

## 15º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP - 2024

### CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS PARA A MANUFATURA ADITIVA DE PEÇAS DE $SiO_2$ POR FOTOPOLIMERIZAÇÃO EM CUBA

RAFAEL OLIVEIRA DA COSTA<sup>1</sup>, ANA PAULA DA LUZ<sup>2</sup>, ITALO LEITE DE CAMARGO<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Graduando em Engenharia Mecânica, Bolsista PIBITI, IFSP, Campus Itaquaquecetuba, oliveira.rafael0191@gmail.com.

<sup>2</sup> Profa. Dra., UFSCAR, Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa, analuz@ufscar.br.

<sup>3</sup> Prof. Dr., IFSP, Câmpus Itaquaquecetuba (Mecânica), italo.camargo@ifsp.edu.br.

Área de conhecimento (Tabela CNPq): 3.03.05.02-0 Cerâmicos

**RESUMO:** A manufatura aditiva por fotopolimerização em cuba possibilita a produção de peças cerâmicas com geometria complexa, alta resolução e excelente acabamento superficial. No entanto, há uma carência de matérias-primas disponíveis para a produção de componentes cerâmicos utilizando essa tecnologia. Neste trabalho, uma resina cerâmica comercial (Alphasense) e uma suspensão fotopolimerizável desenvolvida (SSD) foram caracterizadas e testadas em uma impressora 3D utilizando a técnica de processamento digital de luz (DLP). Ambas as suspensões consideradas continham predominantemente  $SiO_2$  como material cerâmico. Ensaios reológicos indicaram que as suspensões analisadas eram adequadas para o processo. No entanto, a resina comercial apresentou um comportamento de cura limitado, exigindo que as peças fabricadas com espessura de camada reduzida e alto tempo de exposição de luz por camada, o que proporcionou perda na definição dos detalhes. Esse comportamento não foi observado na suspensão SSD, permitindo a fabricação de peças detalhadas com espessura de camada padrão da impressora 3D. As duas matérias-primas estudadas permitiram a fabricação de peças cerâmicas via DLP. Entretanto, após as etapas de debinding e sinterização a 1400 °C, os corpos de prova apresentaram elevada porosidade (>50%) e resistência mecânica limitada. Portanto, a influência de aditivos e do aumento da temperatura de sinterização nas propriedades das peças finais devem ser explorados em trabalhos futuros.

**PALAVRAS-CHAVE:** manufatura aditiva; cerâmica; fotopolimerização em cuba

### CHARACTERIZATION OF FEEDSTOCK FOR THE ADDITIVE MANUFACTURING OF $SiO_2$ PARTS VIA VAT PHOTOPOLYMERIZATION

**ABSTRACT:** Vat photopolymerization additive manufacturing enables the production of ceramic parts with complex geometry, high resolution, and excellent surface finish. However, there is a shortage of raw materials available for the production of ceramic components using this technology. In this work, a commercial ceramic resin (Alphasense) and a developed photopolymerizable suspension (SSD) were characterized and tested in a 3D printer using the digital light processing (DLP) technique. Both suspensions primarily contained  $SiO_2$  as the ceramic material. Rheological tests indicated that the analyzed suspensions were suitable for the process. However, the commercial resin exhibited limited curing behavior, requiring the fabrication of parts with reduced layer thickness and increased light exposure per layer, leading to a loss of detail definition. This behavior was not observed in the SSD suspension, allowing the fabrication of detailed parts with the standard layer thickness of the 3D printer. Both raw materials allowed for the production of ceramic parts via DLP. However, after the debinding and sintering stages at 1400 °C, the test specimens exhibited high porosity (>50%) and limited mechanical strength. Therefore, the influence of additives and the increase in sintering temperature on the properties of the final parts should be explored in future work.

**KEYWORDS:** additive manufacturing; ceramics; vat photopolymerization.

## INTRODUÇÃO

Manufatura aditiva, também conhecida como impressão 3D, refere-se a um conjunto de processos para a fabricação de peças através da adição sucessiva de material, camada por camada. Através dessa técnica os materiais poliméricos já tiveram um grande desenvolvimento e os materiais cerâmicos também ganharam espaço neste cenário nos últimos anos. A fabricação de materiais cerâmicos com o uso de impressão 3D apresenta diversas vantagens para a indústria, como a produção de peças cerâmicas com liberdade geométrica, tornando-se uma alternativa mais econômica e com um tempo de produção reduzido para a produção de componentes em pequena escala (Camargo; Fortulan; Colorado, 2022).

