



IMPRESSÃO 3D DE CERÂMICA AVANÇADA POR FOTOPOLIMERIZAÇÃO EM CUBA: COMPARAÇÃO ENTRE EQUIPAMENTO COMERCIAL E PROTÓTIPO

Italo Leite de Camargo, Departamento de Engenharia Mecânica da EESC-USP e IFSP-Itaquaquecetuba,
italo.camargo@usp.br

Rogério Erbereli, Departamento de Engenharia Mecânica da EESC-USP, rogerio.erbereli@usp.br

Mateus Mota Moraes, Departamento de Engenharia Mecânica da EESC-USP, mateus.moraes@usp.br

João Fiore Parreira Lovo, Departamento de Engenharia Mecânica da EESC-USP, joao.lovo@usp.br

Carlos Alberto Fortulan, Departamento de Engenharia Mecânica da EESC-USP, fortulan@usp.br

Resumo Cerâmicas avançadas têm aplicações odontológicas, em sensores automotivos, próteses, trocadores de calor, etc. A fotopolimerização em cuba é um método de manufatura aditiva que permite atender à demanda por peças cerâmicas complexas em pequena escala. Contudo, os poucos equipamentos para fabricação de cerâmica avançadas, que usam suspensões viscosas com alto carregamento sólido, superam US\$100.000,00. Neste trabalho, diferentes suspensões cerâmicas fotopolimerizáveis foram testadas em um equipamento comercial de baixo custo usualmente empregado na impressão de polímeros e em um protótipo construído. Ambos os equipamentos se mostraram capazes de fabricar peças cerâmicas. O equipamento comercial é capaz de produzir peças maiores e com maior velocidade. Em contrapartida, o protótipo é mais versátil, conseguindo trabalhar com mais materiais, mesmo os de maior viscosidade. O presente trabalho aponta a possibilidade do uso da técnica sem altos investimentos e evidencia a importância do preparo de suspensões coloidais com o comportamento reológico adequado para cada equipamento.

Palavras-chave: Manufatura Aditiva. Impressão 3D. Cerâmica. Fotopolimerização em Cuba.

1. INTRODUÇÃO

As marcantes propriedades de materiais cerâmicos avançados e suas aplicações em diversas áreas tem aumentado a demanda por componentes cerâmicos personalizados (ou em pequena escala) com geometrias complexas. Neste contexto, a manufatura aditiva (impressão 3D) possibilita a fabricação de peças cerâmicas sem os elevados custos de molde usualmente associados ao processamento convencional (Schwentenwein and Homa, 2015; Zhang et al., 2020).

Embora atualmente vários processos de manufatura aditiva possam fabricar peças cerâmicas, poucos deles são capazes de produzir componentes cerâmicos de alto desempenho (Wang, 2013) e com excelente precisão dimensional (Lian et al., 2017; Santoliquido et al., 2019), dentre os quais se destaca os métodos de fotopolimerização em cuba. De acordo com a ISO/ASTM, fotopolimerização em cuba (“vat photopolymerization”) é um processo de manufatura aditiva em que uma matéria prima líquida fotopolimerizável contida em uma cuba é curada seletivamente por uma polimerização ativada por luz (ISO, 2015). Quando aplicado na fabricação cerâmica, esse é um método indireto, em que um corpo verde (com componentes orgânicos) é formado e posteriormente queimado para remoção da parte orgânica e sinterizado (Balla et al., 2008).

