preenchidos pelas de menor tamanho e melhorem o empacotamento [56]. Por outro lado, maximizando a concentração de sólidos faz com que a retração das peças seja menor, originando menos fissuras nas peças [57]. A nível de processo, as partículas de menores dimensões têm mais tendência a formar aglomerados que podem obstruir as pontas de impressão e dificultar a extrusão da pasta.

Após o processo de mistura e moagem, a matriz A foi também caracterizada por difração de raios X (DRX) de modo a ser possível avaliar a composição de fases cristalinas (Figura 22). Dos resultados obtidos observa-se a presença de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ bem como a fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

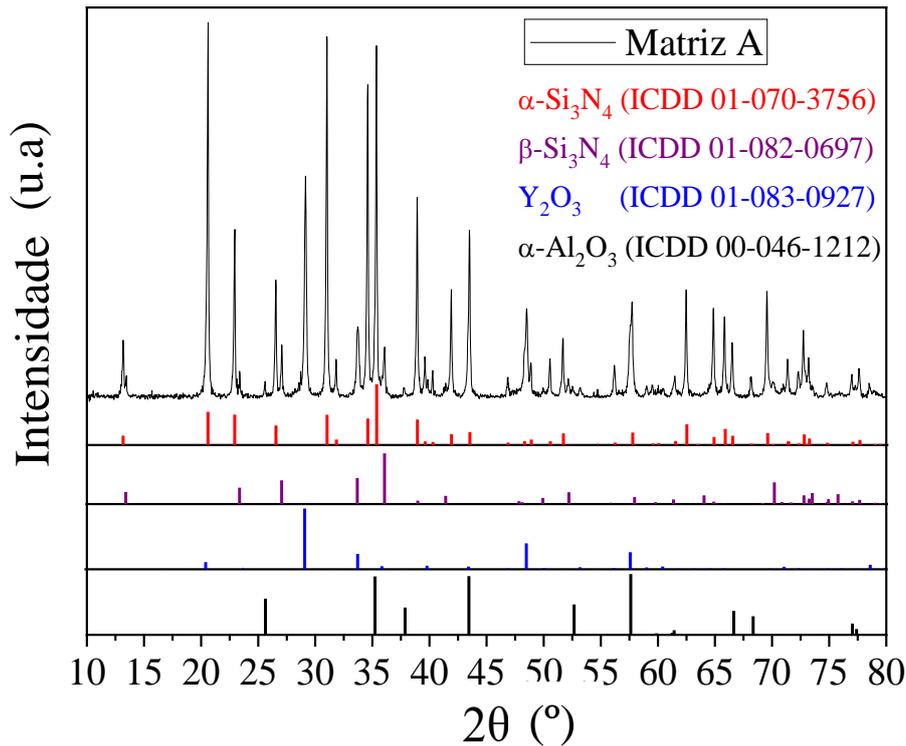


Figura 22- Difratoograma de Raio-x da Matriz A.

3.2 Caracterização de suspensões e pastas à base de nitreto de silício para impressão por *robocasting*

De modo a avaliar se uma pasta é apropriada para impressão por *robocasting* é necessário que esta tenha propriedades reológicas adequadas e para as avaliar é necessário uma caracterização por reometria. O processo de preparação das pastas por via coloidal tem como passo inicial a preparação de suspensões homogêneas e bem desfloculadas. Como foi referido anteriormente neste trabalho experimental foram preparadas suspensões com três concentrações de sólidos diferentes (40 vol.%, 42 vol.% e 44 vol.%) com o objetivo de desenvolver pastas com propriedades reológicas adequadas para impressão por *robocasting* maximizando a concentração de sólidos.

Para ser possível produzir suspensões com estas concentrações de sólidos é necessário a utilização de desfloculantes que dispersem as partículas em meio aquoso.

Inicialmente foram comparados dois dispersantes, o Dolapix A88 e o Dolapix PC33, com diferentes concentrações, de forma a selecionar o dispersante e a quantidade mais

apropriados para obter suspensões com elevadas concentrações de sólidos e baixas viscosidades.

A Figura 23 apresenta a viscosidade versus a velocidade de corte para as suspensões de matriz A contendo uma concentração total de sólidos de 40 vol.%, na presença de diferentes quantidades de Dolapix PC33 (a) e Dolapix A88 (b).

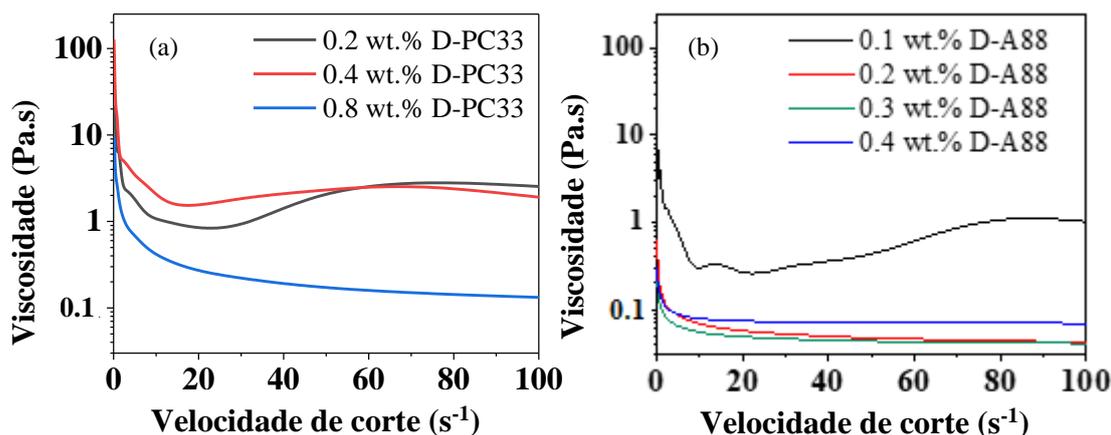


Figura 23- Viscosidade vs velocidade de corte das suspensões de Matriz A com 40 vol.% de sólidos na presença de (a) 0,2, 0,3 e 0,4 wt.% de Dolapix PC33 e (b) 0,1, 0,2, 0,3 e 0,4 wt.% de Dolapix A88.

Com a observação dos gráficos é possível afirmar que as suspensões que contêm 0,2 e 0,4 wt.% de Dolapix PC33 apresentam um comportamento dilatante (reoespessante) a velocidades de corte superiores a 50 s⁻¹. Quando se adiciona, 0,8 wt.% de Dolapix PC33 este comportamento dilatante desaparece verificando-se uma diminuição da viscosidade com a velocidade de corte (comportamento reofluidificante ou pseudoplástico) para todo o intervalo de velocidades de corte testadas e a viscosidade diminui quando comparada com as suspensões que contêm menores quantidades de dispersante (0,2 e 0,4 wt.%). No caso das suspensões com Dolapix A88, o comportamento dilatante é visível apenas para 0,1 wt.%. As suspensões com maiores quantidades de Dolapix A88 (0,2, 0,3 e 0,4 wt.%), mostram um comportamento reofluidificante para todas as velocidades de corte testadas, embora a viscosidade da suspensão com 0,4 wt.% seja ligeiramente superior para velocidades de corte superiores a 10 s⁻¹ comparativamente às suspensões com 0,2 e 0,3 wt.%. O Dolapix A88, é o dispersante que confere uma menor viscosidade com menores quantidades adicionadas à suspensão, quando comparada com o Dolapix PC33.

De acordo com estes resultados, a suspensão selecionada para a preparação das pastas para o processo de impressão foi a que contém 0,2 wt.% de Dolapix A88, e não a suspensão que contém 0,3 wt.% de Dolapix A88, visto que apresentam comportamentos semelhantes e neste estudo o que se pretende é utilizar uma quantidade mínima de aditivos na produção das pastas de modo a maximizar a densificação.

As propriedades reológicas das suspensões que contêm 40, 42 e 44 vol.% de matriz A dispersas com 0,2 wt.% Dolapix A88 também foram testadas utilizando um reómetro. Na Figura 24 **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** apresentam-se as curvas de viscosidade vs velocidade de corte, das suspensões antes e depois da adição de CMC, com o objetivo de comparar o efeito deste aditivo nas suspensões com diferentes concentrações de sólidos.

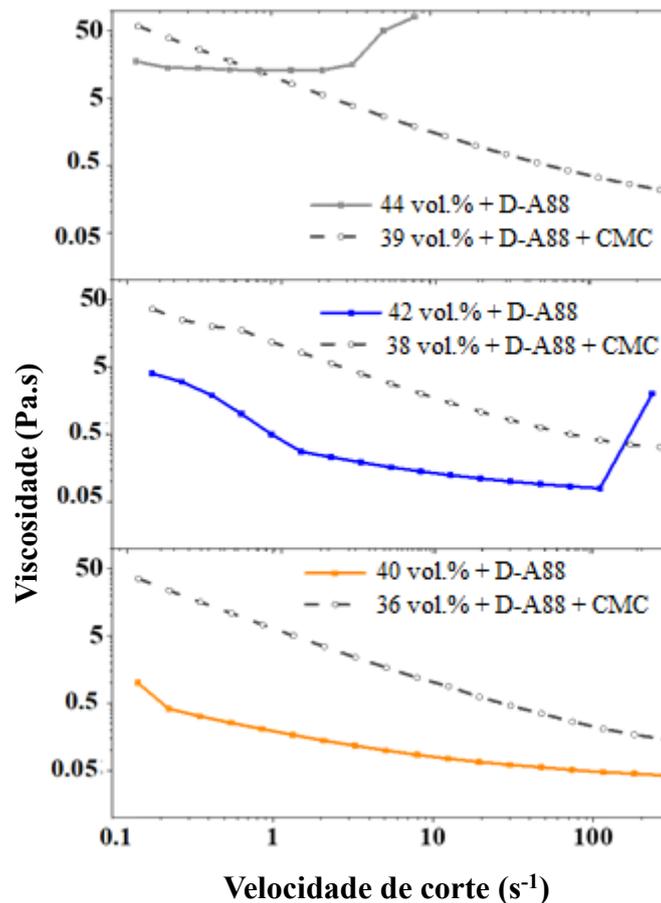


Figura 24- Viscosidade vs velocidade de corte das suspensões de Matriz A contendo 40, 42 e 44 vol.% de concentração de sólidos na presença de 0,2 wt.% de Dolapix A88, com e sem CMC. Após a adição de CMC as suspensões ficam com 36, 38 e 39 vol.% de concentração de sólidos, respetivamente.