Ainda que diferentes técnicas de manufatura aditiva consigam produzir peças cerâmicas (Galante; Figueiredo-Pina; Serro, 2019), o método por fotopolimerização em cuba é proeminente por sua capacidade de manufaturar estruturas delicadas com ótima precisão dimensional e bom acabamento superficial (Santoliquido; Colombo; Ortona, 2019). Esta tecnologia da manufatura aditiva utiliza como matéria-prima um líquido fotopolimerizável contido em uma cuba que é curado seletivamente por polimerização ativada por luz para criar objetos tridimensionais camada por camada. Na fabricação cerâmica, esse método envolve o uso de suspensões cerâmicas fotossensíveis.

Apesar dos benefícios, há uma carência significativa de pesquisas sobre a otimização de materiais e processos na manufatura aditiva de cerâmicas, limitando seu avanço. Por exemplo, o uso do quartzo como matéria-prima para manufatura aditiva ainda é pouco explorado e nunca foi relatado no processo de fotopolimerização em cuba. À vista disso, neste trabalho, uma resina cerâmica comercial (Alphasense) e uma suspensão fotopolimerizável desenvolvida (SSD) foram caracterizadas e testadas na fabricação de componentes cerâmicos utilizando a técnica de processamento digital de luz (DLP).

## MATERIAL E MÉTODOS

### **Preparo da suspensão fotopolimerizável desenvolvida (SSD)**

Primeiramente pó de quartzo (MCQ-325, Minasolo) foi processado em um moinho de bolas por 7 dias, visando à obtenção de pó adequado para o preparo de suspensões para o processo de fotopolimerização em cuba, obtendo-se um tamanho médio de partículas de ( $d_{50}$ ) de 1,7  $\mu\text{m}$ .

Para o preparo da suspensão fotopolimerizável desenvolvida (SSD), o pó de quartzo moído (40 % v/v), um monômero (PEGDA 250, Sigma Aldrich), um fotoiniciador (PPO, Sigma Aldrich) e um dispersante (DISPERBYK - 111, BYK-Chemie) foram processados em um moinho de bolas por 24 horas para quebrar os aglomerados e homogeneizar as suspensões, usando o procedimento que vem sendo adotado pelo nosso grupo de pesquisa (Camargo et al., 2021).

### **Caracterização das suspensões**

Neste trabalho, a SSD e uma resina cerâmica comercial (Alphasense) foram caracterizadas como apresentado a seguir:

A fim de investigar o comportamento reológico das suspensões, utilizou-se um viscosímetro rotacional (modelo LVD2T, Brookfield). Cada suspensão foi sujeita a ensaios em diversas velocidades de rotação, permitindo a medição do torque gerado. A relação entre a velocidade de rotação e o torque proporcionou a curva que correlaciona a taxa de cisalhamento com a viscosidade de cada suspensão.

Para obter as especificações adequadas para manufatura aditiva, as suspensões foram submetidas a um teste de cura para relacionar o tempo de exposição de luz e a espessura da camada gerada na impressora 3D. Cada suspensão foi exposta a fonte de luz do equipamento por diferentes tempos de exposição. Em seguida, as camadas formadas foram lavadas com álcool isopropílico, e suas espessuras foram medidas utilizando-se um micrômetro com resolução de 0,01 mm.

Para analisar precisamente o carregamento sólido da suspensão cerâmica comercial (Alphasense) e avaliar a decomposição térmica de seus componentes orgânicos, recorreu-se a análise termogravimétrica (Q50, TA Instruments). Durante esse ensaio, a amostra foi submetida a um processo

de aquecimento gradual, enquanto a variação de sua massa foi registrada em função da temperatura no equipamento.

### **Impressão 3D, queima, sinterização e caracterização**

O software fatiador Chitubox foi utilizado para definir os parâmetros de impressão e produzir os arquivos necessários para a fabricação. Peças com geometrias diversas foram fabricadas em uma impressora 3D comercial (LD-002H, Creality). As peças impressas (verdes) foram lavadas com álcool isopropílico. Na sequência, foram queimadas e sinterizadas em atmosfera oxidante (ao ar) em forno tipo câmara com 2 horas de patamar na temperatura de pico 1400 °C.

