

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

OBTENÇÃO DE CERÂMICAS DE ALUMINA VIA FOTOPOLIMERIZAÇÃO EM
CUBA: EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS, DO EMPACOTAMENTO
DE PARTÍCULAS E DE ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO

Jhonata Rafael Verza

São Carlos-SP
2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**OBTENÇÃO DE CERÂMICAS DE ALUMINA VIA FOTOPOLIMERIZAÇÃO EM
CUBA: EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS, DO EMPACOTAMENTO
DE PARTÍCULAS E DE ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO**

Jhonata Rafael Verza

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
como requisito parcial à obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Orientador: Dra. Ana Paula da Luz

Agência Financiadora: CNPq - Processo n° 141834/2020-0

São Carlos-SP
2025

DEDICATÓRIA

A todas as pessoas que amam a ciência.

VITAE

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlo (2020)
Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Calos (2017)

“O dia que eu for quem desejo hoje, desejarei ser outra pessoa”



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Jhonata Rafael Verza, realizada em 21/02/2025.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Ana Paula da Luz (UFSCar)

Prof. Dr. Eduardo Henrique Backes (UFSCar)

Prof. Dr. Murilo Camuri Crovace (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan (USP)

Profa. Dra. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone (USP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Nenhuma conquista é solitária. Por trás de cada página desta tese houve muito apoio, ajuda e incentivo. Talvez as palavras não sejam suficientes para expressar toda a minha gratidão por aqueles que fizeram parte desta jornada. Algumas pessoas passaram, outras permaneceram, mas cada uma deixou sua marca. Dessa forma, agradeço:

Aos meus pais, Claudinei e Silvia, por todo o amor, carinho e sábios conselhos. Saibam que sem o apoio de vocês, eu não estaria aqui, tentando transformar em palavras o que sinto neste momento. À minha avó e à minha tia, Silvanira e Maria, que sempre me olharam com o mesmo amor e dedicação de uma mãe.

À minha companheira Gislayne, por ter presenciado todos os momentos em que quis desistir e, mesmo assim, decidiu ficar ao meu lado.

À minha orientadora Profa. Dra. Ana Paula da Luz que me acolheu no momento mais difícil durante essa jornada. Obrigado pela orientação sábia, por todos os ensinamentos, conselhos e oportunidades. Expresso minha profunda gratidão por toda a ajuda que me proporcionou durante esses anos.

Ao Ítalo Leite de Camargo, pela generosidade em compartilhar comigo todo o seu conhecimento sobre manufatura aditiva de cerâmicas. Sou imensamente grato por seus ensinamentos e por toda a ajuda prestada, pois, sem eles, esta tese não teria sido possível.

Ao Prof. Dr. Márcio Morelli, por ter sido fundamental durante todo a minha formação acadêmica. Obrigado também por todos os conselhos durante as nossas conversas.

Ao Grupo de Estudos Multidisciplinares em Engenharia Cerâmica (GEMEC, DEMa/UFSCar) coordenado pela Profa. Dra. Ana Paula da Luz, por todo o suporte e infraestrutura. Aos técnicos do Laboratório de Cerâmica (DEMa-UFSCar), Walter Mariano, José da Silva (Zézinho) e Luiz Staffa (Lula), pelo apoio técnico e conversas durante os cafés. Agradeço principalmente ao Walter, por todo conhecimento cerâmico compartilhado durante esses anos.

Aos meus companheiros de laboratório, Gustavo Soares, Tassiane Pinheiro, Thiago Wisley, e, de maneira especial, ao meu amigo Breno Bezerra. Sou grato pela convivência, pelos momentos de descontração, pelas parcerias e constantes trocas de conhecimento.

Ao Prof. Carlos Fortulan, pela utilização da máquina universal de ensaios.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo n° 141834/2020-0.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

A manufatura aditiva por fotopolimerização em cuba é uma técnica promissora para a fabricação de componentes cerâmicos com geometrias complexas, elevada precisão dimensional e ótimo acabamento superficial. No entanto, sua aplicação à produção de cerâmicas técnicas enfrenta desafios como a formulação de suspensões fotossensíveis com alta concentração de sólidos e baixa viscosidade, aderência entre camadas durante a impressão e remoção eficiente da fase orgânica, sem gerar defeitos estruturais. Tais limitações comprometem a integridade das peças, favorecendo trincas, delaminações e perdas no desempenho mecânico. Este trabalho de tese propôs uma abordagem para a produção de peças cerâmicas de alumina por meio de impressão 3D baseada em fotopolimerização em cuba, com foco na obtenção de microestruturas densas. Para isso, foram realizadas: (i) seleção criteriosa das matérias-primas; (ii) aplicação do modelo de empacotamento de partículas de Alfred para otimização das suspensões; e (iii) incorporação de aditivos sinterizantes (Nb_2O_5 , TiO_2 e MnO_2) visando promover a sinterização por fase líquida e aumentar a densificação final. Os resultados obtidos demonstraram que a suspensão com 50 %-vol. de Al_2O_3 apresentou estabilidade reológica e viscosidade adequada para o processamento por DLP. Após sinterização a 1600 °C, as peças atingiram 90,1 % de densidade relativa e módulo de ruptura de 74,5 MPa. A otimização da formulação via modelo de Alfred reduziu a viscosidade em até 77 %, favorecendo a etapa de impressão. Entretanto, variações na profundidade de cura promoveram a formação de delaminações e trincas após os tratamentos térmicos. Adicionalmente, a incorporação de aditivos sinterizantes, como MnO_2 e TiO_2 , às suspensões fotossensíveis contribuiu significativamente para a densificação das cerâmicas obtidas, resultando em densidade relativa de até 95,2 % e módulo de ruptura máximo de 80,9 MPa. Assim, o estudo demonstra a viabilidade de se fabricar cerâmicas densas via fotopolimerização em cuba a partir da criteriosa seleção de matérias-primas e do emprego de estratégias adequadas de formulação e sinterização por fase líquida.

Palavras-chave: Manufatura aditiva; suspensão; sinterização; fotopolimerização; alumina

ABSTRACT

OBTAINING ALUMINA CERAMICS VIA VAT PHOTOPOLYMERIZATION: EFFECTS OF SOLID CONTENT, PARTICLE PACKING, AND SINTERING ADDITIVES

Vat photopolymerization-based additive manufacturing is a promising technique for the fabrication of ceramic components with complex geometries, high dimensional accuracy, and excellent surface finish. However, its application to the production of technical ceramics still faces challenges such as the formulation of photocurable suspensions with high solid content and low viscosity, interlayer adhesion during printing, and the efficient removal of the organic phase without inducing structural defects. When not properly addressed, these limitations compromise part integrity, promoting the formation of cracks, delaminations, and loss of mechanical performance. This research proposed an approach to producing alumina-based ceramic parts using vat photopolymerization 3D printing, with a focus on achieving dense microstructures. To this end, the following strategies were employed: (i) careful selection of raw materials; (ii) application of the Alfred particle packing model to optimize the suspensions; and (iii) incorporation of sintering additives (Nb_2O_5 , TiO_2 , and MnO_2) to promote liquid-phase sintering and enhance final densification. The results showed that the suspension containing 50 vol.% of Al_2O_3 exhibited stable rheological behavior and suitable viscosity for DLP processing. After sintering at 1600 °C, the printed parts achieved a relative density of 90.1 % and a flexural strength of 74.5 MPa. The optimization of the suspension formulation using the Alfred model led to a viscosity reduction of up to 77 %, improving printability. However, variations in cure depth during printing resulted in delaminations and cracks after thermal treatment. Additionally, the incorporation of sintering additives such as MnO_2 and TiO_2 into the photocurable suspensions significantly improved the densification of the resulting ceramics, achieving relative densities of up to 95.2 % and a maximum flexural strength of 80.9 MPa. Therefore, this study demonstrates the feasibility of producing dense ceramics via vat photopolymerization by combining careful raw material selection with optimized formulation and liquid-phase sintering strategies.