O gráfico da Figura 24 apresenta a viscosidade de várias suspensões em função da velocidade de corte aplicada. Para baixas velocidades de corte, a suspensão mais fluida é a de 40 vol.%, seguida da 42 vol.% e por fim a 44 vol.%, ou seja, as suspensões mais concentradas em volume de sólidos são, tendencialmente, mais viscosas. Para todas as suspensões, de uma forma geral, a viscosidade diminui com o aumento da velocidade de corte. No entanto, para suspensões acima de 40 vol.% sólidos (42 e 44 vol.%), a velocidades de corte ligeiramente superiores, a mistura, apenas com o dispersante como aditivo (Dolapix A88) comporta-se de modo dilatante, isto é, aumenta a sua viscosidade para velocidades de corte superiores, como é visível nas curvas a azul e cinza. Por este motivo não foi possível preparar suspensões com concentrações superiores a 44 vol.% uma vez que se torna muito difícil homogeneizar a suspensão. De facto, para velocidades de corte mais baixas todas as suspensões na ausência de CMC, aparentam ser fluidas, mas esse comportamento muda quando confrontadas com velocidades de corte superiores, oferecendo uma resistência considerável ao fluxo, comportando-se assim como um sólido (Figura 25 (a)). Este fenómeno é comum em suspensões à base de nitreto de silício, sendo um dos maiores desafios a contrariar para impressão deste tipo de pastas, como foi demonstrado por Yitian Yang et al. [58].

Por isso, é visível que a adição do CMC aumenta a viscosidade da suspensão, especialmente para taxas de corte inferiores. Todavia, este aditivo anula o comportamento dilatante das suspensões com 42 e 44 vol.% de sólidos, tornando a curva mais linear e o comportamento da mistura homogéneo- sendo um fator crucial para a impressão das pastas posteriores.



Figura 25-(a) Suspensão sem adição de CMC onde é visível o comportamento dilatante e (b) Suspensão com CMC.

Para todas as concentrações de sólidos estudadas, a adição de CMC, apesar de criar um aumento na sua viscosidade, confere um comportamento reo-fluidificante, como é possível observar na Figura 25 (b). O desaparecimento do comportamento dilatante com a adição do CMC pode ser explicado pela diluição (redução da concentração de sólidos resultante da adição da solução aquosa de CMC). Por outro lado, as cadeias poliméricas do CMC podem contribuir para melhorar a dispersão das partículas e o seu alinhamento na direção do fluxo, originando a diminuição da viscosidade com a velocidade de corte [59]. Este comportamento reo-fluidificante é determinante para as técnicas de fabrico de peças cerâmicas por extrusão, como o *robocasting*, onde a pasta é depositada através de uma ponta de impressão com pequeno diâmetro e sujeita a elevadas tensões de corte.

A obtenção final da pasta consistiu na adição de PEI no sentido de transformar as suspensões com dispersante e CMC (comportamento próximo de um líquido: “*liquid-like*”) num sistema floculado com comportamento tipo gel (comportamento próximo de sólido: “*solid-like*”).

As propriedades reológicas das pastas finais foram caracterizadas através de medições de varrimento de amplitudes, que podem ser observadas na Figura 26. Na Figura 26 apresenta-se o comportamento viscoelástico (G' e G'') das pastas com 36, 38 e 39 vol.% de sólidos em função da tensão de corte.

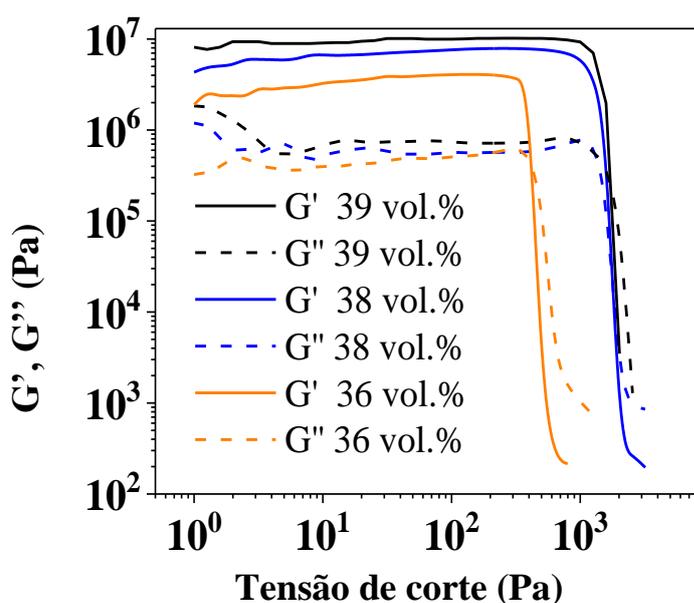


Figura 26-Módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') vs tensão de corte das pastas de Matriz A contendo diferentes concentrações de sólidos, após adição de CMC e PEI (36, 38 e 39 vol.%).

É possível verificar que para todas as pastas de matriz A de diferentes concentrações, o comportamento elástico (G') domina o comportamento viscoso (G''), comprovando a transformação da suspensão num sistema tipo gel [27].

Para todas as pastas é possível observar que para tensões de corte inferiores a 300 Pa, o comportamento viscoelástico é constante sofrendo uma queda abrupta a partir desse valor. A pasta com menor concentração de sólidos (36 vol%) é a que apresenta tensão de cedência inferior (≈ 300 -400 Pa) quando comparada com as pastas com 38 e 39 vol%, que apresentam tensão de cedência semelhantes perto de 1000 Pa.

O módulo elástico (G') com valores superiores a 10^6 Pa e a sua estabilidade ao longo de uma gama de tensões de corte elevadas (Região de viscoelasticidade linear, LEVR: linear viscoelastic region), sugere que os filamentos depositados, irão suportar o peso das camadas impressas posteriormente durante todo o processo de impressão, mantendo assim a integridade mecânica da peça cerâmica [42, 60, 61]. A adição de CMC e PEI aumenta a viscosidade da suspensão e é oticamente perceptível quando o PEI é adicionado, como era esperado. Este comportamento confirma o forte efeito coagulante do PEI como mencionado na literatura [62–64]. Estes valores são comparáveis a outras pastas cerâmicas desenvolvidas para impressão por *robocasting* [27]. De acordo com M'Barki et al. [42] as pastas usadas para imprimir peças cerâmicas densas devem ter propriedades diferentes daquelas utilizadas para produzir peças porosas. Para as estruturas densas, os filamentos cilíndricos extrudidos através da ponta de impressão, devem ter a capacidade de abater de modo a preencher os espaços entre eles e evitando o colapso da peça impressa.

Apesar da pasta apresentar boas propriedades para impressão, foi possível, observar que durante e após impressão as peças cerâmicas tendem a secar a um ritmo acelerado e acentua-se mais, quanto maior for a concentração de sólidos da pasta. A secagem não controlada das peças levou à eliminação de várias amostras após impressão, uma vez que se apresentavam fissuradas (Figura 27). A secagem das amostras acabadas de imprimir é um processo crítico. Uma evaporação rápida dos solventes pode levar ao aparecimento de fissuras e além disso, à deformação das peças. Para contrariar este fenómeno foi decisivo manter um ambiente húmido durante o processo de impressão bem como fazer um processo de secagem lento antes do pós-processamento CIP e dos tratamentos térmicos. O ambiente

húmido durante a impressão foi obtido usando um vaporizador que expele vapor de água de forma a criar um ambiente húmido artificial. Após impressão as amostras foram colocadas num recipiente semi-fechado com humidade controlada durante 24 h.

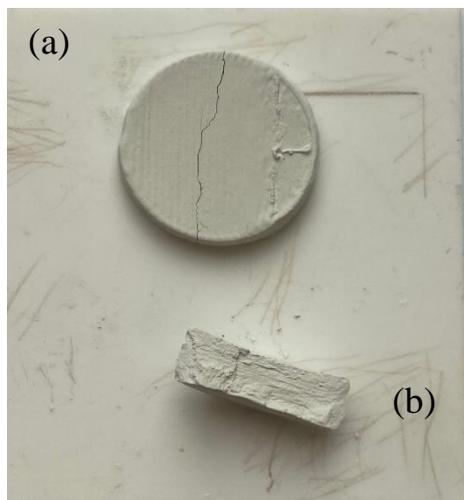


Figura 27-Exemplo de uma amostra fissurada. (a) Amostra vista topo e (b) vista da secção de corte.

3.3 Caracterização de corpos impressos

Neste capítulo, as amostras impressas por *robocasting*, foram caracterizadas de forma a determinar as suas propriedades. As amostras impressas e sinterizadas, com e sem processamento posterior (prensagem isostática a frio, CIP), como foi referido anteriormente, foram caracterizadas em termos de desempenho estrutural e mecânico. Propriedades como a retração, a densidade e a dureza de *Vickers* (HV) foram determinadas. Ainda foram realizados ensaios de flexão às amostras com análise microestrutural da fratura por microscopia ótica e microscopia eletrónica de varrimento. Para a caracterização microestrutural das amostras recorreu-se a um microscópio eletrónico de varrimento (SEM).

3.3.1 Caracterização física

Como referido anteriormente, foi efetuado o cálculo das densidades, bem como o cálculo das retrações seco-sinterizado para as amostras sem CIP e após CIP-sinterizado para as amostras submetidas ao pós-processamento CIP. Na Tabela 5, encontram-se os resultados para a retração linear, densidade e densificação para cada composição.

Tabela 5-Retração linear, densidades e densidades relativas das amostras, com e sem isostática. *CIP-Cold Isostatic Pressure (Prensagem isostática a frio).