A composição de fase das matérias-primas e dos componentes pós sinterização foram analisados por difração de raios X (D8 Focus, Bruker). A densidade das peças sinterizadas foi determinada por com base no princípio de Arquimedes de acordo com a norma ASTM-C20, utilizando-se água destilada como líquido de imersão.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Ensaio de viscosidade**

A figura 1 apresenta a curva de viscosidade dos materiais analisados, indicando que ambas as suspensões exibiram comportamento pseudoplástico (redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento) e adequados valores de viscosidade (Alphasense ~400 mPa.s e SSD ~320 mPa.s a 30s<sup>-1</sup>). Desta forma, ambos os materiais possuem potencial para serem utilizados no processo de fotopolimerização em cuba.

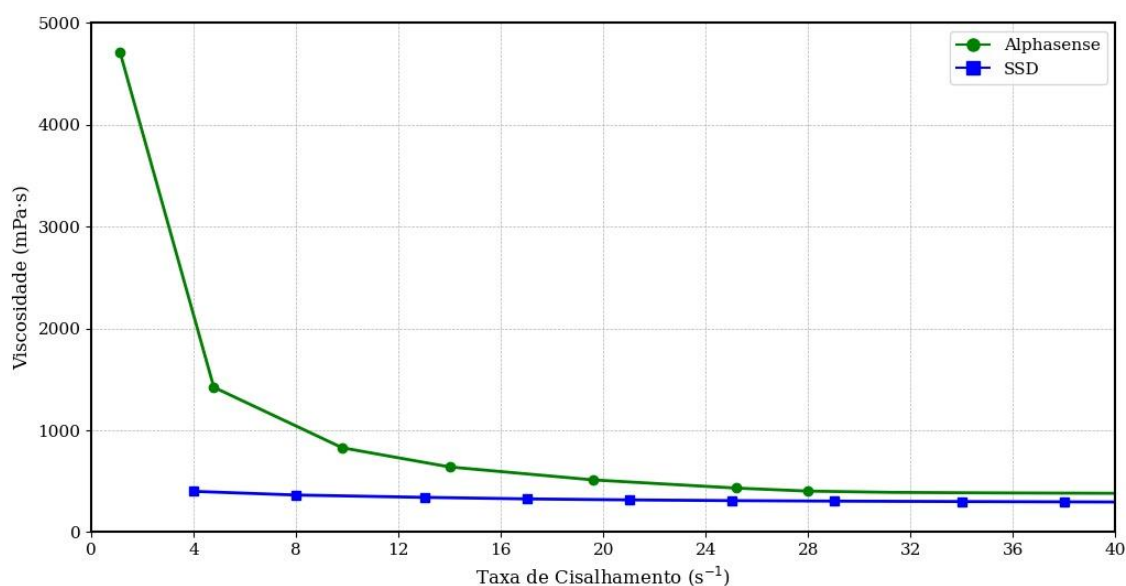


FIGURA 1. Viscosidade das suspensões em função da taxa de cisalhamento.

### **Teste de cura**

A figura 2 apresenta a relação entre o tempo de exposição de luz e a profundidade de cura das suspensões. A suspensão cerâmica comercial (Alphasense) apresentou profundidade de cura reduzida. Por isso, uma espessura de camada de menor (20 µm) com alto tempo de exposição por camada (10 s) foi adotado para impressão 3D desse material. Por outro lado, para a SSD foi estabelecido a espessura de camada padrão do equipamento (50 µm) com de exposição de luz de 1,5 s.