Keywords: Additive manufacturing; suspension; sintering; photopolymerization; alumina

PUBLICAÇÕES

Alves P.L.A., **Verza J.R.**, Luz A.P. Rheological Behavior of Alumina Suspensions for Additive Manufacturing Using Digital Light Processing. *Mater Res.* 2023;26:1-6. doi:10.1590/1980-5373-MR-2023-0270.

Camargo I.L. de, **Verza J.R.**, Garcia J, Di Federico D, Fortulan C.A., Luz A.P. Fused filament fabrication of partially stabilized zirconia (3Y-TZP) parts. *Mater Lett.* 2024;355(October 2023):135510. doi:10.1016/j.matlet.2023.135510.

Alves P.L.A, Camargo I.L, **Verza J.R.**, Luz A.P. Impact of debinding atmosphere and sintering additives on the fabrication of alumina ceramics via vat photopolymerization. *Ceram Int.* 2024;(December). doi:10.1016/j.ceramint.2024.12.336.

Verza J.R., Camargo I.L, Morelli M.R., Luz A.P. Development of photosensitive slurries and fabrication of alumina components using a cost-effective liquid crystal display printer, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* (2025) 1–10. <https://doi.org/10.1111/ijac.15123>.

Verza, J.R., Camargo I.L., Luz A.P. Enhancing photosensitive alumina suspensions for vat photopolymerization through particle packing optimization, *Mater. Lett.* 391 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2025.138520>.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	I
AGRADECIMENTOS	II
RESUMO	IV
ABSTRACT	V
PUBLICAÇÕES.....	VII
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	VIII
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - SUSPENSÕES FOTOSSENSÍVEIS: FORMULAÇÃO PROCESSAMENTO E SINTERIZAÇÃO	6
2.1 Introdução.....	6
2.2 Revisão bibliográfica.....	8
2.2.1 Manufatura aditiva por fotopolimerização em cuba.....	8
2.2.2 Estabilidade de suspensões cerâmicas.....	12
2.2.3 Reologia de suspensões cerâmicas	14
2.2.3.1 Comportamentos independentes do tempo.....	16
2.2.3.2 Comportamentos dependentes do tempo.....	18
2.2.4 Protocolo para a confecção de peças cerâmicas via fotopolimerização em cuba.....	19
2.2.4.1 Preparação de suspensões.....	20
2.2.4.2 Parâmetros importantes para o processo de impressão via DLP	22
2.2.4.3 Tratamentos térmicos para promover a remoção do ligante polimérico e sinterização da microestrutura	23
2.3 Materiais e métodos.....	25
2.3.1 Matérias-primas e preparação das suspensões.....	25
2.3.2 Caracterização das suspensões	26
2.3.3 Impressão e pós-processamento	26
2.3.4 Caracterização das amostras cerâmicas	28
2.4 Resultados e discussão	28
2.4.1 Reologia e estabilidade das suspensões fotossensíveis	28
2.4.2 Processamento das amostras via manufatura aditiva.....	32
2.4.3 Pós-processamento e caracterização das peças produzidas.....	34

2.5	Conclusões.....	43
CAPÍTULO 3 - EFEITO DO EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS NO PROCESSAMENTO E NAS PROPRIEDADES DAS PEÇAS OBTIDAS VIA DLP .		45
3.1	Introdução.....	45
3.2	Revisão bibliográfica.....	46
3.2.1	Fatores que afetam o empacotamento de partículas	46
3.2.2	Efeito da distribuição de tamanho de partículas sobre as propriedades reológicas de suspensões concentradas.....	48
3.2.3	Efeito do tamanho e empacotamento de partículas nas etapas de processamento e nas propriedades de peças produzidas via manufatura aditiva	51
3.3	Materiais e métodos.....	54
3.3.1	Matérias-primas, preparação e caracterização das suspensões.....	55
3.3.2	Impressão e pós-processamento	57
3.3.3	Caracterização das amostras cerâmicas	57
3.4	Resultados e discussão	57
3.4.1	Reologia e estabilidade das suspensões fotossensíveis	57
3.4.2	Definição dos parâmetros de impressão e preparação das amostras	60
3.4.3	Pós-processamento e caracterização das peças produzidas	62
3.5	Conclusões.....	66
CAPÍTULO 4 – INFLUÊNCIA DE ADITIVOS SINTERIZANTES NAS PROPRIEDADES DAS SUSPENSÕES FOTOSSENSÍVEIS E DAS PEÇAS PRODUZIDAS VIA DLP		68
4.1	Introdução.....	68
4.2	Revisão bibliográfica.....	69
4.2.1	Fundamentos de sinterização de materiais cerâmicos	69
4.2.1.1	Sinterização no estado sólido	70
4.2.1.2	Sinterização via fase líquida	75
4.2.2	Aditivos sinterizantes mais comumente utilizados em cerâmicas de alumina ...	76
4.2.3	Uso de aditivos sinterizantes em composições utilizadas na produção de peças via fotopolimerização em cuba.....	81
4.3	Materiais e métodos.....	85
4.3.1	Matérias-primas, preparação e caracterização das suspensões.....	86

4.3.2	Impressão e pós-processamento	87
4.3.3	Caracterização das amostras cerâmicas	88
4.4	Resultados e discussão	88
4.4.1	Reologia e estabilidade das suspensões fotossensíveis	88
4.4.2	Manufatura aditiva das amostras cerâmicas	90
4.4.3	Pós-processamento e caracterizações das amostras produzidas	93
4.5	Conclusões.....	99
CAPÍTULO 5 – DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES		103
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....		105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		106
APÊNDICE A – TABELA DE ESTUDOS DE MANUFATURA ADITIVA BASEADA EM FOTOPOLIMERIZAÇÃO EM CUBA		130

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

As primeiras iniciativas dos processos de manufatura aditiva se basearam no uso de resinas com cura sob luz ultravioleta (UV), tendo a patente de Charles Hul, voltada ao processo/equipamento de estereolitografia como o marco inicial [1]. Alguns anos depois, a sinterização seletiva a laser (*selective laser sintering*, SLS) foi desenvolvida, tendo os primeiros equipamentos baseados nessa técnica comercializados a partir do início da década de 90 [1]. Hoje, inúmeros métodos estão disponíveis oferecendo grandes possibilidades para a manufatura de produtos de diversas classes de materiais (i.e., polímeros, metais, cerâmicas, compósitos) e com um mercado global de bilhões de dólares anuais [2].

As técnicas de fotopolimerização em cuba (por exemplo, estereolitografia e processamento digital de luz) oferecem grandes vantagens, especialmente em relação à resolução de impressão [3–5]. Elas consideram uso de uma cuba contendo uma solução de monômeros/oligômeros (geralmente com a presença de fotoiniciadores) que são curados (fotopolimerizados) mediante exposição a uma fonte de luz de comprimento de onda específico [5]. Para os equipamentos que operam com radiação de luz ultravioleta (UV), os monômeros/oligômeros mais recomendados para constituírem as formulações das suspensões fotossensíveis são os acrílicos, epoxídicos ou ainda aqueles baseados em poliuretano. Vale destacar que as resinas baseadas em compostos acrílicos são as mais amplamente utilizadas [4,6–9].

Para a obtenção de cerâmicas densas ou porosas deve-se elaborar suspensões contendo partículas com adequado tamanho de partículas ($< 5 \mu\text{m}$), teor de sólidos elevado ($> 40 \text{ \% -vol.}$) e estabilidade por um longo período. Ou seja, a formação de aglomerados¹ e a sedimentação devem ser evitadas para garantir a qualidade e propriedades desejadas para as peças que serão produzidas. Para a obtenção de suspensões com propriedades reológicas otimizadas, a realização do ajuste do empacotamento de partículas pode ser uma estratégia eficaz, pois, partículas pequenas localizadas entre as grandes facilitam o fluxo e diminuem a viscosidade dos fluidos [10,11].