	Amostra	Retração Linear (seco-sinterizado) (%)	Densidade (g/cm³)	Densidade relativa (%)
Sem pós- processamento	36 vol.%	22,22	3,04 ± 0,04	92,91 ± 1,31
	38 vol.%	21,58	3,13 ± 0,05	95,83 ± 1,19
	39 vol.%	21,26	3,14 ± 0,05	95,91 ± 1,81
Com pós- processamento (CIP)*	36 vol.%	18,46	3,19 ± 0,02	97,69 ± 0,57
	38 vol.%	16,50	3,21 ± 0,04	98,04 ± 1,36
	39 vol.%	16,88	3,23 ± 0,01	98,67 ± 0,40

Com a análise da tabela acima apresentada, é possível verificar que, com o aumento da concentração de sólidos nas pastas, a densidade das amostras sinterizadas aumenta também, sendo que a amostra que obteve melhores resultados foi a amostra de 39 vol.% com pós-processamento (CIP), apresentando uma média de densidade de 3,23 g/cm³, isto é, uma média de densidade relativa de 98,7 %. Este valor é similar a valores de densificação de amostras produzidas por processos convencionais como a prensagem uniaxial ou slip casting o que até este ponto tem sido um desafio. Com a utilização de CIP foi possível diminuir a porosidade residual que está diretamente relacionada com o desempenho da amostra a nível mecânico [15, 65]. Para todas as amostras obtidas com as diferentes concentrações de sólidos, a densidade aumenta quando as amostras são submetidas ao pós-processamento após a impressão. Na ausência de pós-processamento as amostras obtidas com pasta com 36 vol.% de sólidos apresentam densidade relativa média de aproximadamente 93 %. O aumento da concentração de sólidos para 38 e 39 vol.% resulta num aumento na densidade relativa final de cerca de 2 % (densidade relativa média aproximadamente 95 %). Utilizando a prensagem isostática a frio como pós processamento as densidades relativas após sinterização aumentam para valores médios de 97-98 %, com menor variação entre as diferentes concentrações de sólidos. No caso dos resultados da retração linear, observando a tabela é possível também afirmar que quanto maior a concentração de sólidos, menor é a retração apresentada pelas amostras, verificando-se esta tendência para as amostras com e sem pós-processamento. Este

resultado já era esperado, uma vez que o aumento da concentração de sólidos dá origem a um melhor empacotamento de partículas em verde e maior densificação, com menos espaços vazios entre as partículas [66]. Na Figura 28 está representado um exemplo de uma amostra acabada de imprimir e uma amostra sinterizada, sendo possível assim ter uma noção da retração existente durante todo o processo.

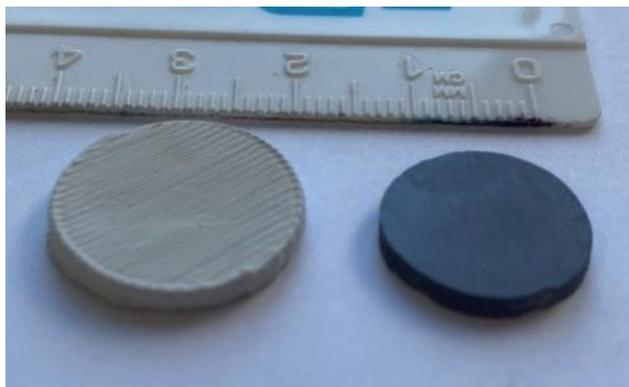


Figura 28-Amostra após a impressão (lado esquerdo) e amostra após a sinterização (lado direito).

Comparando os resultados obtidos das amostras que foram submetidas a pressão isostática a frio com as que não contêm esse procedimento na sua produção, é possível afirmar que as primeiras apresentam menores retrações e maiores densidades. Isto é devido à compressão existente no processo CIP, que leva a um aumento de contactos entre as partículas, o que gera uma amostra de menores dimensões antes do processo de sinterização. No entanto com a adição de CIP no processo, a taxa de sucesso na produção de amostras diminui substancialmente, uma vez que, se as amostras já tiverem defeitos associados no seu design e uma má aderência entre as camadas, este processo parte facilmente as amostras.

3.3.2 Caracterização mecânica

3.3.2.1 Microdureza

Tal como descrito no procedimento experimental, foram realizados ensaios de microdureza em todas as amostras produzidas, cujos resultados estão representados na Tabela 6.

Tabela 6-Microdureza de Vickers das amostras de matriz A obtidas a partir de pastas com diferentes concentrações de sólidos, com e sem pós-processamento (prensagem isostática a frio-CIP).

	Amostra	Microdureza (HV2)	Microdureza (GPa)
Sem pós-processamento	36 vol.%	1322 ± 35	13,0 ± 0,3
	38 vol.%	1388 ± 36	13,6 ± 0,3
	39 vol.%	1407 ± 21	13,8 ± 0,2
Com pós-processamento (CIP)	36 vol.%	1402 ± 47	13,8 ± 0,5
	38 vol.%	1418 ± 20	13,9 ± 0,2
	39 vol.%	1475 ± 25	14,5 ± 0,2

Pela análise da tabela é possível concluir que a amostra que obteve o melhor resultado de microdureza foi a que contém 39 vol.% de conteúdo de sólidos com CIP, com um valor de $1475,1 \pm 24,9$ HV₂ sendo que, a amostra que obteve o menor valor foi a do lote que não inclui o CIP no seu processo, com 36 vol.% de conteúdo de sólidos, com um valor de $1322,3 \pm 34,7$ HV₂. Estes resultados da microdureza estão de acordo com os resultados de densidade apresentados e discutidos anteriormente, ou seja, quanto maior a densidade da amostra, maior a dureza obtida. De facto, a existência de porosidade na amostra vai influenciar bastante o desempenho mecânico, neste caso irá mesmo prejudicar a dureza do material. É possível observar também uma relação entre o conteúdo de sólidos e os resultados da dureza de cada amostra, onde uma maior concentração de sólidos leva a uma maior dureza. Outro fator que é possível observar é que a existência de CIP na produção das amostras aumenta significativamente os valores da dureza.

Comparando os valores de microdureza obtidos neste trabalho usando um processamento por manufatura aditiva com outros estudos onde as amostras foram obtidas por prensagem (processamento convencional), é possível afirmar que os resultados são muito promissores [15]. A técnica de *robocasting* neste trabalho combinada com CIP, produziu peças com dureza de 14,5 GPa, enquanto que nos estudos onde se utilizou a prensagem, a dureza ronda os 15 GPa [15, 67].

As amostras fabricadas por este processo apresentam sempre uma maior porosidade do que aquelas produzidas por prensagem, uma vez que, no primeiro processo acontece a

extrusão de filamentos cilíndricos onde, entre cada filamento existem espaços causados pelo empilhamento dos filamentos como mostra esquematicamente a Figura 29. Isto pode ser contrariado, por vezes, alterando o *infill* para colmatar os espaços entre filamentos com extrusão de um outro nesse local. Também a reologia da pasta pode otimizar este efeito uma vez que, se a pasta escoar ligeiramente, sem comprometer a geometria da peça, pode preencher os espaços vazios [42]. Ainda é preciso ter em atenção para que este último acontecimento não comprometa a geometria da peça.

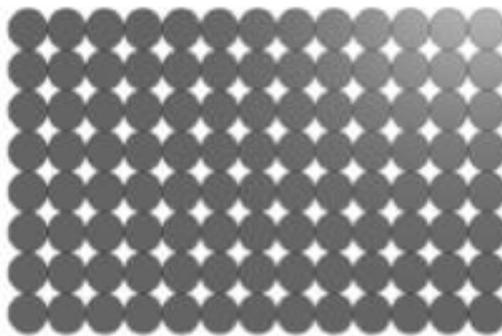


Figura 29- Seção de corte do desenho da peça com o infill utilizado. Adaptado de [43]

3.3.2.2 Resistência à flexão

Para os ensaios de flexão, as amostras cilíndricas impressas e sinterizadas tiveram de sofrer uma retificação de modo a obter uma espessura de $1,2 \pm 0,2$ mm. Na Figura 30 é possível observar as amostras antes e depois de serem retificadas. Depois de retificar foi necessário fazer um acabamento superficial de modo a retirar possíveis defeitos que as amostras possam conter, uma vez que isso influenciaria os resultados dos ensaios de flexão. As amostras foram submetidas a abrasão por uma lixa de modo a retirar a cola utilizada no processo de retificação e presente na superfície das mesmas.



Figura 30- Amostra antes de ser retificada (lado esquerdo), amostra depois de ser retificada (lado direito)

Na Figura 31 e na Figura 32 encontram-se os gráficos da resistência à flexão das amostras de matriz A sem CIP (a) e com CIP (b), após sinterização. Apresenta-se no mesmo gráfico a título de comparação os resultados da densidade relativa apresentados na Tabela 5. Estes ensaios foram efetuados utilizando o método piston-on-three-ball, visto que, neste caso foram utilizadas amostras com geometrias circulares.

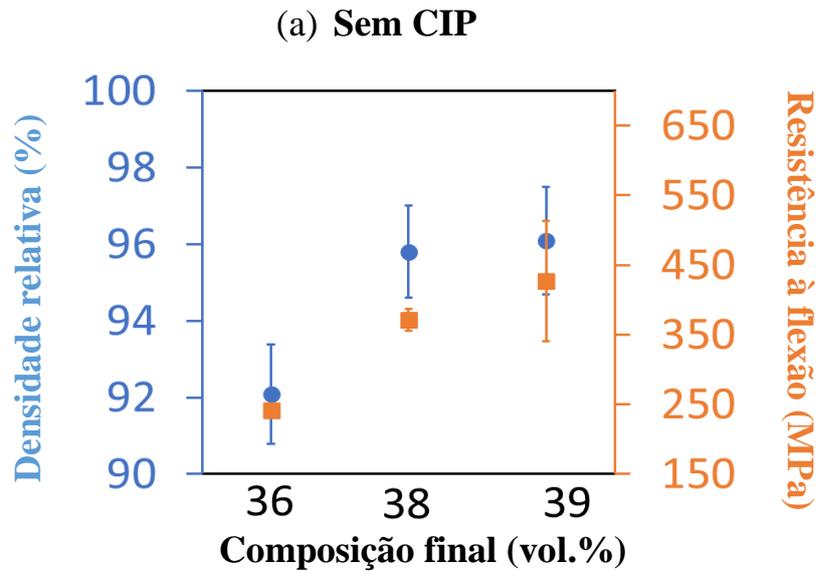


Figura 31-Resultados da densificação e resistência à flexão das amostras impressas por robocasting, obtidas a partir de pastas com diferentes concentrações de sólidos, sinterizadas sem pós-processamento (CIP).