Os processos de fotopolimerização em cuba podem ser divididos de acordo com o sentido de fabricação. Na abordagem “*top-down*” (Figura 1a), a luz incide por cima, criando uma camada na parte superior da cuba. Em seguida, a plataforma de construção é movimentada para baixo e uma nova camada de matéria prima é criada entre peça que está sendo impressa e a fonte de luz, com o auxílio de um sistema de recobrimento (Ahrens, 2017; Lovo et al., 2020; Santoliquido et al., 2019). Por outro lado, na abordagem “*bottom-up*” (Figura 1b), a luz incide por baixo, atravessando o fundo transparente da cuba e criando uma camada. Em seguida, a plataforma se desloca para cima, promovendo a separação entre a última camada formada e o fundo da cuba, permitindo que uma nova camada de matéria prima seja posicionada para dar sequência ao processo (Ahrens, 2017; Santoliquido et al., 2019). Tanto a etapa de desprendimento periódico, que gera tensões e deformações na peça impressa, quanto a formação de nova camada de matéria prima são dificultadas em suspensões viscosas (como as suspensões cerâmicas com alto carregamento sólido) (Dumene et al., 2018; Santoliquido et al., 2019).

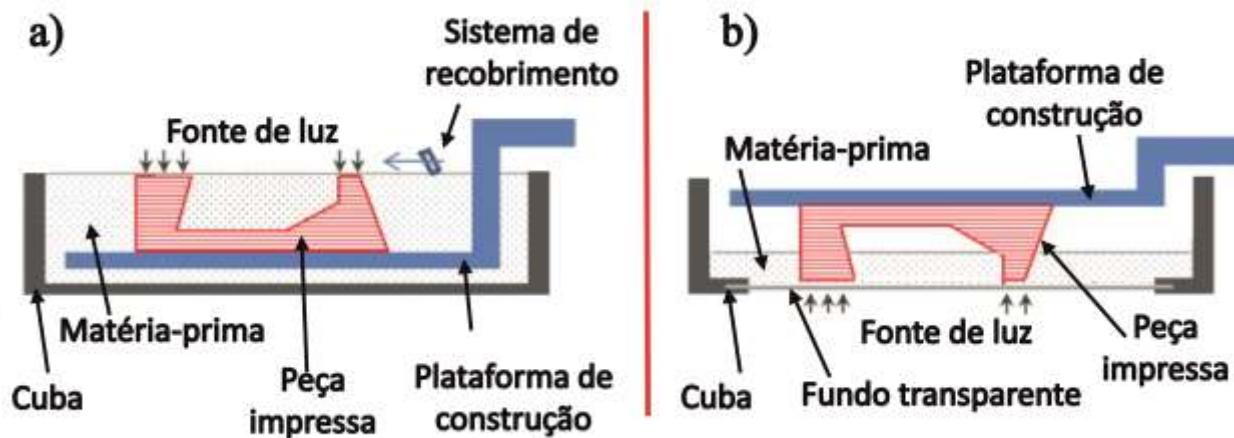


Figura 1. Diferentes abordagens para a manufatura aditiva por fotopolimerização em cuba. a) “*top-down*”. b) “*bottom-up*”, Adaptado de Emami (2014)

A maior parte dos equipamentos por fotopolimerização em cuba comerciais são “*bottom-up*”, não tendo sido projetados para trabalhar na fabricação de componentes cerâmicos. Assim, os poucos equipamentos indicados para a fabricação de cerâmica avançada são sistema industriais de alto custo (Diptanshu et al., 2019) e esforços têm sido feito para contornar esse obstáculo (Olmos et al., 2017; Santoliquido et al., 2021; Varghese et al., 2018; Wang and Dommati, 2018). Neste trabalho, é avaliada a viabilidade de fabricação de corpos cerâmicos em um equipamento comercial “*bottom-up*” de baixo custo e em um protótipo “*top-down*” desenvolvido e realizada uma comparação entre os dois equipamentos considerando-se a capacidade de trabalhar com diferentes suspensões cerâmicas, tamanho máximo de peça fabricada, espessura de camada e velocidade de impressão.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Diferentes suspensões cerâmicas fotopolimerizáveis de zircônia e mulita foram preparadas baseadas nas formulações propostas por Camargo et al. (2021a, 2021c). Desta forma, pó de zircônia parcialmente estabilizada (TZ-3Y-E, Tosoh Corporation, Japão) ou pó moído de mulita eletrofundida (MUB, Elfusa, Brasil), um monômero (PEGDA 250, Sigma Aldrich, EUA), um fotoiniciador (PPO, Sigma Aldrich, EUA) e um dispersante (DISPERBYK-111, BYK-Chemie, Alemanha) foram processados em um moinho de bolas por 24 horas para criar suspensões homogêneas com até 50% de volume de partículas cerâmicas. O comportamento reológico das suspensões foi medido utilizando-se um viscosímetro rotacional em temperatura entre 23 e 25 °C. Para efeito de comparação, serão apresentados os dados de viscosidade na taxa de cisalhamento de 30 s^{-1} , valor padrão em trabalhos relacionados e que encontra-se dentro da faixa usual de operação durante o recobrimento de novas camadas na fotopolimerização em cuba cerâmica (Camargo et al., 2021d; Li et al., 2020).