Além disso, um minucioso controle dos parâmetros de impressão, i.e., velocidade de impressão, espessura da camada, tempo de exposição da luz, direção de impressão e

¹ Termo conhecido também como floco(s).

profundidade de cura, deve ser realizado para que corpos confeccionados sejam obtidos o mais uniformemente possível. O pós-processamento também deve ser conduzido cuidadosamente para minimizar os defeitos nas peças elaboradas.

Uma das etapas mais críticas abrange o momento da remoção da matéria orgânica proveniente da resina foto curável, pois, caso seja realizado um tratamento térmico em presença de ar, uma elevada quantidade de gases deverá ser eliminada das peças devido à degradação termo-oxidativa das cadeias poliméricas [12]. Consequentemente, a geração de delaminações entre as camadas pode ser favorecida e estas podem ainda permanecer na microestrutura mesmo após a sinterização destes componentes. Para contornar esse problema, alguns autores recomendam a realização dos tratamentos térmicos em ambiente inerte para a remoção da matéria orgânica de maneira mais controlada, favorecendo a obtenção de peças mais homogêneas [13–15]. Uma alternativa para a minimização das delaminações e indução da densificação da microestrutura consiste na incorporação de aditivos sinterizantes aos sistemas cerâmicos avaliados, visando a diminuição da temperatura de sinterização e a possível formação de fases líquidas para auxiliar os mecanismos de difusão e rearranjo dos grãos [16].

Dentro deste contexto, o objetivo geral desta tese foi desenvolver suspensões fotossensíveis com alta concentração de partículas de Al_2O_3 e avaliar sua aplicabilidade na fabricação de peças cerâmicas densas por meio da manufatura aditiva via fotopolimerização em cuba, utilizando uma impressora bottom-up de baixo custo. De maneira específica, para cada capítulo, os objetivos foram: (i) selecionar criteriosamente as matérias-primas e propor formulações de suspensões com alto teor de sólidos, compatíveis com o processamento por fotopolimerização em cuba; (ii) aplicar o modelo de Alfred para otimizar o comportamento reológico das suspensões e investigar o impacto dessas otimizações nas propriedades finais das peças cerâmicas; e (iii) avaliar o efeito da incorporação de aditivos sinterizantes (Nb_2O_5 , TiO_2 e MnO_2) nas suspensões fotossensíveis, visando promover sinterização por fase líquida e melhorar a densificação e as propriedades mecânicas das cerâmicas de alumina obtidas.

Para melhor organização e apresentação dos dados, os próximos capítulos abordarão os seguintes tópicos e a Figura 1.1 apresenta um fluxograma simplificado do procedimento experimental empregado:

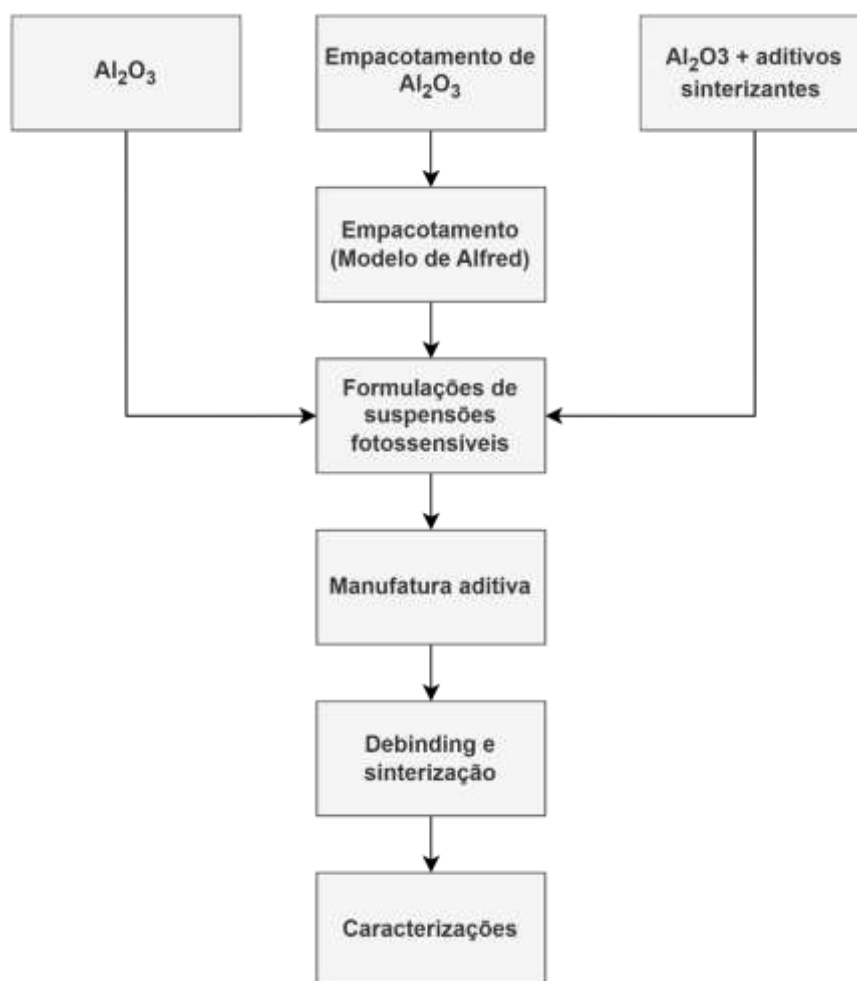


Figura 1.1: Fluxograma simplificado das etapas desenvolvidas no procedimento experimental dessa tese.

- O Capítulo 2 apresentará a investigação da otimização do comportamento reológico, da estabilidade e da profundidade de cura de suspensões fotossensíveis contendo alto teor de partículas de alumina reativa. Além disso, peças cerâmicas foram fabricadas, com projeção de imagem via LCD (*liquid crystal display*) e, posteriormente, estas foram submetidas a tratamentos térmicos e ensaios diversos para se determinar as suas propriedades físico-mecânicas. Nesta etapa, foi possível elaborar suspensões contendo até 50 %-vol. de sólidos, as quais eram estáveis e puderam ser aplicadas no processo de fotopolimerização em cuba. A partir dos parâmetros de impressão selecionados, foram obtidas peças com diferentes geometrias e boa precisão dimensional, as quais exibiram densidade relativa de até 90,1 % após sinterização a 1600 °C.

- O Capítulo 3 discutirá a aplicação do modelo de empacotamento de partículas de Alfred no desenvolvimento de suspensões fotossensíveis a base de alumina para o processo de fotopolimerização em cuba. Os modelos de empacotamento de partículas são amplamente utilizados na formulação de diversos materiais cerâmicos, porém na elaboração de composições para a manufatura aditiva por fotopolimerização em cuba ainda não há relatos dessa utilização. O impacto da combinação de aluminas com diferentes tamanhos de partículas na reologia das suspensões e nas propriedades físicas das peças impressas foi avaliado. Verificou-se que as composições com empacotamento ajustado apresentaram menores viscosidades, permitindo o ajuste da reologia e até mesmo a redução do consumo de aditivo dispersante nestes sistemas. Peças com variados formatos foram impressas de maneira adequada e, após as etapas de *debinding* e sinterização a 1600 °C, elas exibiram limitada retração (13 %), densidade relativa de 87,6% e algumas trincas superficiais. Esses defeitos foram atribuídos às variações no tamanho das partículas, que causaram inconsistências na cura e comprometeram a integridade estrutural dos componentes sinterizados.
- O Capítulo 4 abordará o efeito da incorporação de aditivos sinterizantes (Nb_2O_5 , MnO_2 e TiO_2) no processo de fabricação e nas propriedades de peças de alumina produzidas via fotopolimerização em cuba. A seleção de tais materiais teve como intuito favorecer a sinterização via fase líquida dos corpos de prova produzidos, promover uma maior densificação da microestrutura e minimizar defeitos de delaminação proveniente do processamento *layer-by-layer* característico do processo de manufatura aditiva. A influência da combinação dos aditivos MnO_2 e TiO_2 na evolução microestrutural de cerâmicas processadas por manufatura aditiva via fotopolimerização em cuba durante a sinterização ainda não foi abordada na literatura. A partir dos resultados obtidos, verificou-se mudanças no comportamento reológico das suspensões e a necessidade de novos ajustes nos parâmetros de impressão quando utilizadas as composições contendo os aditivos selecionados. A formação da fase líquida durante a etapa de sinterização das peças produzidas resultou na redução significativa dos defeitos de delaminações, sendo obtidos corpos de prova com densidade relativa de 95,2 % e resistência à flexão de 80,9 MPa. Os aditivos selecionados modificaram o comportamento de