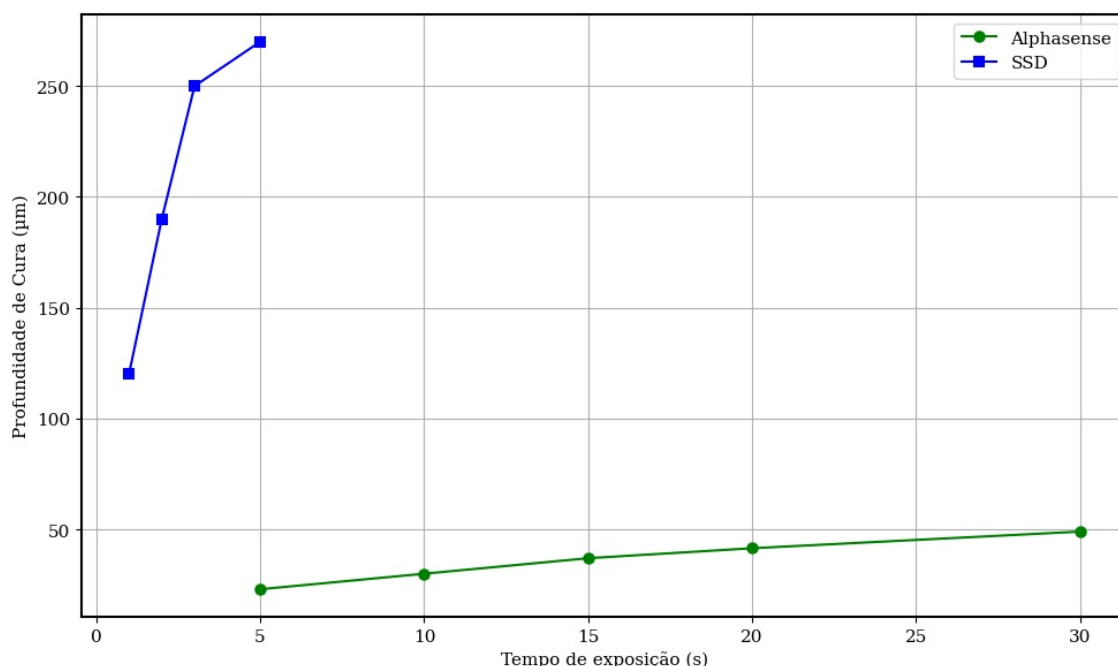


FIGURA 2. Relação entre tempo de exposição e profundidade de cura para as suspensões consideradas.

### Termogravimetria

A análise termogravimétrica (TGA) da suspensão cerâmica comercial (Alphasense) indicou que a mesma apresenta um modesto carregamento sólido (~33 %-p), bastante menor quando comparado com a SSD (61%-p). Além disso, foi possível verificar que os componentes orgânicos de ambas as suspensões têm decomposição térmica na mesma faixa de temperatura (300 e 600 °C), com pico entre 400 e 450 °C. Desta forma, foi adotado o mesmo protocolo de queima para ambas as suspensões, que segue um padrão que já vem sendo utilizado pelo nosso grupo de pesquisa para suspensões que utilizam os mesmos materiais orgânicos da SSD (Camargo; Erbereli; Fortulan, 2021).

### Componentes fabricados

A figura 3 apresenta exemplos de peças cerâmicas verdes fabricadas com a suspensão comercial (Alphasense) e com a SSD, respectivamente. O alto tempo de exposição de luz por camada necessário para a manufatura das peças fabricadas a partir da resina comercial fez com que os componentes perdessem a definição de detalhes. Isso fica evidenciado nos furos hexagonais do modelo 3D que foram mantidos nas peças fabricadas com a SSD (FIGURA 3b) mas que foram deformados nas peças fabricados com a suspensão comercial (FIGURA 3a).

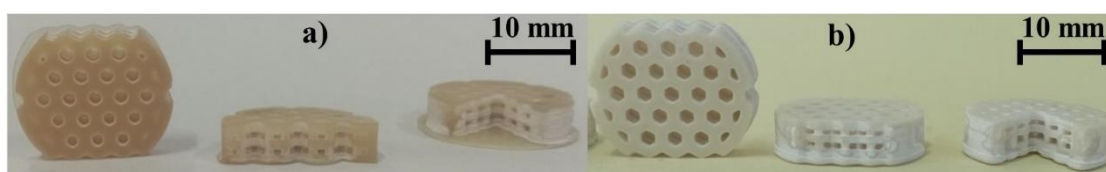


FIGURA 3. Exemplo de peças cerâmicas verdes impressas. a) Alphasense. b) SSD.

As peças produzidas a partir das duas matérias-primas consideradas puderam ser sinterizadas, como ilustrado na figura 4. Os componentes produzidos a partir da suspensão comercial apresentaram densidade média de  $0,83 \text{ g/cm}^3$  enquanto a SSD proporcionou peças com  $1,20 \text{ g/cm}^3$ . Apesar de apresentar uma densidade significativamente maior que a Alphasense, o que deve estar relacionado ao maior carregamento sólido da suspensão, as amostras SSD ainda continham uma alta porosidade (>50%).