Em seguida, essas suspensões foram testadas na fabricação de corpos cerâmicos verdes em dois equipamentos de manufatura aditiva por fotopolimerização em cuba: uma impressora 3D comercial, usualmente empregada na impressão de polímeros, do tipo “*bottom-up*” (LD-002H, Creality) de baixo custo (~US\$500,00), e em um protótipo “*top-down*” que possui um sistema de recobrimento com duas lâminas com funções distintas, cujos detalhes da construção e do funcionamento foram apresentados em trabalho anterior (Camargo et al., 2021b). Embora seja difícil avaliar o custo do protótipo construído, visto que grande parte dos componentes foram reutilizados, estima-se que o custo de um protótipo com componentes novos e dedicados seria de aproximadamente US\$2.000,00. As peças impressas foram lavadas com álcool isopropílico e secas na estufa por 12 horas a 100 °C.

3. RESULTADOS

A comparação dos dois equipamentos analisados em relação a capacidade de trabalhar com diferentes suspensões cerâmicas, tamanho máximo de peça fabricada, espessura de camada e velocidade de impressão são apresentados nesta seção.

3.1. Suspensões diversas

Portal de Eventos Científicos da Escola de Engenharia de São Carlos



O equipamento comercial foi capaz de imprimir apenas com suspensões de mulita, que por utilizarem um pó com tamanho de partícula maior (tamanho médio de $0,6 \mu\text{m}$), apresentavam menor viscosidade. Assim, foram fabricados corpos cerâmicos (Figura 2a e 2b) com suspensões de até $0,8 \text{ Pa.s}$ a 30 s^{-1} . Suspensões mais viscosas, como a de zircônia ($2,3 \text{ Pa.s}$ a 30 s^{-1}), apresentaram falha durante o processo de fabricação. Nesse caso, a primeira camada não se aderiu à plataforma de construção e ficou presa no fundo transparente da cuba, problema denominado de *sticking* (Roach et al., 2018), conforme ilustrado nas Figura 2c e 2d. A influência não apenas da viscosidade, mas também da matéria prima cerâmica (composição, geometria, etc) na capacidade de impressão deste equipamento pode ser assunto de trabalhos futuros.