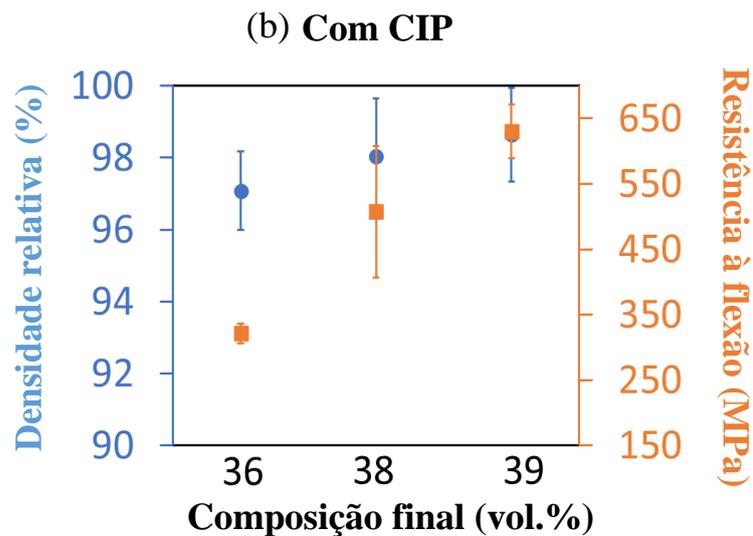


Figura 32- Resultados da densificação e resistência à flexão das amostras impressas por robocasting, obtidas a partir de pastas com diferentes concentrações de sólidos, sinterizadas com pós-processamento (CIP).

Dos resultados obtidos, é possível verificar, que quanto maior a concentração de sólidos, maiores são os valores de densidade relativa e resistência à flexão.

Para todas as amostras obtidas com as diferentes concentrações de sólidos, o valor da resistência à flexão aumenta quando as amostras são submetidas ao pós-processamento CIP. Na ausência de pós-processamento as amostras obtidas com pasta com 36 vol.% de sólidos apresentam uma resistência à flexão de 242 ± 6 MPa enquanto que as amostras obtidas com pasta com 38 vol.% e 39 vol.% apresentam um valor de resistência à flexão de 371 ± 15 e 427 ± 86 MPa, respetivamente. Utilizando a prensagem isostática a frio no processamento das amostras produzidas, os valores da tensão aumentam para todos os casos, obtendo-se um máximo para as amostras com 39 vol.% de sólidos de cerca de 630 ± 41 MPa. Quando estes valores são comparados com os valores da resistência à flexão das amostras obtidas por processos convencionais (800-1000 MPa), é possível sustentar que os resultados obtidos são promissores, apesar de inferiores aos cerâmicos de Si_3N_4 sinterizados por processos convencionais como *Hot Pressing* (HP) e *Hot Isostatic Pressing* (HIP) [68, 69].

Comprova-se mais uma vez que o uso de CIP no processo é favorável para a melhoria das propriedades das amostras. O melhor resultado foi de 676 MPa que pertence à amostra com 39 vol.% de conteúdo de sólidos com pós-processamento CIP. Embora este resultado não seja ótimo quando comparado com as peças fabricadas por prensagem, pode-se dizer que apresentam um grande avanço na produção destes cerâmicos por MA, nomeadamente o *robocasting*. Por outro lado, as condições de preparação da amostra para o ensaio de flexão efetuado podem também ser prejudiciais, ou seja, a retificação é um processo muito bruto para a amostra e muitas vezes leva ao aparecimento de defeitos como fissuras na superfície da amostra o que leva à diminuição dos valores da resistência à flexão do material. Esta situação pode comprovar o facto de haver uma grande variabilidade de resultados para uma mesma composição. Quando se compara os resultados obtidos neste trabalho com resultados atingidos noutros trabalhos é preciso ter alguma precaução, pois existem vários métodos e ensaios diferentes para obter valores da resistência à flexão, onde muitos fatores influenciam diretamente com os valores obtidos, como o número de apoios e a forma das amostras (pastilhas ou provetes) [70, 71].

Comparando este trabalho com outros processos por manufatura aditiva como está apresentado na Tabela 7, é possível observar o potencial desta tecnologia e dos resultados obtidos nesta dissertação comparativamente a resultados presentes na literatura.

Tabela 7- Resumo de algumas propriedades obtidas (densidade relativa, resistência à flexão e microdureza) em trabalhos presentes na literatura que desenvolveram peças cerâmicas à base de Si₃N₄ utilizando diferentes processos de MA. Apresentam-se as concentrações de sólidos das pastas sempre que aplicável, bem como o método de sinterização. Os dados são comparados com os obtidos no presente estudo.

Referência	Concentração de sólidos (vol.%)	Tecnologia	Método de sinterização	Densidade relativa (%)	Resistência à flexão (MPa)	Microdureza Vickers (HV)
[9]	40	LOM	HP 1800°C 35 MPa 0.5 h	99.0	725	-
			SPS 1600°C 30 MPa 3 min	98.1	650	-
[8]	48.7	LOM	Convencional 1800°C - 1 h	94.3	475	-
[72]	40	SLA	Convencional 1800°C - 4 h	99.8	764	1500 HV ₁₀
[41]	45	SLA	Convencional 1750°C - 2 h	95.0	-	1463 HV ₁₀
[73]	35	DLP	Convencional 1800°C - 2 h	85.0	150	-
[74]	32.5	IJP	Convencional 1780°C - 2 h	96.0	-	1700 HV _{0.2}
[75]	-	SLS	-	92.0	42.5	-
[76]	43	RC	1700 ° C- 3 h	98.0	-	-
[58]	40	RC	1750 ° C- 2 h	98.4	348	-
Este estudo	39	RC	Convencional 1750°C - 2 h	98-99	650	1475 HV₂

LOM: Laminate Object Manufacturing; SLA: Stereolithography; IJP: Inkjet Printing; DLP: Digital Light Processing; SLS: Selective Laser Sintering; RC: Robocasting; HP: Hot Processing and SPS: Spark Plasma Sintering.

Utilizando técnicas como SLA foram conseguidas densidades relativas de 99% e durezas de 1500 HV₁₀, todavia por ser um processo que utiliza elevadas concentrações de resinas o seu processo de queima pode ser crítico e ainda assim comprometer o desenho da peça. Utilizando técnicas de MA como IJP e sinterização convencional (*pressureless sintering*), os autores obtiveram densidades relativas de cerca de 96 %. Apesar da dureza obtida ser 1700 HV_{0,2} isso implica que o ensaio foi feito com 0,2 kgf, e por isso esse valor de dureza é num ponto muito específico, o que não traduz essa propriedade na peça inteira. Utilizando a tecnologia de SLS e uma técnica de infiltração foi possível densificar materiais porosos preenchendo os poros com um líquido, criando peças com densidades relativas de 92 %. A densidade das peças sinterizadas produzidas por este método não é a ideal quando se pretende amostras densas e isto deve-se à baixa densidade do leito de pó. Os estudos que exploraram o uso de robocasting, obtiveram densidades relativas médias de 98 %, sendo reportados valores de resistência à flexão inferiores aos obtidos neste trabalho. Da análise da tabela é possível concluir que os resultados obtidos neste trabalho são competitivos e promissores para o fabrico de peças à base de Si₃N₄ por robocasting.

É importante mencionar também que as amostras produzidas por MA têm uma reprodutibilidade limitada devido aos defeitos que aparecem durante a impressão (falha na extrusão de filamentos, temperatura e humidade durante a secagem e posterior resistência mecânica fraca). O facto de haver bastantes variáveis no processo pode explicar a grande variabilidade de resultados e a grande variação nas propriedades das amostras, levando a grandes desvios padrões.

3.3.3 Caracterização microestrutural

Na Figura 33 encontram-se as imagens retiradas do estereomicroscópio da superfície de fratura das amostras.

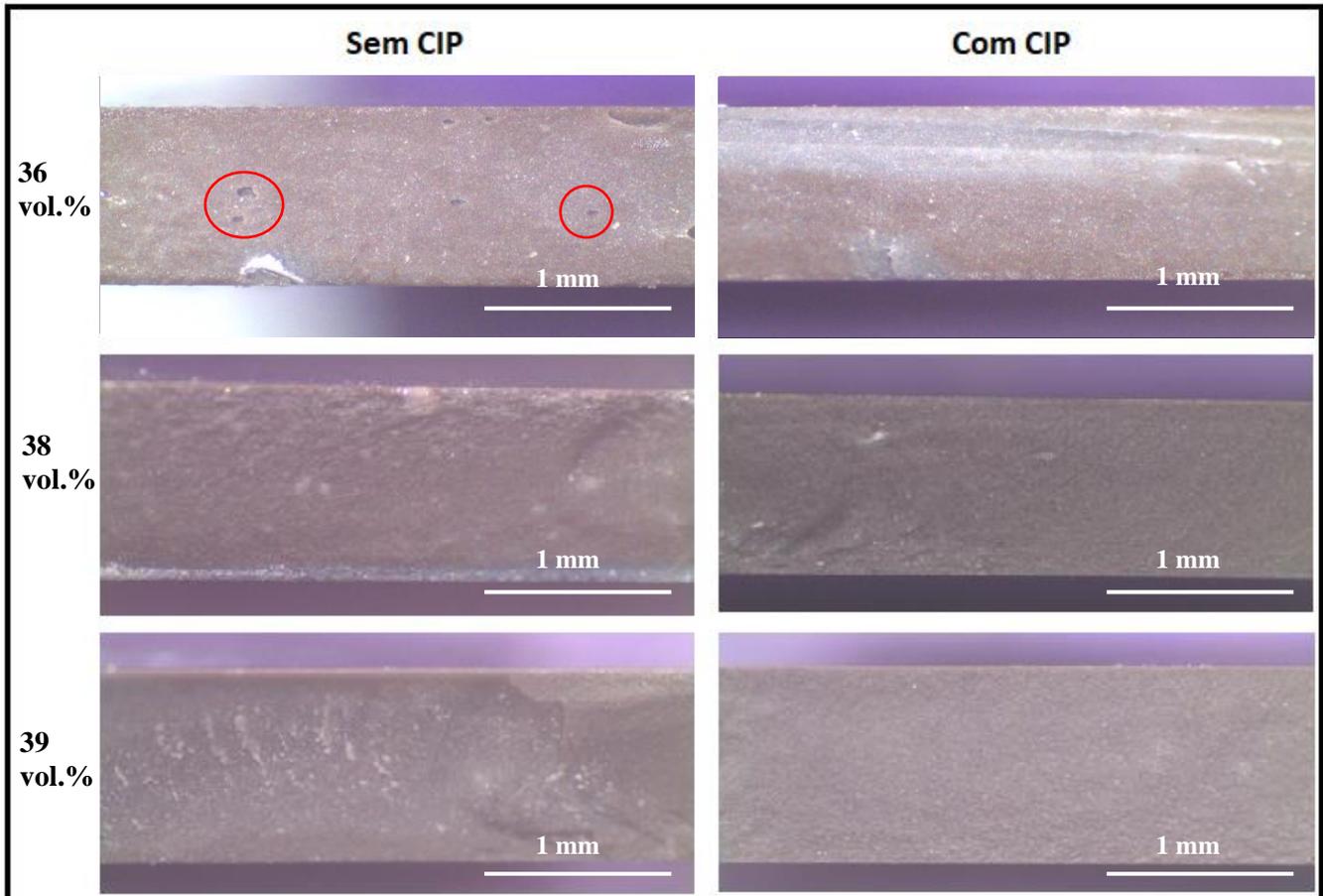


Figura 33-Superfície de fratura das amostras de todas as composições (36, 38 e 39 vol.%) com e sem CIP, observadas pelo estereomicroscópio.