Além disso, todas as peças apresentaram baixa resistência mecânica e algumas delas se quebravam com o simples manuseio. Assim, a influência da adição de aditivos e do aumento da temperatura de sinterização nas propriedades das peças finais deve ser tema de trabalhos futuros.

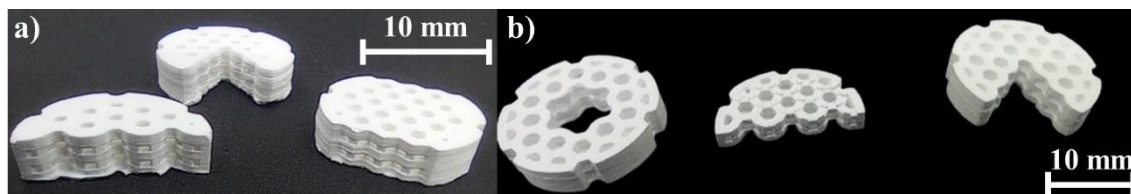


FIGURA 4. Exemplo de peças cerâmicas sinterizadas. a) Alphasense. b) SSD.

Por fim, vale destacar que trabalhos na literatura tem destacado uma demanda por componentes cerâmicos porosos fabricados a partir do quartzo (Uribe; Giraldo; Vargas, 2020). Por exemplo, um artigo (Kouras et al., 2017) reportou a fabricação de suportes para membrana feitos a partir do quartzo utilizando o processo de extrusão, obtendo componentes limitados a formas simples (tubular ou prismática) e porosidade similar a obtida no presente estudo. Desta forma, este trabalho apresenta a possibilidade de atender tal demanda com maior liberdade geométrica.

### Composição de fases

A figura 5 apresenta os difratogramas de raios-X das matérias-primas e das peças sinterizadas, evidenciando que tanto a suspensão Alphasense quanto a SSD são compostas apenas pela fase quartzo. Após a sinterização, as peças fabricadas a partir da resina cerâmica comercial continuam apresentando majoritariamente a fase quartzo, acompanhada da fase  $\alpha$ -cristobalita. Por outro lado, as peças impressas com a SSD são compostas quase que exclusivamente pela fase  $\alpha$ -cristobalita. Essa diferença pode ser atribuída à presença de impurezas no quartzo utilizada na SSD, possivelmente inseridas durante o processo de moagem devido ao desgaste do revestimento de alumina do jarro. Estudos relacionados já indicaram que a presença de impurezas afeta a transição de fase do quartzo (Tangstad, 2021) e que mesmo a presença de pequenas quantidades de alumina (<1%) catalisa a formação de cristobalita (Chaklader, 1961).