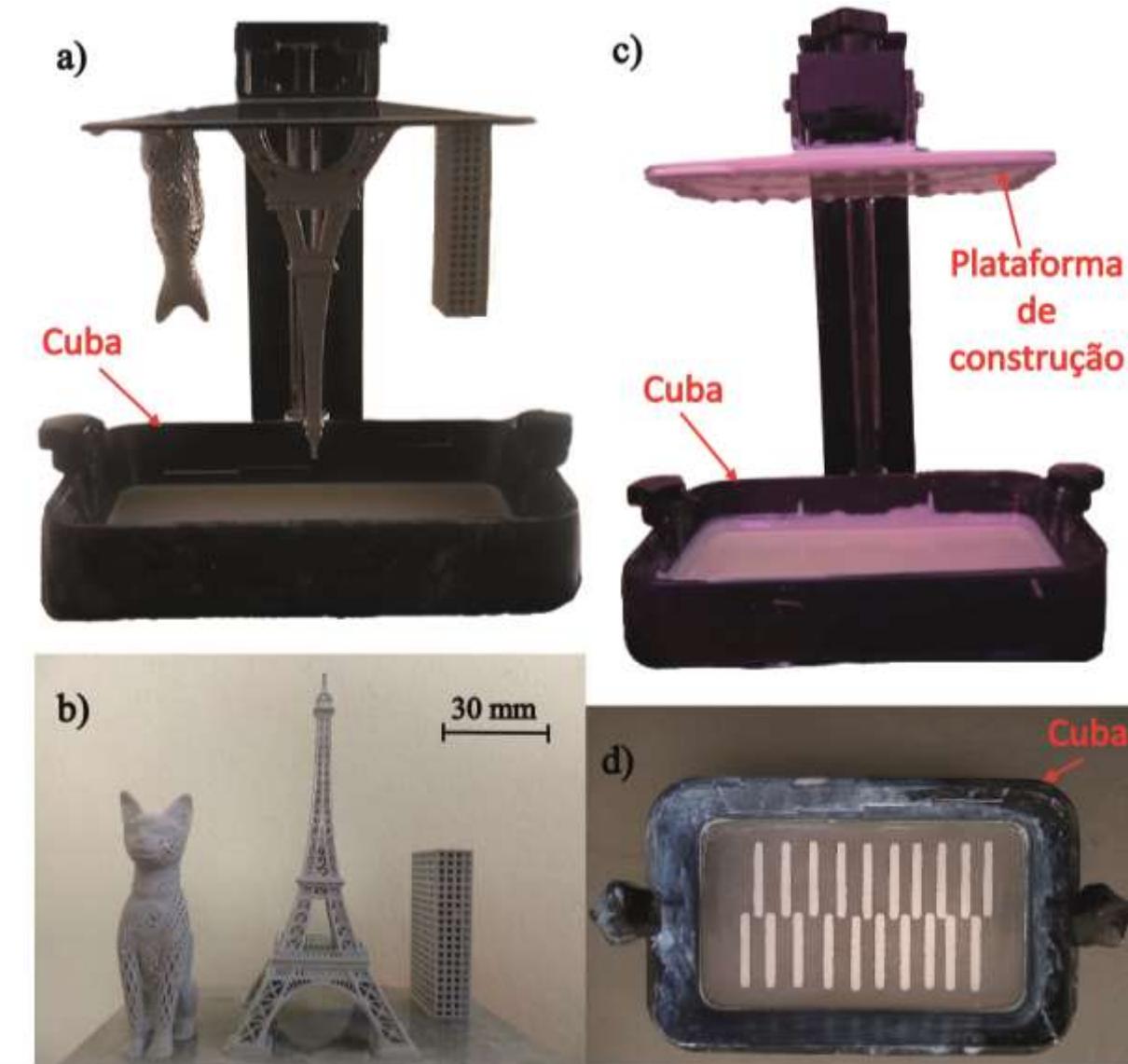


Figura 2. Teste de impressão 3D cerâmica em equipamento comercial “bottom-up” (LD-002H, Creality). a) Vista frontal de impressão bem-sucedida com suspensão de mulita. b) Corpos verdes de mulita impressos. c) Vista frontal de falha na impressão “sticking” com suspensão de zircônia, sem nenhuma peça formada na plataforma de construção. d) Vista superior da cuba após retirada da suspensão depois de falha de impressão “sticking”: a primeira camada não se adere à plataforma de construção e fica aderida no fundo transparente da cuba.

O protótipo “top-down” foi capaz de imprimir com todas as formulações testadas (Figura 3). Isso é possível graças ao seu sistema de recobrimento que proporciona a criação de camadas micrométricas uniformes e de espessura constante mesmo com suspensões viscosas que superam os $2,0 \text{ Pa.s}$ a 30 s^{-1} .