sinterização da alumina, aumentando a taxa de difusão e promovendo a formação de novas fases intergranulares.

- Por fim, o Capítulo 5 apresentará as conclusões gerais relacionadas aos avanços obtidos nesta tese e as principais contribuições que podem ser apontadas a partir deste estudo.

CAPÍTULO 2 - SUSPENSÕES FOTOSSENSÍVEIS: FORMULAÇÃO PROCESSAMENTO E SINTERIZAÇÃO

2.1 Introdução

Recentemente, a indústria de manufatura passou por uma transformação significativa, movendo-se da produção em massa para a personalização, impulsionada por diversos fatores relevantes. Esses fatores incluem a busca por maior competitividade econômica, a satisfação das necessidades individuais dos consumidores e a transição para uma economia mais sustentável, com redução de despesas e custos [17]. A manufatura aditiva (AM) emergiu como uma tecnologia fundamental nesse contexto, oferecendo vantagens substanciais, como maior flexibilidade na produção de designs complexos e, em geral, um custo total mais baixo em termos de tempo e consumo de material [4,18].

As técnicas proeminentes de manufatura aditiva empregadas na produção de peças cerâmicas incluem a sinterização seletiva a laser (SLS) [19], jateamento de aglutinante [20], robocasting (*direct ink writing*, DIW) [21,22], estereolitografia (*stereolithography*, SLA) e processamento digital de luz (DLP) [23]. Notavelmente, a SLA e o DLP têm recebido atenção significativa devido às suas capacidades únicas de fabricar peças complexas sem a necessidade de moldes caros, além de alta precisão e acabamento superficial (rugosidade superficial menores que $3,00\ \mu\text{m}$ [24–26]), características geralmente requeridas nos processos cerâmicos tradicionais. Essas técnicas utilizam resinas poliméricas fotossensíveis que passam por cura seletiva camada por camada. A SLA emprega um laser para escanear e curar a resina de maneira ponto a ponto, enquanto o DLP utiliza uma fonte de projeção de luz digital para projetar diretamente uma única imagem no reservatório. Como resultado, o DLP proporciona uma impressão de camadas mais rápida e permite a criação de espécimes com maior resolução, ao número reduzido de partes móveis envolvidas no processo de projeção [5,27].

Impressoras 3D de resina podem ser classificadas com base na direção de construção das peças. Impressoras do tipo *top-down* possuem uma fonte de luz posicionada na parte superior do dispositivo, enquanto a plataforma se move para baixo à medida que as camadas subsequentes são formadas. Essa configuração permite o processamento de pastas com alta carga sólida (por exemplo, contendo 60 %-vol. ou até

62 %-vol. de pós cerâmicos [26,28]). No entanto, um desafio importante reside na obtenção de uma espessura de camada precisa e consistente, devido às dificuldades em espalhar uniformemente a resina durante o processo de impressão [29,30].

Em contraste, impressoras do tipo *bottom-up* operam com a luz sendo projetada de baixo para cima através de um fundo transparente, e a plataforma se move para cima à medida que novas camadas são criadas. Como a peça é construída de maneira invertida, é necessário contrabalançar a força da gravidade para mantê-la presa à placa de construção. Durante a impressão, a peça precisa se descolar ou desprender da superfície inferior do reservatório sempre que uma nova camada é impressa. Consequentemente, esse processo de descolamento torna-se particularmente desafiador ao lidar com materiais de alta viscosidade, como pastas cerâmicas com alta concentração de sólidos [30].

No que diz respeito à produção de peças cerâmicas utilizando a abordagem *bottom-up* com a técnica DLP, o principal desafio reside na obtenção de suspensões fotossensíveis com uma quantidade otimizada de partículas sólidas (> 40 %-vol. para evitar defeitos durante os tratamentos térmicos subsequentes) e baixa viscosidade (< 3 Pa.s) para garantir a fluidez necessária para a formação de camadas micrométricas [31]. Ademais, as pastas preparadas devem exibir estabilidade e homogeneidade adequadas para assegurar as propriedades desejadas dos componentes projetados [32]. Portanto, a seleção cuidadosa de componentes orgânicos (como monômeros, dispersantes, fotoiniciadores etc.) e o uso de pós cerâmicos com características adequadas (como tamanho reduzido das partículas) são fatores essenciais a serem considerados nesse processo.

Este capítulo teve como objetivo selecionar criteriosamente as matérias-primas e propor formulações de suspensões com alto teor de sólidos, compatíveis com o processamento por fotopolimerização em cuba e investigar a otimização do comportamento reológico, da estabilidade e da profundidade de cura de suspensões fotossensíveis contendo até 50 %-vol. de partículas de alumina reativa. Foram fabricadas peças cerâmicas utilizando uma impressora comercial do tipo *bottom-up*. Os corpos de prova obtidos foram submetidos as etapas de *debinding* e sinterização considerando diferentes temperaturas e tempos de patamar, a fim de avaliar a viabilidade de se produzir componentes cerâmicos complexos com uma microestrutura densa e desempenho mecânico adequado.

2.2 Revisão bibliográfica

2.2.1 Manufatura aditiva por fotopolimerização em cuba

O grupo de técnicas que utilizam a fotopolimerização em cuba² engloba a estereolitografia (SLA), processamento digital de luz (DLP)[33], processamento contínuo digital de luz (*continuous digital light processing*, CDLP) e litografia de dois fótons (*two-photon polymerization*, 2PP). Variações dessas técnicas também podem ser encontradas na literatura, como a *flashing* fotopolimerização [34], micro estereolitografia (*micro-stereolithography*, μ SLA), micro estereolitografia de projeção (*projection micro-stereolithography*, P μ SLA) [35], DLP em escala de cinza (*gray scale digital light processing*, g-DLP)[36] [37,38], DLP via projeção com tela de cristal líquido (*liquid crystal display*, LCD) e fotopolimerização em cuba de cavidade (*cavity vat photopolymerization*, CVPP) [39].

Algumas variações na arquitetura dos equipamentos podem ocorrer, como por exemplo a fonte de luz situada acima ou abaixo da cuba ou ainda a movimentação da plataforma pode ser *top-down* ou *bottom-up*, mas todos eles têm o princípio químico da fotopolimerização como base [6,29,40,41]. Além disso, para os equipamentos que operam com a aplicação de uma luz ultravioleta (UV), os monômeros/oligômeros mais utilizados nas formulações das suspensões são os acrílicos, epoxídicos ou ainda os baseados em poliuretano, sendo que as resinas comerciais são constituídas principalmente por compostos acrílicos [4,6–9].