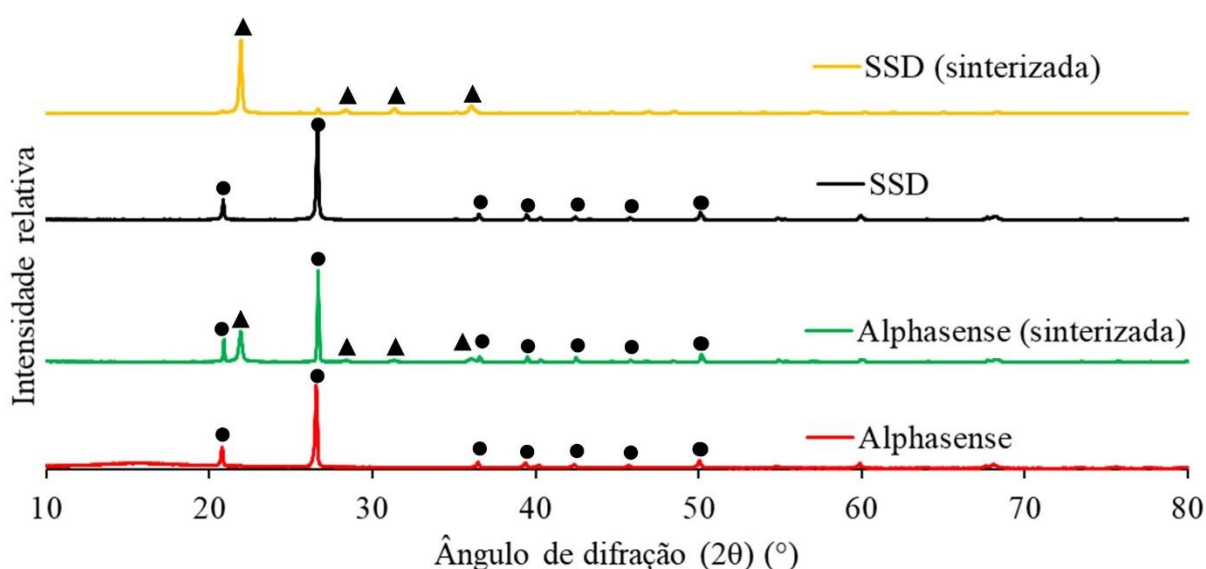


FIGURA 5. Difratogramas de raios X das matérias-primas e das peças sinterizadas. Os picos correspondentes ao quartzo estão marcados com ●, enquanto os picos referentes à  $\alpha$ -cristobalita são indicados por ▲.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho, uma resina comercial (Alphasense) e uma suspensão fotopolimerizável desenvolvida (SSD), ambas contendo predominantemente SiO<sub>2</sub> como material cerâmico, foram caracterizadas e testadas na fabricação de componentes por fotopolimerização em cuba. Essas duas suspensões apresentaram comportamento reológico adequado ao processo e permitiram a fabricação de peças cerâmicas. Por outro lado, a SSD se destacou apresentando um melhor comportamento de cura, permitindo a fabricação de maiores detalhes nas peças, enquanto a resina Alphasense necessitou de altos tempos de exposição de luz, o que resultou em uma diferença considerável entre os modelos 3D e os componentes resultantes.

O maior carregamento cerâmico da SSD resultou em peças sinterizadas com densidade significativamente maiores que as fabricadas a partir da resina comercial, mas ainda com alta porosidade, tendo assim propriedades similares a uma demanda de cerâmicas porosas que vem sendo reportada na literatura. Desta forma, acredita-se que os resultados reportados neste trabalho contribuem com novas perspectivas para a fabricação de peças de quartzo porosas com geometrias complexas.

## CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

R.O.C. participou da pesquisa e redação do manuscrito original. A.P.L. participou da conceitualização e disponibilização de ferramentas. I.L.C. participou da conceitualização, pesquisa e supervisão. Todos os autores contribuíram com a revisão do trabalho e aprovaram a versão submetida.

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil (Processo CNPq 403252/2023-7 e bolsa PIBITI).

## REFERÊNCIAS

CAMARGO, I. L. et al. 3Y-TZP DLP additive manufacturing: solvent-free slurry development and characterization. **Materials Research**, v. 24, n. 2, p. e20200457, 2021.

CAMARGO, I. L.; ERBERELI, R.; FORTULAN, C. A. Additive manufacturing of electrofused mullite slurry by digital light processing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 14, p. 7182–7188, 2021.

CAMARGO, I. L.; FORTULAN, C. A.; COLORADO, Henry A. A review on the ceramic additive manufacturing technologies and availability of equipment and materials. **Cerâmica**, v. 68, n. 387, p. 329–347, 2022.

CHAKLADER, A. C. D. Effect of Trace Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Transformation of Quartz to Cristobalite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 44, n. 4, p. 175–180, 1961.

GALANTE, R.; FIGUEIREDO-PINA, C. G.; SERRO, A. P.. Additive manufacturing of ceramics for dental applications: A review. **Dental Materials**, v. 35, n. 6, p. 825–846, 2019.

KOURAS, N. et al. Macro-porous ceramic supports for membranes prepared from quartz sand and calcite mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 9, p. 3159–3165, 2017.

SANTOLÍQUIDO, 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. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 6, p. 2140–2148, 2019.

TANGSTAD, M. Phase Transformation in Quartz at Elevated Temperatures. **Aspects in Mining & Mineral Science**, v. 6, n. 1, 2021.

URIBE, L.; GIRALDO, J. D.; VARGAS, A. Effect of the Operational Conditions in the Characteristics of Ceramic Foams Obtained from Quartz and Sodium Silicate. **Materials**, v. 13, n. 8, p. 1806, 2020.