Com a observação das imagens de todas as composições, com e sem pós-processamento, é de notar que não existem grandes diferenças entre amostras, uma vez que, esta análise acontece a nível macroestrutural impossibilitando uma análise mais detalhada. Mesmo assim é possível observar uma boa homogeneidade em todas as amostras, sendo que não há distinção entre camadas na superfície de fratura. A amostra com 39 vol.% com CIP parece ser a que tem a superfície mais plana e sem defeitos, típica de materiais duros. Contrariamente a amostra obtida com a pasta com 36 vol% de sólidos sem CIP apresenta alguma porosidade, visível a estas ampliações, em concordância com os valores de densidade obtidos (Tabela 5).

Na Figura 34 estão apresentadas as superfícies de fratura das amostras com 39 vol.%, resultantes do ensaio de flexão.

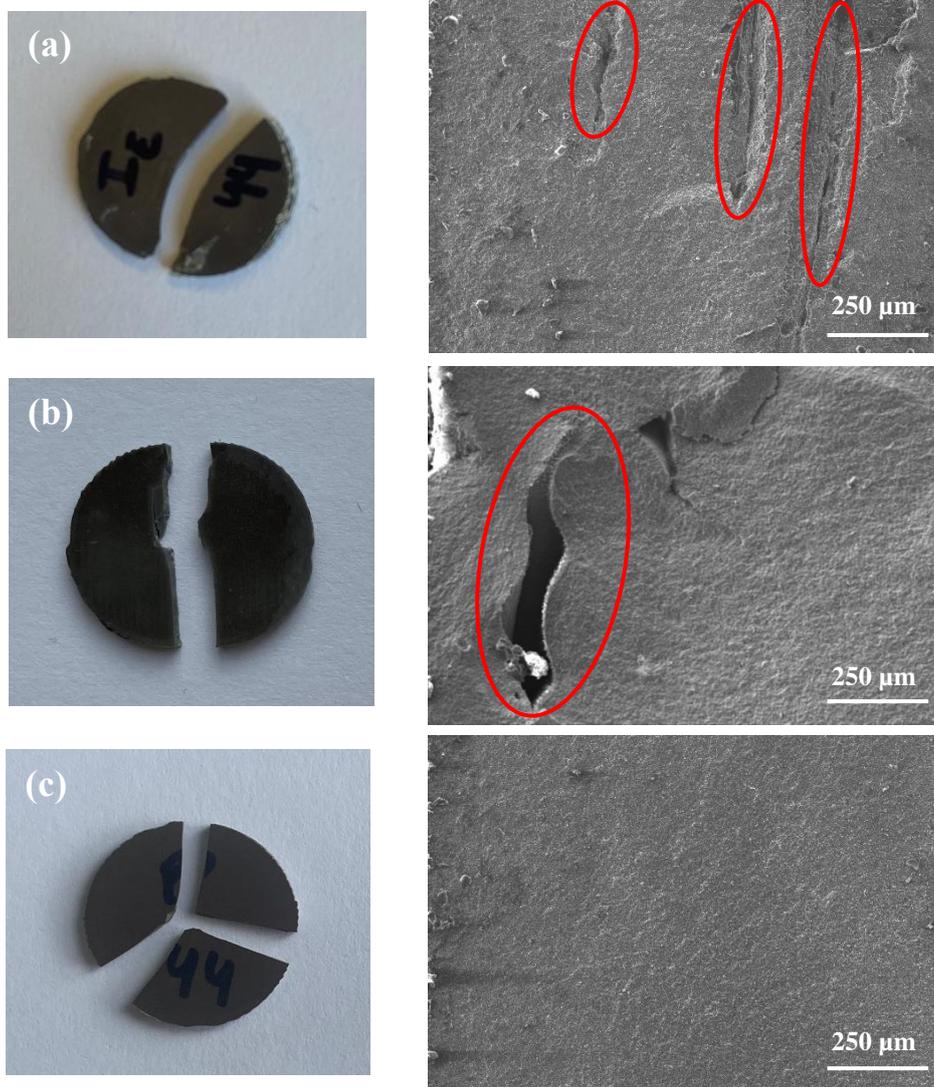


Figura 34-Superfície de fratura das amostras com 39 vol.%, resultantes dos ensaios de flexão. Amostras (a) e (b) foram sinterizadas logo após impressão (sem CIP) enquanto que a amostra (c) sofreu pós-processamento depois da impressão. As origens das fraturas estão identificadas por círculos vermelhos, onde (a) fissuras causadas pela secagem e (b) defeito da extrusão de filamento na impressão.

É possível observar que apesar da microestrutura das amostras sinterizadas com e sem pós-processamento ser similar, o comportamento da fratura é completamente diferente como apresentado nas imagens (a), (b) e (c). A amostra que foi submetida a CIP (amostra (c)) fraturou em 3 partes e as amostras que foram produzidas sem CIP fraturaram num número reduzido de partes, normalmente 2 como se observa nas imagens (a) e (b). Estes

comportamentos podem estar relacionados com as propriedades intrínsecas do material e com a distribuição da tensão do ensaio de flexão utilizado.

As maiores zonas de tensão, de acordo com a literatura, estão localizadas perto dos pontos de contacto entre a amostra e as três esferas durante o ensaio de flexão *piston on three balls* [77]. Como resultado, é expectável que o material fracture nestes sítios, resultando numa fratura em 3 secções. No entanto, a presença de defeitos na amostra irá resultar no aparecimento de concentradores de tensão nas áreas da amostra que não estão antecipadas para experienciar tensões elevadas, que pode resultar em comportamentos de fratura inesperados. Defeitos como a falta de camadas (imagem (b)) são causados por uma extrusão de filamentos defeituosa e condições como níveis incorretos de temperatura e humidade durante a secagem (imagem (a)) são críticos para o aparecimento de fissuras e posterior resistência mecânica fraca.

As linhas a vermelho na Figura 34 (a) e (b) indicam os defeitos de impressão observados, que são significativamente maiores que os reportados para os tamanhos de defeitos críticos para o nitreto de silício, que estão entre 2 a 30 μm [78, 79]. Como resultado, a maioria destas amostras fraturou em 2 partes, com defeitos de impressão ou fissuras visíveis nas áreas de maior tensão e consequentemente propriedades mecânicas fracas.

Em comparação, as amostras que foram submetidas a CIP fraturaram em 3 ou 4 pedaços. Estas amostras, como é possível observar na imagem (c), têm uma superfície de fratura lisa e uma tolerância à tensão mais elevada, antes da fratura. Isto acontece devido à distribuição das tensões uniformemente nos materiais de natureza quebradiça que tipicamente exibem fissuras simétricas. De modo consequente, a fratura da amostra ideal separa-se em 3 pedaços e começa no meio da amostra cilíndrica antes de se propagar para as esferas de suporte [77].

Para caracterizar morfologicamente as amostras produzidas, foi efetuado uma análise por SEM às mesmas. Na Figura estão presentes duas imagens do microscópio eletrónico de varrimento onde é possível observar a porosidade presente na superfície. Com a análise das imagens é de notar que, na amostra (a), a presença de poros é mais elevada que na imagem (b), isto deve-se ao facto de só uma delas ter sido produzida usando a técnica de pós-processamento na sua fabricação. Tal como era esperado, a utilização de CIP melhora a densificação das amostras, uma vez que, este tipo de pós-processamento ajuda a reduzir o

tamanho e a quantidade de poros, também depois da sinterização. As imagens presentes acima ajudam a justificar os resultados obtidos, uma vez que, como verificado nos capítulos anteriores, as amostras com CIP obtêm os melhores resultados quer mecanicamente (dureza e flexão), quer estruturalmente (densidade).

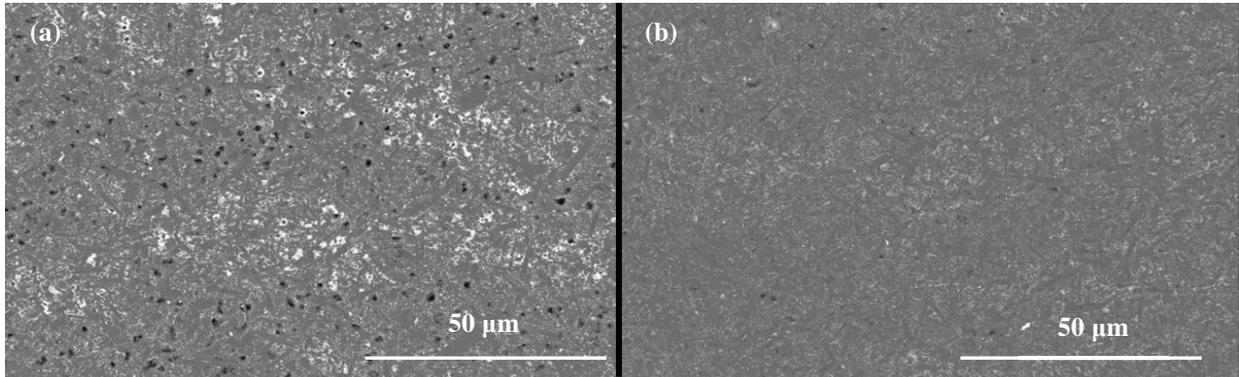


Figura 35- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) das amostras sinterizadas. (a) amostra 38 vol.% sem CIP e (b) amostra 38 vol.% com CIP.