Novas técnicas chamadas de impressão volumétrica também estão sendo avaliadas, as quais se baseiam no princípio da fotopolimerização e não utilizam mais uma abordagem *layer-by-layer* [42–45]. Por exemplo, considera-se que a xolografia (*xolography*), seja o próximo passo para um processamento rápido e contínuo, visto que ela aplica uma polimerização direta de um volume de resina com uma dada geometria. Os métodos de impressão volumétrica relatados na literatura se baseiam em abordagens holográficas ou em uma combinação de litografia de foto máscara e polimerização de duas cores (*dual color polymerization*, DCP) [46–48].

² Do inglês *vat photopolymerization*

Atualmente, as duas técnicas mais importantes de fotopolimerização são a SLA e a DLP, as quais são semelhantes quanto ao processo de fotopolimerização, onde há a interação entre a mistura de monômeros, fotoiniciadores e a fonte de luz. Porém, enquanto a técnica SLA possui um sistema de espelhos que permite o escaneamento para a formação progressiva de cada camada (Figura 2.1a-c) e um laser com um único ponto para a cura da resina (Figura 2.1g), a técnica DLP forma cada camada a partir de uma única imagem projetada diretamente na cuba por um projetor de luz UV (Figura 2.1d-f) onde a cura da resina acontece nos pixels iluminados (Figura 2.1g) [5,27].

Conseqüentemente, a técnica DLP permite impressões mais rápidas de cada camada e resoluções da ordem de 10 μm , na medida em que há menos partes móveis na projeção [5]. Esse método tem sido empregado e levado a importantes avanços tecnológicos na fabricação de peças sob medida [49], *scaffolds* [50–52], hidrogéis e implantes ósseos [53], confecção de (nano)compósitos [3], partes de célula a combustível de óxido sólido [54], peças com memória de forma [55], e ainda pode ser utilizada como técnica indireta para obtenção de cerâmicas densas ou porosas (Figura 2.2).

Recentemente, o emprego de equipamentos com projeção de imagem via LCD vem se destacando por ser uma alternativa mais econômica a técnica tradicional de DLP. A tecnologia LCD é caracterizada pelo uso de uma matriz de diodos emissores de luz (*light emission diodes*, LEDs) como fonte de luz, com a tela exibindo os pixels a serem projetados na superfície da resina fotopolimerizável. Em comparação com as impressoras DLP tradicionais, as impressoras equipadas com LCD apresentam componentes ópticos mais simples, já que a técnica DLP possui dispositivo constituído por um conjunto de micro espelhos (i.e., *digital mirror device*, DMD) que direciona seletivamente a luz UV vinda de um projetor digital [56–58].

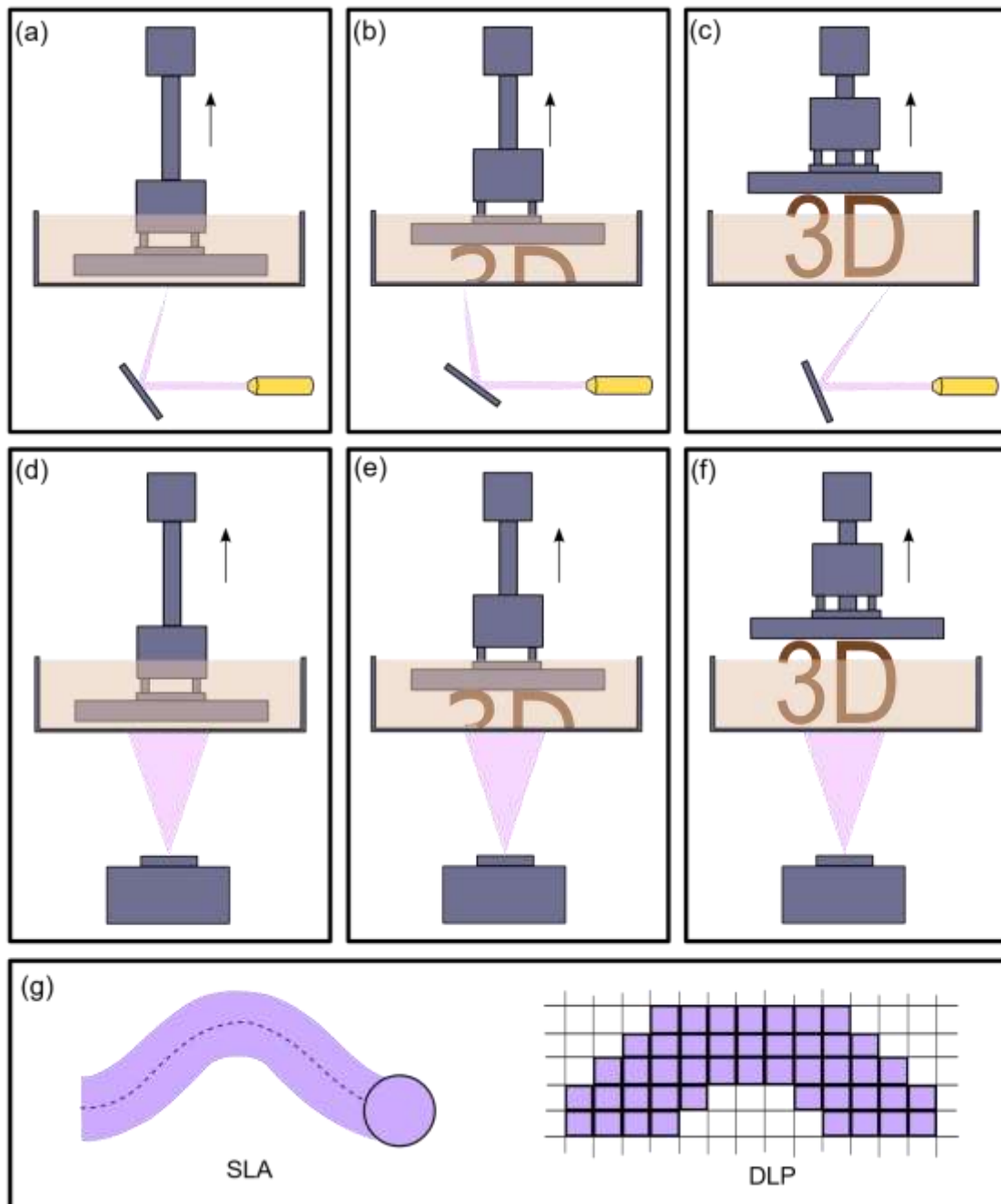


Figura 2.1: Sequência da produção de um corpo sendo impresso com a técnica de estereolitografia (SLA) (a-c) e com a técnica de processamento digital de luz (DLP) (d-f). Nesse caso, a principal diferença está na fonte de luz, (g) sendo que na técnica SLA um único *spot* de luz, gerado por um laser, varre a forma da imagem na cuba de resina, enquanto na técnica DLP a forma da imagem é projetada iluminando os pixels de interesse de toda uma camada de uma única vez. Fonte: Próprio autor.