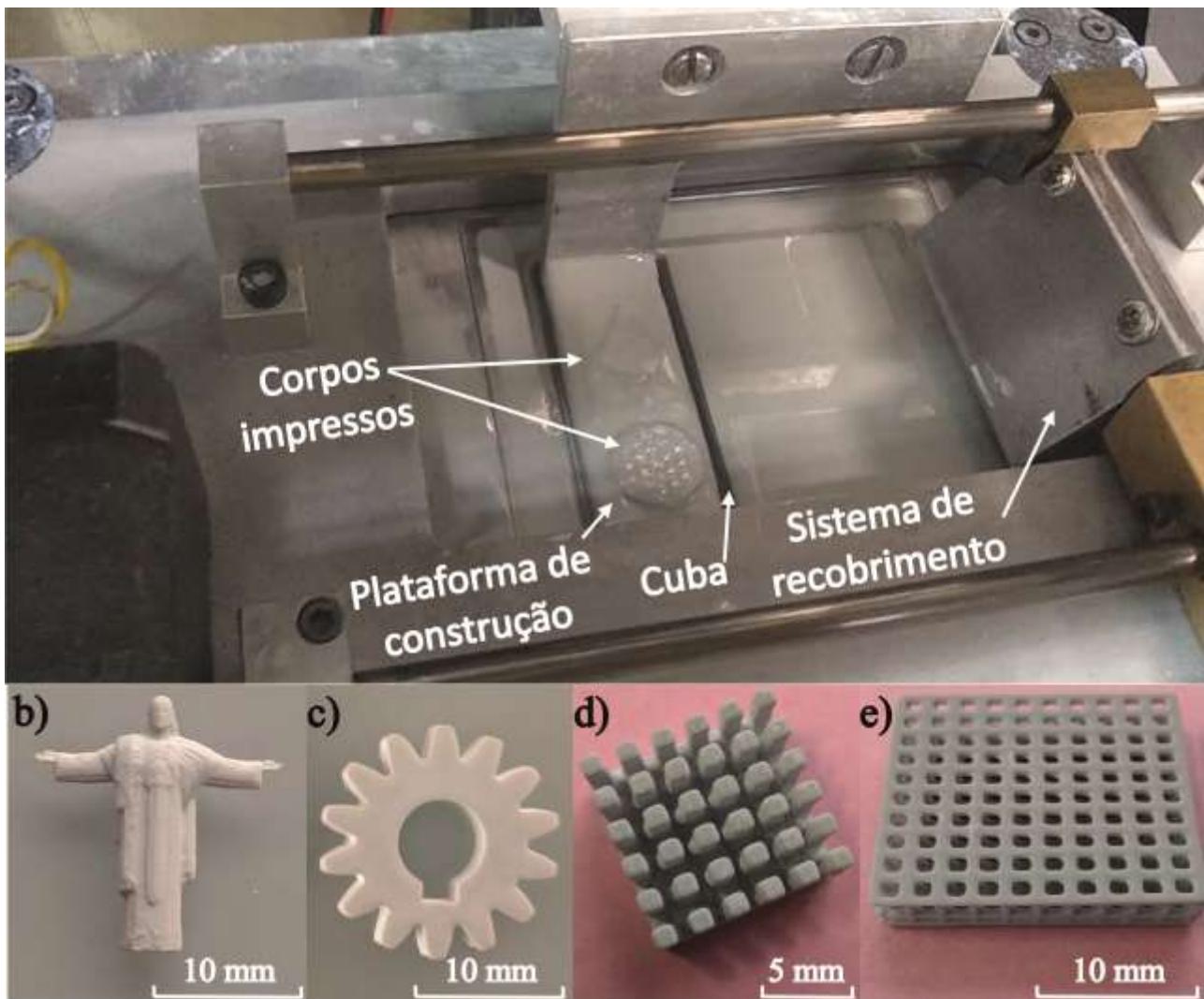


Figura 3. Teste de impressão 3D cerâmica em protótipo “top-down” construído. a) Vista de impressão bem-sucedida com suspensão de mulita. b) Adaptação da estátua do Cristo Redentor impressa em zircônia. c) Engrenagem impressa em zircônia. d) Componente impresso em mulita. e) *Scaffold* impresso em mulita.