A Figura 36 apresenta as microestruturas de todas as amostras impressas por *robocasting*, onde estão presentes todas as concentrações de sólidos utilizadas com e sem pós-processamento.

Todas as imagens revelam partículas de nitreto de silício na fase β que se apresentam como estruturas alongadas, envolvidas por uma pequena quantidade de fase ligante resultante da reação entre os aditivos de sinterização (Al_2O_3 e Y_2O_3), a camada exterior de SiO_2 dos grãos de Si_3N_4 e também com o próprio Si_3N_4 , o que indica uma sinterização bem conseguida. Estas estruturas alongadas são formadas devido à transformação da fase α para a fase β - Si_3N_4 que consiste em partículas que crescem preferencialmente ao longo do eixo c da sua estrutura hexagonal. A ausência de uma orientação preferencial dos grãos de β - Si_3N_4 também foram observadas em todas as amostras. Com a comparação entre as imagens dos dois tipos de processamento (com e sem CIP) é possível concluir que, à exceção da redução da porosidade, este pós-processamento não tem influência na microestrutura das amostras pois é possível observar o mesmo tipo de partículas nos dois casos.

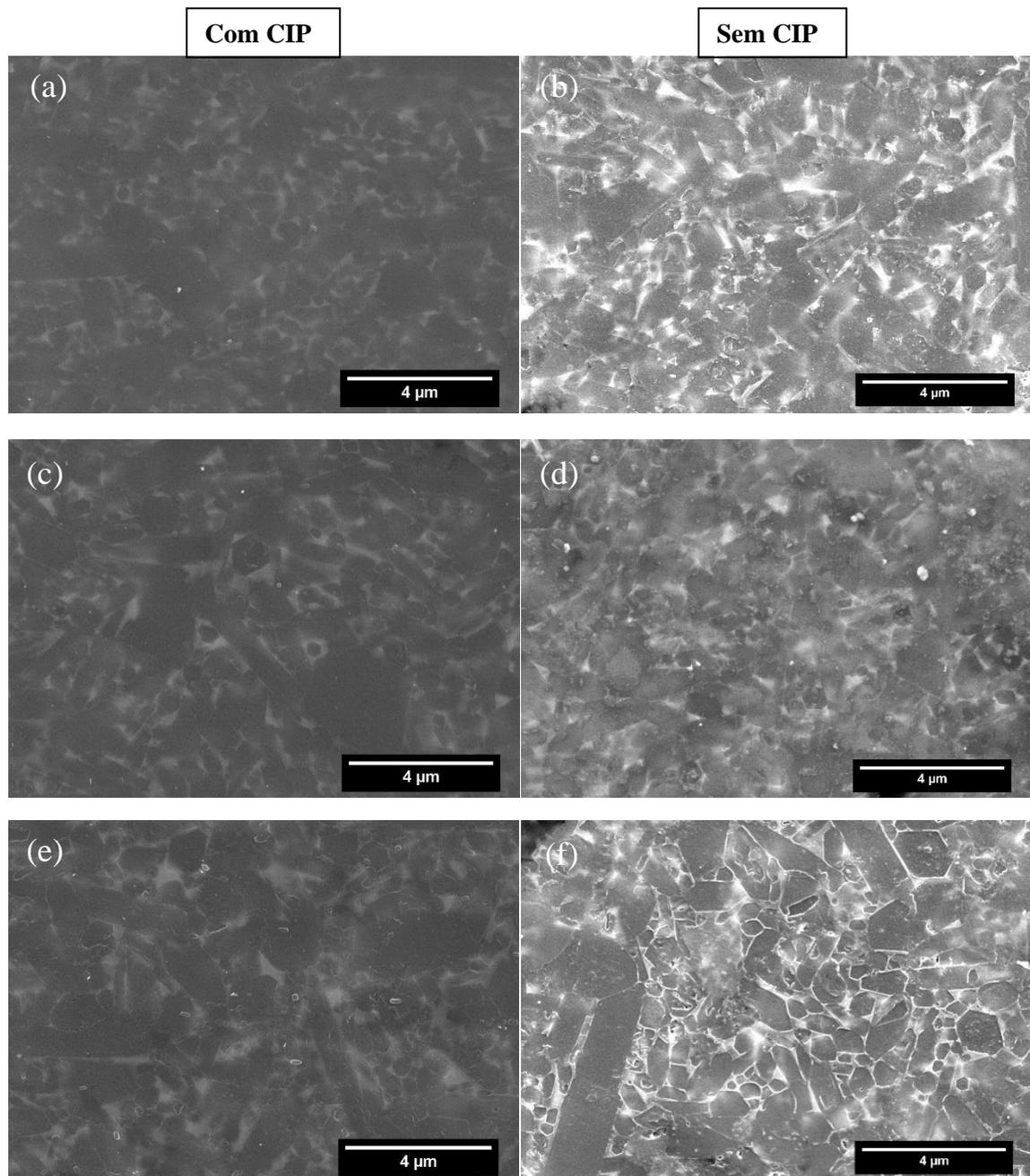


Figura 36- *Imagens SEM das amostras sinterizadas (36, 38 e 39 vol.% com e sem CIP) atacadas com plasma de CF₄. Ampliação de 8k, com escala de 4 μm.*

4. Conclusões

Este estudo pretende contribuir para a evolução da MA no fabrico de componentes cerâmicos através do desenvolvimento de peças densas de cerâmicos à base de nitreto de silício por *robocasting*. Do trabalho efetuado é possível concluir que:

- As suspensões de nitreto de silício apresentaram um comportamento dilatante que se torna mais acentuado com o aumento da concentração de sólidos, limitando a concentração máxima de sólidos nas suspensões para 44 vol.% e nas pastas para 39 vol% após adição dos aditivos. A adição de carboximetilcelulose eliminou este efeito dilatante, permitindo obter pastas com um comportamento reo-fluidificante, adequado para impressão por robocasting.

- Foi possível preparar pastas com diferentes concentrações de sólidos com as propriedades reológicas adequadas para a extrusão de filamentos, com uma quantidade mínima de aditivos (CMC e PEI).

- O aumento da concentração de sólidos nas pastas origina uma melhoria nas densidades relativas e conseqüentemente nas propriedades mecânicas.

- As peças submetidas a prensagem isostática a frio (CIP) como pós-processamento apresentaram valores superiores de densidade relativa e desempenho mecânico.

- A utilização de prensagem isostática a frio (CIP) como pós-processamento possibilitou a obtenção de amostras com densidades relativas superiores a 99 %, uma resistência à flexão máxima de 676 MPa e uma microdureza máxima de 14,5 GPa.

- Os resultados de resistência à flexão apresentaram uma variabilidade significativa entre amostras com a mesma composição, resultante de defeitos pontuais inerentes ao processo de fabrico.

- Para além da redução significativa da porosidade, o CIP não provocou diferenças significativas na microestrutura do Si_3N_4 após sinterização.

Em geral, as amostras produzidas apresentam propriedades mecânicas fundamentais, como resistência à flexão e dureza inferiores a processos como HP e HIP. No entanto, é de notar que mesmo em condições não industriais como são as disponíveis em laboratório, as amostras fabricadas por *robocasting* obtiveram resultados muito promissores, quando

comparados a outros resultados presentes na literatura usando a mesma tecnologia ou outras tecnologias aditivas.

Com base nos resultados obtidos, é possível concluir que a técnica de *robocasting* aliada com prensagem isostática a frio como pós-processamento tem um enorme potencial para a produção de peças densas de cerâmicos à base de nitreto de silício.

5. Trabalhos futuros

Ao longo deste estudo foram encontradas algumas limitações, entre as quais se destacam: (i) o processo de secagem, que levou a uma eliminação de várias amostras após impressão, uma vez que se apresentavam fissuradas; (ii) a porosidade entre filamentos que surge maioritariamente devido ao preenchimento interno (*infill*) utilizado; (iii) a fragilidade das amostras no pós-processamento CIP, onde inúmeras amostras em verde, não suportaram a pressão exercida pelo processo e como consequência ocorreu a fratura das mesmas; e (iv) o comportamento dilatante das pastas, fenómeno que ocorre de forma mais acentuada nas pastas com concentrações de sólidos mais elevadas.

Para contrariar estas limitações, propõe-se como trabalho futuro a otimização dos parâmetros de impressão, como a diminuição do diâmetro da ponta de impressão, de modo a diminuir o diâmetro dos filamentos e assim contrariar o aparecimento de porosidade inter filamentar, ou a variação do preenchimento interno (*infill*), de modo a estudar a influência deste nas propriedades das amostras. A produção de amostras com geometrias e arquiteturas mais complexas, incluindo por exemplo as ferramentas de maquinagem previstas no âmbito do projeto onde se enquadra esta dissertação, também deverá ser estudado, uma vez que neste trabalho só foram analisadas amostras com geometrias cilíndricas. Uma vez produzidas peças com geometrias diferentes a realização de ensaios mecânicos como ensaios de flexão a 3 e 4 pontos torna-se possível.