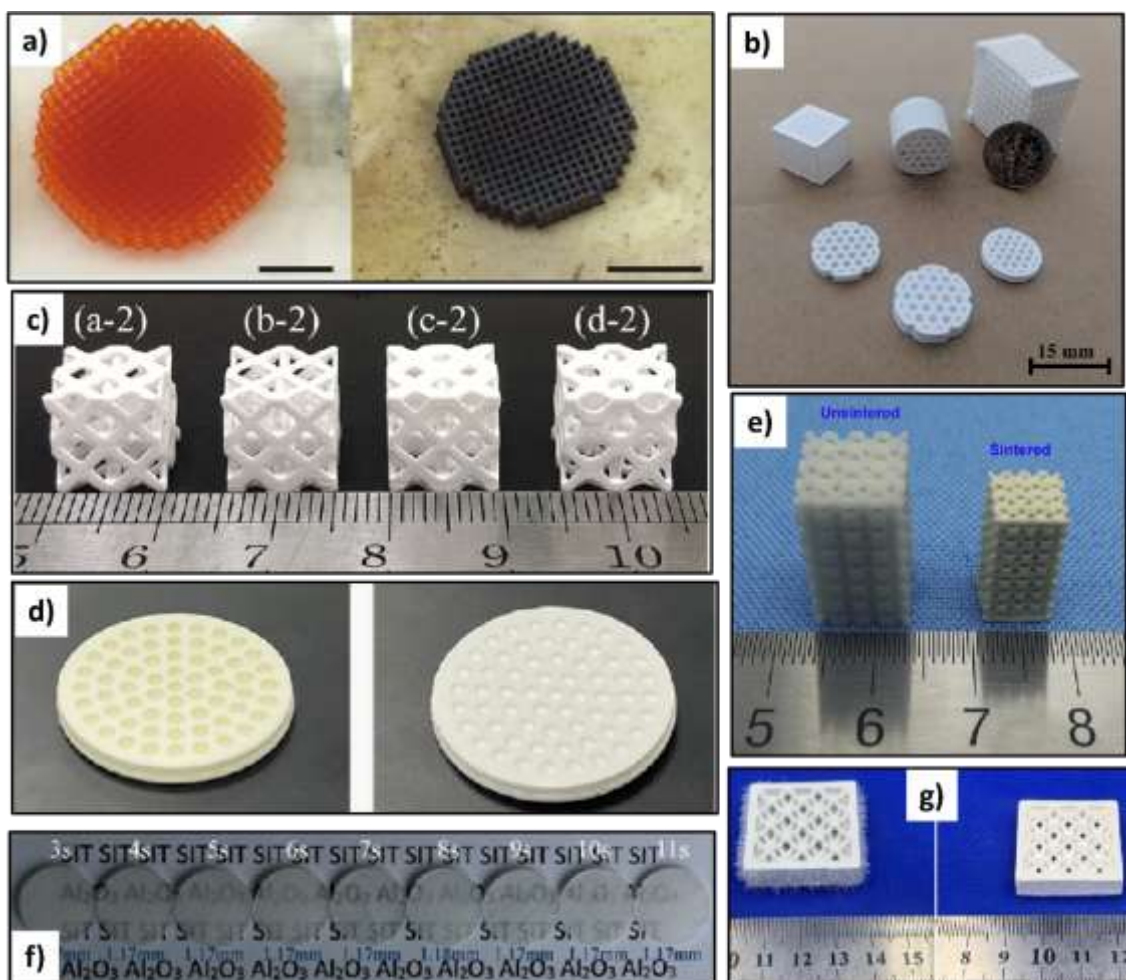


Figura 2.2: (a) Estrutura de LiCoO_2 integrante de baterias de íon lítio antes e depois da calcinação [59]. (b) Diferentes geometrias de peças de mulita eletrofundida [60]. (c) Estruturas cúbica de face centrada (FCC) com gradiente funcional feitas de alumina [61]. (d) Peça de alumina a verde (esquerda) e sinterizada (direita) para serem aplicadas como membranas [62]. (e) *Scaffolds* de hidroxiapatita para aplicação em ossos [63]. (f) Amostras de alumina translúcidas não polidas e confeccionadas com tempo de exposição variados [64]. (g) Peças elaboradas a partir de suspensões de alumina contendo fibras orgânicas, onde a decomposição das fibras do corpo a verde (esquerda) forma uma peça sinterizada (direita) com canais interconectados [65].

Os equipamentos contendo LCDs mantêm as vantagens da alta velocidade de impressão e oferecem também resolução de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$, particularmente quando são usadas telas monocromáticas. Tais características aumentam seu apelo para o desenvolvimento de novos materiais. Dessa forma, para a utilização de dispositivos baseados na tecnologia LCD no desenvolvimento de peças cerâmicas é necessário dispersar as partículas dos materiais selecionados na resina fotossensível, formando uma suspensão que deve ser estável, de baixa viscosidade e com uma concentração de sólidos

otimizada para que, após a remoção da matéria orgânica e sinterização, a amostra produzida seja homogênea e apresente boa qualidade.

2.2.2 Estabilidade de suspensões cerâmicas

Para buscar a estabilidade de uma suspensão cerâmica, necessita-se conhecer e entender a origem da sua instabilidade inerente. Quando partículas finas (tamanhos próximos ao coloidal³) estão dispersas em um meio líquido, elas possuem uma tendência natural a aglomeração (floculação), pois devido ao movimento Browniano (i.e, movimento rápido e aleatório que as partículas estão sujeitas no meio) ocorre a colisão interpartículas, acarretando a formação de agrupamentos com intuito de diminuir sua energia superficial. Além do movimento Browniano, as partículas estão sujeitas a forças de origem atrativa e repulsiva. Assim, para que a suspensão seja estável, as forças de repulsão entre partículas devem ser maiores que as de atração [66].

As forças atrativas e repulsivas de origem eletrostática, deram origem a teoria DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) (Figura 2.3-a), a qual descreve o principal mecanismo de estabilização de suspensões cerâmicas [67]. As forças de Van der Waals atuam a favor do processo de aglomeração, devido à interação entre seus dipolos (permanentes ou induzidos). Porém, quando as partículas estão dispersas na presença de um líquido eletrólito, há a adsorção de contra-íons em sua superfície tornando-as igualmente carregadas e formando uma dupla camada elétrica (*electrical double layer*, EDL) carregada ao seu redor (Figura 2.3-b). Esta camada repele as partículas uma das outras, evitando a aglomeração e dando origem ao chamado mecanismo de estabilização eletrostática. Além disso, as cargas atraídas podem variar de sinal dependendo do pH do meio onde as partículas estão dispersas. Todavia, se a colisão entre as partículas ainda fornecer energia suficiente para superar a barreira energética (pico da curva) gerada pela EDL, as partículas se aglomeram (são chamadas de cineticamente instável) [66,68–70].

³ Um sistema coloidal é dividido entre dispersão e suspensão coloidal, onde o primeiro é um sistema em que partículas de tamanho coloidal, i.e., pelo menos uma dimensão entre 1 nm e 1 µm, de qualquer natureza (sólidas, líquidas ou gasosas) estão dispersas numa fase contínua de composição (ou estado) diferente. O segundo se diferencia pelas partículas de tamanho coloidal e não coloidal, ou seja, podendo ser constituído por materiais com dimensão entre 1 nm e 1 µm ou até mesmo tamanhos maiores que 1 µm [221].