3.2. Tamanho máximo de peça impressa

O equipamento comercial conta com um grande volume de impressão ($130 \times 82 \times 160 \text{ mm}^3$). Isso é possível, visto que a abordagem “bottom-up”, com a formação de camadas ocorrendo sempre no fundo da cuba, permite o funcionamento do equipamento sem que a mesma esteja cheia, diminuindo custos de experimentos e desperdícios (Emami et al., 2014; Lian et al., 2017; Varghese et al., 2018). Desta forma, tal equipamento é capaz de fabricar peças cerâmicas que ultrapassam os 100 mm de altura (conforme ilustrado pela Torre Eiffel, na figura 2b).

Por outro lado, a formação de camadas no fundo transparente da cuba na abordagem “bottom-up” exige um desprendimento periódico do componente sendo fabricado, que é agravado para suspensões com alta viscosidade, que causam alta aderência da peça com a parte inferior da cuba (Dumene et al., 2018) e também para peças com grandes seções transversais (Huang and Jiang, 2005). Por exemplo, neste trabalho, peças com seções transversais superiores a 1000 mm^2 falharam mesmo com as barbotinas menos viscosas.

Por sua vez, o protótipo “top-down”, com a formação de camadas ocorrendo na parte superior da cuba, precisa que a cuba esteja cheia para que ocorra a fabricação de peças (Wu et al., 2019). Portanto, o equipamento conta com um menor volume de impressão ($50 \times 20 \times 25 \text{ mm}^3$) para viabilizar a realização de experimentos sem o uso de uma grande quantidade de matéria prima, o que restringe sua aplicação apenas para peças menores do que as produzidas pelo equipamento.

Portal de Eventos Científicos da Escola de Engenharia de São Carlos



comercial. É possível superar tal limitação com aumento da cuba e da plataforma de construção, o que, por outro lado, aumentaria a quantidade de material necessário para a fabricação.

3.3. Espessura de camada e velocidade de impressão

O equipamento comercial foi capaz de fabricar corpos cerâmicos com espessura de camada de 50 μm , mesma especificação indicada pelo fabricante para a impressão de materiais poliméricos. Tal equipamento foi capaz de imprimir com uma produtividade (velocidade de impressão) de aproximadamente 13 mm/hora. Por outro lado, o protótipo “*top-down*” apresentou os melhores resultados nas fabricações com espessura de camada de 100 μm e velocidade de impressão de aproximadamente 10 mm/hora. A Tabela 1 apresenta um resumo desse comparativo, evidenciando que o protótipo tem grande desvantagem em relação ao alto tempo de emissão de luz necessário para formação das camadas. Isso é explicado pelo fato da impressora LD-002H contar com uma fonte de luz monocromática com comprimento de onda que correspondente à faixa de maior absorção de luz do fotoiniciador, enquanto o protótipo usa um projetor de slides comercial com lâmpada de vapor de mercúrio, após remoção do seu filtro UV, com emissão ocorrendo predominantemente na faixa de luz visível e desta forma tem apenas uma pequena parcela de irradiação útil, visto que o fotoiniciador utilizado tem absorção de luz efetiva até 420 nm (Bertolo et al., 2017; Green, 2010; Wei et al., 2020)

Tabela 1. Comparativo dos tempos de impressão, espessura de camada e produtividade para os diferentes equipamentos analisados na fabricação de corpos cerâmicos

| Equipamento | Tempo de emissão de luz por camada (s) | Tempo total por camada (s) | Espessura de camada (μm) | Tempo por mm de impressão (s) |
|-------------------------------|--|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| Creality LD-002H | 2 | 13,5 | 50 | 270 |
| Protótipo “ <i>top-down</i> ” | 20 | 36 | 100 | 360 |