Referências

- [1] M. H. Bocanegra-Bernal and B. Matovic, “Dense and near-net-shape fabrication of Si₃N₄ ceramics,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 500, no. 1–2, pp. 130–149, 2009, doi: 10.1016/j.msea.2008.09.015.
- [2] M. H. Bocanegra-Bernal, A. Aguilar-Elquézabal, and J. Echeberria, “High Temperature Oxidation of Silicon Nitride Based Ceramics: A Review,” in *Silicon Nitride: Synthesis, Properties and Applications*, 2nd ed., E. J. Hierra and J. A. Salazar, Eds. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2012, pp. 1–3.
- [3] M. Tatarková, P. Tatarko, and P. Šajgalík, “Si₃N₄ ceramics, structure and properties,” *Encycl. Mater. Tech. Ceram. Glas.*, vol. 2–3, pp. 109–118, 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-818542-1.00021-7.
- [4] X. Zhu and Y. Sakka, “Textured silicon nitride: Processing and anisotropic properties,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 9, no. 3, pp. 2–4, 2008, doi: 10.1088/1468-6996/9/3/033001.
- [5] Y. Lakhdar, C. Tuck, J. Binner, A. Terry, and R. Goodridge, “Additive manufacturing of advanced ceramic materials,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 116, no. September 2020, p. 100736, 2021, doi: 10.1016/j.pmatsci.2020.100736.
- [6] J. Pollinger, B. Busovne, M. Meiser, and J. Nick, “Selection, development, and application of forming and densification techniques for silicon nitride heat engine components,” *ASME 1992 Int. Gas Turbine Aeroengine Congr. Expo. GT 1992*, vol. 2, pp. 1–2, 1992, doi: 10.1115/92-GT-385.
- [7] O. Penas, R. Zenati, J. Dubois, and G. Fantozzi, “Processing, microstructure, mechanical properties of Si₃N₄ obtained by slip casting and pressureless sintering,” *Ceram. Int.*, vol. 27, no. 5, pp. 591–596, 2001, doi: 10.1016/S0272-8842(01)00006-2.
- [8] S. Liu, F. Ye, L. Liu, and Q. Liu, “Feasibility of preparing of silicon nitride ceramics components by aqueous tape casting in combination with laminated object manufacturing,” *Mater. Des.*, vol. 66, no. PA, pp. 331–335, Feb. 2015, doi: 10.1016/J.MATDES.2014.10.079.

- [9] J. Zhang, F. Ye, D. Jiang, and M. Iwasa, "Preparation of bulk Si₃N₄ from tape casting and lamination," *Ceram. Int.*, vol. 32, no. 3, pp. 277–282, 2006, doi: 10.1016/j.ceramint.2005.03.003.
- [10] T. G. Aguirre, C. L. Cramer, and D. J. Mitchell, "Review of additive manufacturing and densification techniques for the net- and near net-shaping of geometrically complex silicon nitride components," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 42, no. 3, pp. 735–743, 2022, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.11.001.
- [11] R. Moreno, A. Salomoni, I. Stamenkovic, and S. M. Castanho, "Colloidal filtration of silicon nitride aqueous slips, part II: Slip casting and pressure casting performance," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, no. 1, pp. 49–59, 1999, doi: 10.1016/S0955-2219(98)00137-X.
- [12] J. P. Pollinger, "Improved Silicon Nitride Materials and Component Fabrication Processes For Aerospace And industrial Gas Turbine Applications," *Am. Soc. Mech. Eng.*, 1995.
- [13] copyright office ISO 17296, "Additive manufacturing — General principles — Part 1: Terminology," 2015.
- [14] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, and M. Khorasani, *Additive Manufacturing Technologies*. Springer International Publishing, 2021. doi: 10.1007/978-3-030-56127-7.
- [15] J. Yang, F. J. Oliveira, R. F. Silva, and J. M. F. Ferreira, "Pressureless sinterability of slip cast silicon nitride bodies prepared from coprecipitation-coated powders," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, no. 4, pp. 433–439, 1999, doi: 10.1016/s0955-2219(98)00222-2.
- [16] A. Bandyopadhyay and S. Bose, *Additive Manufacturing*, 2nd edition. Boca Raton: CRC Press, 2019. doi: 10.1201/9780429466236.
- [17] J. Baltazar, P. M. C. Torres, J. Dias-de-Oliveira, J. Pinho-da-Cruz, S. Gouveia, and S. Olhero, "Fabrico de componentes cerâmicos densos por robocasting," *Técnica*, pp. 10–11, 2021.
- [18] M. Rafiee, R. D. Farahani, and D. Therriault, "Multi-Material 3D and 4D Printing:

- A Survey,” *Adv. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 1–26, 2020, doi: 10.1002/advs.201902307.
- [19] C. Montanari, “Additive Manufacturing of Silicon Nitride,” Luleå University of Technology, 2017.
- [20] E. Schwarzer-fischer, E. Zschippang, W. Kunz, C. Koplín, and Y. M. L., “CerAMfacturing of silicon nitride by using lithography-based ceramic vat photopolymerization (CerAM VPP),” *J. Eur. Ceram. Soc.*, no. March, pp. 1–10, 2022, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.10.011.
- [21] X. Wu, C. Xu, and Z. Zhang, “Development and analysis of a high refractive index liquid phase Si₃N₄ slurry for mask stereolithography,” *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 1, pp. 120–129, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.09.087.
- [22] T. Minasyan *et al.*, “A novel approach to fabricate Si₃N₄ by selective laser melting,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 12, pp. 13689–13694, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.04.208.
- [23] D. Nötzel, R. Eickhoff, and T. Hanemann, “Fused filament fabrication of small ceramic components,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 8, pp. 1–10, 2018, doi: 10.3390/ma11081463.
- [24] D. A. Hirschfeld, J. N. Stuecker, and J. Cesarano Iii, “Rheology Control of Highly Concentrated Mullite Suspensions with Polyelectrolyte for Robocasting,” *Off. Sci. Tech. Inf. Tech. Reports*, pp. 2–3, 2000.
- [25] J. A. Lewis, J. E. Smay, J. Stuecker, and J. Cesarano, “Direct ink writing of three-dimensional ceramic structures,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 12, pp. 3599–3609, 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01382.x.
- [26] J. E. Smay, J. Cesarano, and J. A. Lewis, “Colloidal inks for directed assembly of 3-D periodic structures,” *Langmuir*, vol. 18, no. 14, pp. 5429–5437, 2002, doi: 10.1021/la0257135.
- [27] J. Baltazar, P. M. C. Torres, J. Dias-de-Oliveira, J. Pinho-da-Cruz, S. Gouveia, and S. Olhero, “Influence of filament patterning in structural properties of dense alumina ceramics printed by robocasting,” *J. Manuf. Process.*, vol. 68, no. PA, pp. 569–582, 2021, doi: 10.1016/j.jmapro.2021.05.043.

- [28] P. Miranda, E. Saiz, K. Gryn, and A. P. Tomsia, “Sintering and robocasting of β -tricalcium phosphate scaffolds for orthopaedic applications,” *Acta Biomater.*, vol. 2, no. 4, pp. 457–466, 2006, doi: 10.1016/J.ACTBIO.2006.02.004.
- [29] J. K. M. B. Daguano, C. Santos, M. F. R. P. Alves, J. V. Lopes da Silva, M. T. Souza, and M. H. F. V. Fernandes, “State of the art in the use of bioceramics to elaborate 3D structures using robocasting,” *Int. J. Adv. Med. Biotechnol. - IJAMB*, vol. 2, no. 1, pp. 55–56, 2019, doi: 10.25061/2595-3931/ijamb/2019.v2i1.28.
- [30] S. S. Nadkarni and J. E. Smay, “Concentrated barium titanate colloidal gels prepared by bridging flocculation for use in solid freeform fabrication,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 1, pp. 96–103, 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00646.x.
- [31] T. G. Mezger, *The Rheology Handbook*, 2nd editio. Hannover: Coatings Compendia, 2019. doi: 10.1515/9783748600367-009.
- [32] L. del-Mazo-Barbara and M. P. Ginebra, “Rheological characterisation of ceramic inks for 3D direct ink writing: A review,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 16, pp. 18–33, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2021.08.031.
- [33] S. Michna, W. Wu, and J. A. Lewis, “Concentrated hydroxyapatite inks for direct-write assembly of 3-D periodic scaffolds,” *Biomaterials*, vol. 26, no. 28, pp. 5632–5639, 2005, doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.02.040.
- [34] S. Lamnini, H. Elsayed, Y. Lakhdar, F. Baino, F. Smeacetto, and E. Bernardo, “Robocasting of advanced ceramics: ink optimization and protocol to predict the printing parameters - A review,” *Heliyon*, vol. 8, no. 9, p. e10651, 2022, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e10651.
- [35] K. Cai *et al.*, “Geometrically complex silicon carbide structures fabricated by robocasting,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 8, pp. 2660–2666, 2012, doi: 10.1111/j.1551-2916.2012.05276.x.
- [36] X. Chi, H. Yang, S. Yang, and J. R. G. Evans, “Direct extrusion freeforming of ceramic pastes,” *17th Solid Free. Fabr. Symp. SFF 2006*, pp. 304–315, 2006.
- [37] R. A. Barry, R. F. Shepherd, J. N. Hanson, R. G. Nuzzo, P. Wiltzius, and J. A.

- Lewis, "Direct-write assembly of 3D hydrogel scaffolds for guided cell growth," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 23, pp. 2407–2410, 2009, doi: 10.1002/adma.200803702.
- [38] S. Zhao, W. Xiao, M. N. Rahaman, D. O'Brien, J. W. Seitz-Sampson, and B. Sonny Bal, "Robocasting of silicon nitride with controllable shape and architecture for biomedical applications," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 14, no. 2, pp. 117–127, 2017, doi: 10.1111/ijac.12633.
- [39] J. Franco, P. Hunger, M. E. Launey, A. P. Tomsia, and E. Saiz, "Direct write assembly of calcium phosphate scaffolds using a water-based hydrogel," *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 1, pp. 218–228, 2010, doi: 10.1016/J.ACTBIO.2009.06.031.
- [40] P. Miranda, A. Pajares, E. Saiz, A. P. Tomsia, and F. Guiberteau, "Mechanical properties of calcium phosphate scaffolds fabricated by robocasting," *J. Biomed. Mater. Res. A*, vol. 85, no. 1, pp. 218–227, Apr. 2008, doi: 10.1002/JBM.A.31587.
- [41] Y. Liu *et al.*, "Stereolithographical fabrication of dense Si₃N₄ ceramics by slurry optimization and pressure sintering," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 2, pp. 2063–2071, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.09.186.
- [42] A. M'Barki, L. Bocquet, and A. Stevenson, "Linking Rheology and Printability for Dense and Strong Ceramics by Direct Ink Writing," *Sci. Reports 2017 71*, vol. 7, no. 1, pp. 1–10, Jul. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-06115-0.
- [43] J. Baltazar, M. F. Rodrigues Pais Alves, M. A. Martins, P. M. C. Torres, C. Santos, and S. Olhero, "Flexural strength of 3Y-TZP bioceramics obtained by direct write assembly as function of residual connected-porosity," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 126, pp. 1–8, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.JMBBM.2021.105035.
- [44] W. Zou, P. Yang, L. Lin, Y. Li, and S. Wu, "Improving cure performance of Si₃N₄ suspension with a high refractive index resin for stereolithography-based additive manufacturing," *Ceram. Int.*, no. November 2021, pp. 1–8, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.01.124.
- [45] U. Senturk and M. Timucin, "Slip-casting properties of Si₃N₄ with Y₂O₃ and Al₂O₃ as sintering additives," *J. Mater. Sci. 1998 337*, vol. 33, no. 7, pp. 1881–1885, 1998, doi: 10.1023/A:1004361506723.