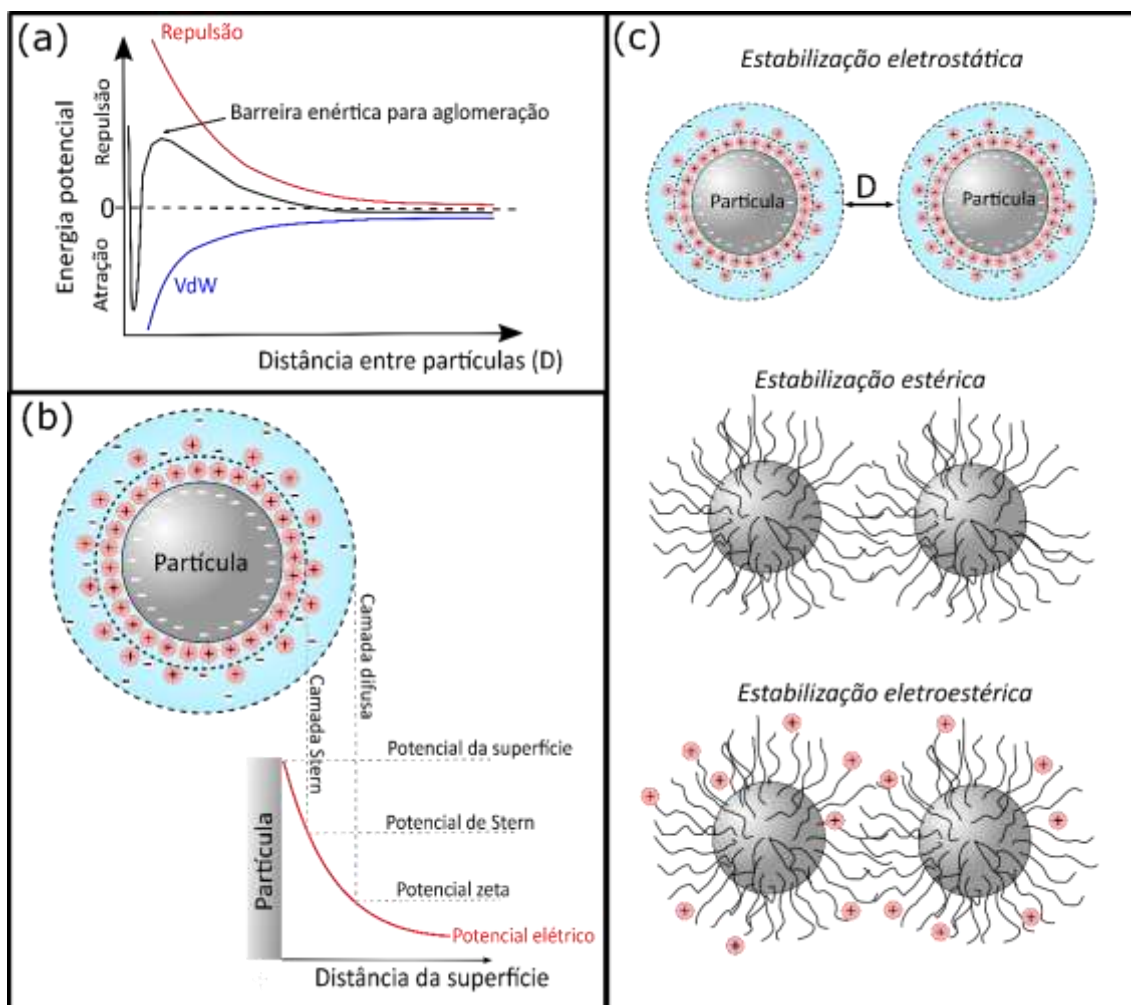


Figura 2.3: Resumo gráfico sobre a estabilização de dispersões coloidais. (a) Teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO), onde a energia potencial resultante é o somatório das forças de Van der Waals e a de repulsão. Outras forças podem estar presentes no sistema, como as de origem estérica, modificando o gráfico de energia potencial (b) Representação esquemática da dupla camada elétrica (EDL) de uma partícula em uma suspensão com um eletrólito no meio, sendo que a camada mais interna é chamada de camada de Stern e a mais externa de camada difusa. (c) Mecanismos fundamentais de estabilização de coloides, sendo que os defloculantes podem agir como uma estabilização estérica, porém estando ligados na superfície ao invés de adsorvidos [71][68,72–76]. Fonte: Próprio autor.

A estabilização eletrostática não é o único modo de se obter suspensões estáveis, pois com o intuito de maximizar as forças repulsivas entre partículas, pode-se adicionar defloculantes orgânicos (também chamados de ligantes ou dispersantes) no meio líquido, os quais são geralmente polímeros. Esses defloculantes se adsorvem ou até mesmo se ligam covalentemente na superfície da partícula, formando uma camada de "cobertura" que satura as ligações pendentes (“*dangling bonds*”). Este efeito impede espacialmente a aproximação das partículas [77,78], e resulta no mecanismo de estabilização estérica.

Ainda, caso esses defloculantes possuam grupos ionizáveis (polieletrólitos), ocorre a estabilização eletroestérica que é uma combinação dos dois mecanismos anteriores (Figura 2.3-c) [70–72,79,80].

Dependendo da concentração de dispersantes poliméricos, pode gerar instabilidade nas suspensões cerâmicas, induzindo uma flocculação das partículas que culmina em um aumento da viscosidade. Essa força se aplica em polímeros livres, i.e., não se ligam na superfície das partículas, podem levar à formação de aglomerados devido a um fenômeno chamado de força de depleção⁴. Quando duas partículas maiores se aproximam, as partículas menores não conseguem ocupar o espaço entre elas por causa de restrições geométricas. Isso cria uma região de menor concentração (ou "depleção") de partículas menores entre as partículas maiores. A diferença de pressão osmótica entre a região de depleção e o meio circundante resulta em uma força atrativa entre as partículas maiores [81–85].

Uma outra força desestabilizante de suspensão é a chamada de força de pontes⁵, essa força depende da densidade, comprimento e afinidade dos polímeros com as superfícies das partículas. Polímeros ou adsorvatos presentes no meio se adsorvem na superfície das partículas e podem estender suas cadeias para se conectar a outras partículas próximas. Isso gera uma força atrativa entre as partículas conectadas [81,82,84,85].

Dessa forma, o uso de defloculantes (i.e., agentes que diminuem a tensão superficial) inorgânicos ou orgânicos é um fator primordial para se atingir a estabilidade das suspensões cerâmicas e, além disso, estes aditivos permitem o ajuste da viscosidade para um adequado processamento cerâmico.

2.2.3 Reologia de suspensões cerâmicas

A viscosidade é estudada pelo campo do conhecimento chamado reologia, i.e., a ciência que relaciona o fluxo e a deformação dos materiais quando estão sob uma tensão externa. Majoritariamente a reologia é aplicada em líquidos, suspensões de partículas, polímeros em seus estados fundido ou amolecido, metais fundidos ou ainda em concretos. Assim, a viscosidade (η) relaciona a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento

⁴ Do inglês *depletion force*.

⁵ Do inglês *bridging forces*.

($\dot{\gamma}$) como indicado na Equação 2.1, a qual é conhecida como equação de Newton [86–88]:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2.1)$$

Além de relacionar essas duas grandezas, a viscosidade indica a facilidade de um fluido escoar. Dessa forma, de acordo com a Equação 2.1, quanto menor a viscosidade, menor é a tensão necessária para fazê-lo fluir. Os materiais que seguem essa linearidade são chamados de fluidos newtonianos e possuem uma viscosidade intrínseca, i.e., ela não varia com a taxa de cisalhamento. Entretanto, a maioria dos fluidos e suspensões cerâmicas não possuem uma relação de proporcionalidade constante entre tensão e taxa de cisalhamento. Nesse caso, sua viscosidade é dita aparente (η_{ap}), pois é uma função da $\dot{\gamma}$ e seu comportamento reológico é classificado como não-newtonianos (i.e., não-linear) [66,86].

As partículas atuarão como uma resistência ao escoamento do líquido/fluido que as circundam, aumentando a viscosidade do conjunto em relação ao líquido isolado [89]. Para pequenas concentrações de sólidos adicionadas, até 5 %-vol., a viscosidade não é afetada, mantendo-se praticamente constante, ou seja, o comportamento reológico da suspensão ainda é praticamente newtoniano. Os principais fatores que afetam a viscosidade de suspensões cerâmicas estão descritos na Tabela 2.1, assim como seu efeito na viscosidade final. Porém, vale salientar que dentre os fatores mencionados, a concentração de sólidos é o que mais afeta a viscosidade [66].

Diante do exposto, novos comportamentos reológicos e novas equações são necessárias para descrever o comportamento das suspensões cerâmicas. Os comportamentos não-newtonianos podem ser subdivididos entre: dependentes da taxa de cisalhamento e dependentes do tempo de cisalhamento ou de repouso.

Tabela 2.1: Fatores e seus respectivos efeitos na viscosidade de suspensões cerâmicas [66].