4. CONCLUSÕES E DISCUSSÕES

O equipamento comercial de baixo custo e o protótipo construído se mostraram capazes de fabricar peças cerâmicas por fotopolimerização em cuba, apontando a possibilidade do uso da técnica sem a necessidade de equipamentos custosos. No comparativo feito entre os dois equipamentos, o protótipo construído mostrou-se mais versátil, pela sua capacidade de trabalhar com suspensões diversas devido a sua abordagem “*top-down*” com sistema de recobrimento que forma camadas micrométricas uniformes e de espessura constante mesmo com suspensões viscosas. Por outro lado, esse dispositivo foi projetado apenas para fabricação de peças menores, visto que seu uso exige que a cuba esteja sempre cheia e desta forma um grande volume de impressão implicaria em grande quantidade de matéria prima necessária para realização de experimentos. Ainda, o protótipo apresenta menor produtividade, que é explicada, principalmente, pela necessidade de alto tempo de emissão de luz para formação de camadas devido ao uso de um projetor de luz comercial com pequena parcela de irradiação útil. Essas desvantagens do protótipo podem ser superadas com a troca da cuba e plataforma de construção dependendo da peça a ser impressa e de um projetor de luz UV dedicado para o propósito.

5. REFERÊNCIAS

- Ahrens CH. Processos de AM por fotopolimerização em cuba. In: Volpato N, editor. Manufatura Aditiva Tecnol. e Apl. da Impressão 3D. 1st ed., Blucher; 2017, p. 129–44.
- Balla VK, Bose S, Bandyopadhyay A. Processing of bulk alumina ceramics using laser engineered net shaping. *Int J Appl Ceram Technol* 2008;5:234–42. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2008.02202.x>.
- Bertolo MVL, Moraes R de CM, Pfeifer C, Salgado VE, Correr ARC, Schneider LFJ. Influence of photoinitiator system on physical-chemical properties of experimental self-adhesive composites. *Braz Dent J* 2017;28:35–9. <https://doi.org/10.1590/0103-6440201700841>.
- Camargo IL de, Erbereli R, Fortulan CA. Additive manufacturing of electrofused mullite slurry by digital light processing. *J Eur Ceram Soc* 2021a;41:7182–8. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.005>.
- Camargo IL de, Erbereli R, Lovo JFP, Fortulan CA. DLP 3D Printer with innovative recoating system. Proc. 6th Brazilian Technol. Symp., Springer, Cham; 2021b, p. 609–16. https://doi.org/10.1007/978-3-030-75680-2_67.
- Camargo IL de, Erbeteli R, Taylor H, Fortulan CA. 3Y-TZP DLP additive manufacturing: solvent-free slurry development and characterization. *Mater Res* 2021c;24:e20200457. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2020-0457>.
- Camargo IL de, Moraes MM, Fortulan CA, Branciforti MC. A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization. *Ceram Int* 2021d;47:11906–21.



<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.031>.

Diptanshu, Miao G, Ma C. Vat photopolymerization 3D printing of ceramics: Effects of fine powder. *Manuf Lett* 2019;21:20–3. <https://doi.org/10.1016/j.mfglet.2019.07.001>.

Dumene R, Earle G, Williams C. Characterization of additively manufactured cellular alumina dielectric structures. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul* 2018;25:2236–40. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2018.007444>.

Emami MM, Barazandeh F, Yaghmaie F. Scanning-projection based stereolithography: Method and structure. *Sensors Actuators, A Phys* 2014;218:116–24. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2014.08.002>.

Green WA. Industrial Photoinitiators: A technical guide. CRC Press - Taylor & Francis Group; 2010.
<https://doi.org/10.1201/9781439827468>.