- [46] J. Carrapichano, A. Taillaire, F. Oliveira, and R. Silva, “Complete Densification of Si₃N₄ – SiC Ceramic Matrix Composites (CMC’s) by a Pressureless Sintering Route,” *Mater. Sci. Forum - MATER SCI FORUM*, vol. 455–456, pp. 225–229, May 2004, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.455-456.225.
- [47] S. S. Camargo, J. R. Gomes, J. M. Carrapichano, R. F. Silva, and C. A. Achete, “Silicon-incorporated diamond-like coatings for Si₃N₄ mechanical seals,” *Thin Solid Films*, vol. 482, no. 1–2, pp. 221–225, Jun. 2005, doi: 10.1016/J.TSF.2004.11.149.
- [48] M. I. L. L. de Oliveira, “Fabrico e caracterização de componentes cerâmicos para a fundição de ligas de alumínio,” Universidade de Aveiro, 2002.
- [49] M. I. L. L. Oliveira, K. Chen, and J. M. F. Ferreira, “Influence of powder pre-treatments on dispersion ability of aqueous silicon nitride-based suspensions,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 13, pp. 2413–2421, Nov. 2001, doi: 10.1016/S0955-2219(01)00202-3.
- [50] A. P. F. Albers, F. G. Melchiades, R. Machado, J. B. Baldo, and A. O. Boschi, “Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X,” *Cerâmica*, vol. 48, no. 305, pp. 34–37, 2002, doi: 10.1590/s0366-69132002000100008.
- [51] B. P. Singh, S. Gaydardzhiev, and P. Ay, “Stabilization of aqueous silicon nitride suspension with Dolapix A88,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 1, pp. 91–97, 2006, doi: 10.1081/DIS-200066756.
- [52] A. Benchabane and K. Bekkour, “Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 286, no. 10, pp. 1173–1180, 2008, doi: 10.1007/s00396-008-1882-2.
- [53] F. Chen, J. M. Wu, H. Q. Wu, Y. Chen, C. H. Li, and Y. S. Shi, “Microstructure and mechanical properties of 3Y-TZP dental ceramics fabricated by selective laser sintering combined with cold isostatic pressing,” *Int. J. Light. Mater. Manuf.*, vol. 1, no. 4, pp. 239–245, 2018, doi: 10.1016/j.ijlmm.2018.09.002.
- [54] “EN ISO 6872:2015: Zahnheilkunde - Keramische Werkstoffe.”

<https://scholar.google.com/scholar?q=EN ISO 6872:2015: Zahnheilkunde - Keramische Werkstoffe> (accessed Oct. 18, 2022).

- [55] M. Staudacher, T. Lube, J. Schlacher, and P. Supancic, "Comparison of biaxial strength measured with the Ball-on-Three-Balls- and the Ring-on-Ring-test," *Open Ceram.*, vol. 6, p. 100101, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.OCERAM.2021.100101.
- [56] L. C. Hwa, S. Rajoo, A. M. Noor, N. Ahmad, and M. B. Uday, "Recent advances in 3D printing of porous ceramics: A review," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 21, no. 6, pp. 323–347, Dec. 2017, doi: 10.1016/J.COSSMS.2017.08.002.
- [57] M. Mohammadi, G. Becker, S. Diener, J. M. Tulliani, N. Katsikis, and P. Palmero, "Robocasting of dense zirconia parts using commercial yttria-stabilized zirconia granules and ultrafine particles. Paste preparation, printing, mechanical properties," *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 2, pp. 1936–1946, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.09.278.
- [58] Y. Yang *et al.*, "Rheology of organics-free aqueous ceramic suspensions for additive manufacturing of dense silicon nitride ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 21, pp. 31941–31951, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2022.07.130.
- [59] S. Eqtesadi, A. Motealleh, P. Miranda, A. Lemos, A. Rebelo, and J. M. F. Ferreira, "A simple recipe for direct writing complex 45S5 Bioglass® 3D scaffolds," *Mater. Lett.*, vol. 93, pp. 68–71, Feb. 2013, doi: 10.1016/J.MATLET.2012.11.043.
- [60] B. Nan, S. Olhero, R. Pinho, P. M. Vilarinho, T. W. Button, and J. M. F. Ferreira, "Direct ink writing of macroporous lead-free piezoelectric Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, no. 6, pp. 3191–3203, Jun. 2019, doi: 10.1111/JACE.16220.
- [61] C. F. Marques *et al.*, "Biphasic calcium phosphate scaffolds fabricated by direct write assembly: Mechanical, anti-microbial and osteoblastic properties," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 1, pp. 359–368, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2016.08.018.
- [62] E. Peng, D. Zhang, J. Ding, E. Peng, D. Zhang, and J. Ding, "Ceramic Robocasting: Recent Achievements, Potential, and Future Developments," *Adv. Mater.*, vol. 30,

- no. 47, p. 1802404, Nov. 2018, doi: 10.1002/ADMA.201802404.
- [63] Z. Fu, M. Freihart, L. Wahl, T. Fey, P. Greil, and N. Travitzky, “Micro- and macroscopic design of alumina ceramics by robocasting,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 9, pp. 3115–3124, Aug. 2017, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2017.03.052.
- [64] E. Fuente, A. Blanco, C. Negro, M. A. Pelach, P. Mutje, and J. Tijero, “Study of filler flocculation mechanisms and floe properties induced by polyethylenimine,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 15, pp. 5616–5621, Jul. 2005, doi: 10.1021/IE0503491/ASSET/IMAGES/LARGE/IE0503491F00009.JPEG.
- [65] S. Eqtesadi *et al.*, “Fabricating geometrically-complex B4C ceramic components by robocasting and pressureless spark plasma sintering,” *Scr. Mater.*, vol. 145, pp. 14–18, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.SCRIPTAMAT.2017.10.001.
- [66] M. Faria, “Fabrico rápido de produtos em porcelana por robocasting”. Tese de mestrado. Universidade de Aveiro, 2016.
- [67] D. GL, B. TK, and R. MJ, “Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials,” in *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, A. H. Committee, Ed. ASM International, 1990, pp. 583–588. doi: 10.31399/ASM.HB.V02.9781627081627.
- [68] B. S. Bal and M. N. Rahaman, “Orthopedic applications of silicon nitride ceramics,” *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 8, pp. 2889–2898, 2012, doi: 10.1016/J.ACTBIO.2012.04.031.
- [69] I. Clarke, J. Lazenec, E. Smith, N. Sugano, B. McEntire, and G. Pezzotti, “Ceramic-on-Ceramic Bearings: Simulator Wear Compared to Clinical Retrieval Data,” in *Materials for Total Joint Arthroplasty*, IMPERIAL COLLEGE PRESS, 2015. doi: 10.1142/P1012.
- [70] L. Wu and Y. Jiang, “The Influence of Sintering Temperature on Properties and Microstructure of TiN/Si3N4 Composite,” *Key Eng. Mater.*, vol. 512–515, pp. 878–882, 2012, doi: 10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/KEM.512-515.878.
- [71] K. V. Manukyan, S. L. Kharatyan, G. Blugan, and J. Kuebler, “Combustion

- synthesis and compaction of Si₃N₄–TiN composite powder,” *Ceram. Int.*, vol. 33, no. 3, pp. 379–383, Apr. 2007, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2005.10.006.
- [72] A. A. Altun, T. Prochaska, T. Konegger, and M. Schwentenwein, “Dense, strong, and precise silicon nitride-based ceramic parts by lithography-based ceramic manufacturing,” *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 3, pp. 1–12, 2020, doi: 10.3390/app10030996.
- [73] M. Li *et al.*, “Preparation and properties of Si₃N₄ ceramics via digital light processing using Si₃N₄ powder coated with Al₂O₃-Y₂O₃ sintering additives,” *Addit. Manuf.*, vol. 53, p. 102713, May 2022, doi: 10.1016/J.ADDMA.2022.102713.
- [74] B. Cappi, E. Özkol, J. Ebert, and R. Telle, “Direct inkjet printing of Si₃N₄: Characterization of ink, green bodies and microstructure,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 13, pp. 2625–2628, Sep. 2008, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2008.03.004.
- [75] S. Yu *et al.*, “Fabrication of Si₃N₄–SiC/SiO₂ composites using 3D printing and infiltration processing,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 20, pp. 28218–28225, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2021.06.235.
- [76] S. Diener *et al.*, “X-ray microtomography investigations on the residual pore structure in silicon nitride bars manufactured by direct ink writing using different printing patterns,” *Open Ceram.*, vol. 5, p. 100042, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.OCERAM.2020.100042.
- [77] I. F. Coutinho, P. Cipriano da Silva, L. P. Moreira, K. Strecker, M. F. R. P. Alves, and C. dos Santos, “Experimental analysis and numerical simulations of the mechanical properties of a (Ce,Y)-TZP/Al₂O₃/H₆A ceramic composite containing coupled toughening mechanisms,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 129, pp. 1–9, May 2022, doi: 10.1016/J.JMBBM.2022.105171.
- [78] Y. W. Kim, M. Mitomo, and N. Hirosaki, “R-curve behaviour and microstructure of sintered silicon nitride,” *J. Mater. Sci. 1995 3020*, vol. 30, no. 20, pp. 5178–5184, Sep. 2004, doi: 10.1007/BF00356067.
- [79] G. A. Levesque and N. K. Arakere, “Critical Flaw Size in Silicon Nitride Ball

Bearings,” <https://doi.org/10.1080/10402000903491291>, vol. 53, no. 4, pp. 511–519, Jul. 2010, doi: 10.1080/10402000903491291.

[80] All3DP, “All3DP,” 2019. <https://all3dp.com/pro/> (accessed Dec. 10, 2021).