Huang Y-M, Jiang C-P. On-line force monitoring of platform ascending rapid prototyping system. *J Mater Process Technol* 2005;159:257–64. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.05.015>.

ISO IO for S. ISO/ASTM 52900:2015(en), Additive manufacturing — General principles — Terminology 2015.

Li X, Zhong H, Zhang J, Duan Y, Bai H, Li J, et al. Dispersion and properties of zirconia suspensions for stereolithography. *Int J Appl Ceram Technol* 2020;17:239–47. <https://doi.org/10.1111/ijac.13321>.

Lian Q, Yang F, Xin H, Li D. Oxygen-controlled bottom-up mask-projection stereolithography for ceramic 3D printing. *Ceram Int* 2017;43:14956–61. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.014>.

Lovo JFP, Camargo IL de, Erbereli R, Morais MM, Fortulan CA. Vat Photopolymerization Additive Manufacturing Resins : Analysis and Case Study. *Mater Res* 2020;23:e20200010. <https://doi.org/https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0010>.

Olmos LG, Lovo JFP, Camargo IL De, Consoni CR, Fortulan CA. 3D DLP ADDITIVE MANUFACTURING : PRINTER AND VALIDATION. 24th ABCM Int. Congr. Mech. Eng., Curitiba, BR: 2017.

Roach M, Keicher D, Maines E, Wall B, Wall C, Lavin J, et al. Mechanical challenges of 3D printing ceramics using digital light processing. *Proc. 29th Annu. Int. Solid Free. Fabr. Symp. - An Addit. Manuf. Conf.*, 2018.

Santoliquido O, Camerota F, Rosa A, Ortona A. A novel device to simply 3D print bulk green ceramic components by stereolithography employing viscous slurries. *Open Ceram* 2021;5:100089.
<https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100089>.

Santoliquido O, Colombo P, Ortona A. Additive Manufacturing of ceramic components by Digital Light Processing: A comparison between the “bottom-up” and the “top-down” approaches. *J Eur Ceram Soc* 2019;39:2140–8.

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.044>.

Schwentenwein M, Homa J. Additive manufacturing of dense alumina ceramics. *Int J Appl Ceram Technol* 2015;12:1–7. <https://doi.org/10.1111/ijac.12319>.

Varghese G, Moral M, Castro-García M, López-lópez JJ, Marín-Rueda JR, Yagüe-Alcaraz V, et al. Fabrication and characterisation of ceramics via low-cost DLP 3D printing. *Bol La Soc Esp Ceram y Vidr* 2018;57:9–18.

<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2017.09.004>.

Wang J. A Novel Fabrication Method of High Strength Alumina Ceramic Parts Based on Solvent-based Slurry Stereolithography and Sintering. *Int J Precis Eng Manuf* 2013;14:485–91. <https://doi.org/10.1007/s12541-013-0065-3>.

Wang JC, Dommati H. Fabrication of zirconia ceramic parts by using solvent-based slurry stereolithography and sintering. *Int J Adv Manuf Technol* 2018;98:1537–46. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-2349-3>.

Wei Y, Zhao D, Cao Q, Wang J, Wu Y, Yuan B, et al. Stereolithography-Based Additive Manufacturing of High-Performance Osteoinductive Calcium Phosphate Ceramics by a Digital Light-Processing System. *ACS Biomater Sci Eng* 2020;6:1787–97. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.9b01663>.

Wu X, Lian Q, Li D, Jin Z. Biphasic osteochondral scaffold fabrication using multi-material mask projection stereolithography. *Rapid Prototyp J* 2019;25:277–88. <https://doi.org/10.1108/RPJ-07-2017-0144>.

Zhang K, He R, Ding G, Feng C, Song W, Fang D. Digital light processing of 3Y-TZP strengthened ZrO₂ ceramics. *Mater Sci Eng A* 2020;774:138768. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138768>.

6. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) – Bolsa de estudos (processo 140797/2020-3).

7. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.