Fatores que afetam a viscosidade	Efeito na viscosidade
Concentração de sólidos (ϕ)	Aumentando a ϕ , aumenta-se a interação entre partículas, aumentando a viscosidade.
Características do líquido da suspensão	Maior densidade do líquido, maior viscosidade, maior massa molar (para solvente orgânico).
Temperatura (T)	Aumentando T, diminui-se a viscosidade.
Concentração de dispersantes	Possui uma concentração ótima, sendo que a partir de um ponto age no sentido de aumentar a viscosidade. Se o dispersante for uma molécula orgânica a massa molecular e a conformação introduzirão efeitos na reologia.
Características físicas das partículas	Distribuição de tamanho de partículas, formato, área superficial e a rugosidade apresentam efeitos complexos na viscosidade.

2.2.3.1 Comportamentos independentes do tempo

Nessa subdivisão se encaixam os fluídos/suspensões em que a viscosidade varia em função da taxa de cisalhamento, tais como aqueles chamados de pseudoplástico, dilatante, e fluídos de Bingham [86,90]. A Figura 2.4 ilustra cada um destes comportamentos em função da taxa de cisalhamento.

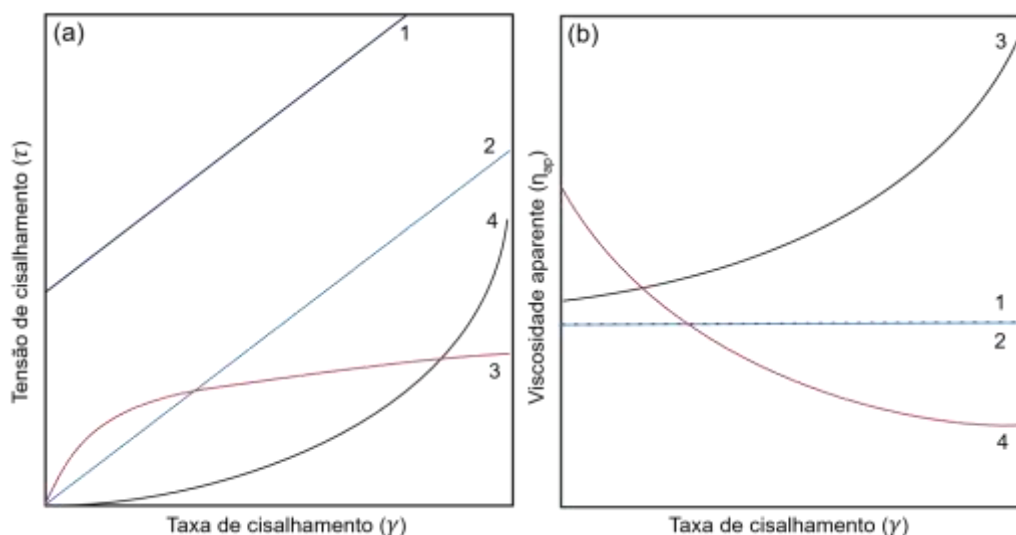


Figura 2.4: (a) Tensão de cisalhamento (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para diferentes tipos de fluídos/suspensões (b) Comportamento da viscosidade aparente (η_{ap}) de suspensões/fluídos em função da taxa de cisalhamento. Para ambos os esquemas, os números

indicados representam os seguintes comportamentos: 1-Bingham, 2-newtoniano, 3-dilatante e 4-pseudoplástico [90]. Fonte: Próprio autor.

O comportamento pseudoplástico se caracteriza pela diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento. Esse efeito é favorecido, principalmente, pelo tipo de interação interpartículas (i.e., atração ou repulsão). A presença de aglomerados, formados devido às forças de atração, são um dos principais responsáveis pela pseudoplasticidade, sendo que esses aglomerados aprisionam parte do líquido que atuaria na separação das partículas. Em altas taxas de cisalhamento, os aglomerados se desfazem e o líquido é liberado atuando no afastamento das partículas do meio e, conseqüentemente, diminuindo a viscosidade aparente da suspensão [66,88].

Já no comportamento dilatante, a viscosidade aparente da suspensão aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento. Esse comportamento é comum em suspensões com alto teor de sólidos, nas quais as partículas estão bem próximas entre si e empacotadas [90]. Para que essa suspensão possa fluir, o líquido deve escoar entre os vazios interpartículas. Apesar dessa fluidez de líquido ser facilitada em baixas taxas de cisalhamento, ela se torna dificultada com o aumento do cisalhamento, resultando em maiores valores de viscosidade aparente da suspensão [66,88].

Ambos os comportamentos mencionados anteriormente, pseudoplástico e dilatante, são governados pela equação chamada de lei das potências (Equação 2.2) e a viscosidade pela Equação 2.3 [90].

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (2.2)$$

$$\eta_{ap} = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.3)$$

onde, τ é a tensão de cisalhamento, K uma constante chamada índice de consistência, η_{ap} a viscosidade aparente, $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento e n é o índice da lei das potências. Quando $n > 1$, o fluido/suspensão tem comportamento dilatante; e quando $n < 1$, tem-se o comportamento pseudoplástico. Caso $n = 1$, o fluido apresentará o comportamento reológico definido na equação de Newton.

Os fluidos/suspensões de Bingham, de certo modo, dependem da taxa de cisalhamento, pois necessitam de uma tensão de cisalhamento mínima (i.e., tensão de escoamento) para iniciar o escoamento, abaixo dessa eles atuam como sólidos elásticos.

Acima da tensão de escoamento a suspensão pode ter comportamento newtoniano, pseudoplástico ou dilatante. A tensão de escoamento mínima é gerada pela aglomeração das partículas da suspensão, a qual forma uma estrutura rígida por toda a suspensão, que necessita ser rompida para o início do fluxo [66].

Os aglomerados se formam devido às forças de atração interpartículas, onde, partículas finas, i.e., de elevada área superficial, atuam a favor da aglomeração. Adicionalmente, a rugosidade e assimetria das partículas também podem favorecer a aglomeração, já que as forças de atrito irão aumentar. A Equação 2.4 descreve o fluido de Bingham mais simples, porém, para suspensões cerâmicas com altas concentrações de sólidos o modelo de Herschel-Bulkley é o que descreve melhor este comportamento, o qual é uma combinação do fluido de Bingham com a lei das potências (Equação 2.5) [66].

$$\tau = \tau_0 + \eta_{ap}\dot{\gamma} \quad (2.4)$$

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (2.5)$$

onde τ é a tensão de cisalhamento, τ_0 é a tensão de escoamento, η_{ap} a viscosidade aparente, $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento, K o índice de consistência e n é o índice da lei das potências, o qual também pode assumir valor maior ou menor que 1.

2.2.3.2 Comportamentos dependentes do tempo

Nessa subdivisão, a viscosidade aparente de uma suspensão em repouso ou sob uma taxa de cisalhamento constante varia com o tempo (t). Aqui, dois comportamentos estão presentes: o tixotrópico e o reopéxico (Figura 2.5).

No caso de um fluido tixotrópico, a viscosidade aparente decai com o tempo sob aplicação de uma taxa de cisalhamento constante. Esse efeito ocorre pois o processo de destruição e formação dos aglomerados é prolongado e, conforme eles vão sendo destruídos, a viscosidade aparente diminui aos poucos. Outra causa do aparecimento da tixotropia é a mudança repentina de uma taxa de cisalhamento baixa para uma alta, a qual fornece mais energia para a destruição dos aglomerados [91].

O comportamento reopéxico pode ser considerado o inverso do tixotrópico, ou seja, a viscosidade aumenta com o tempo sob uma taxa de cisalhamento constante. Da mesma forma, esse efeito é devido à formação e destruição dos aglomerados presentes na

suspensão. Geralmente esse fenômeno aparece quando uma suspensão em alta taxa de cisalhamento é submetida a uma baixa taxa repentinamente, dessa forma, aglomerados começam a se formar e aprisionar o líquido livre acarretando no aumento da viscosidade aparente [91].

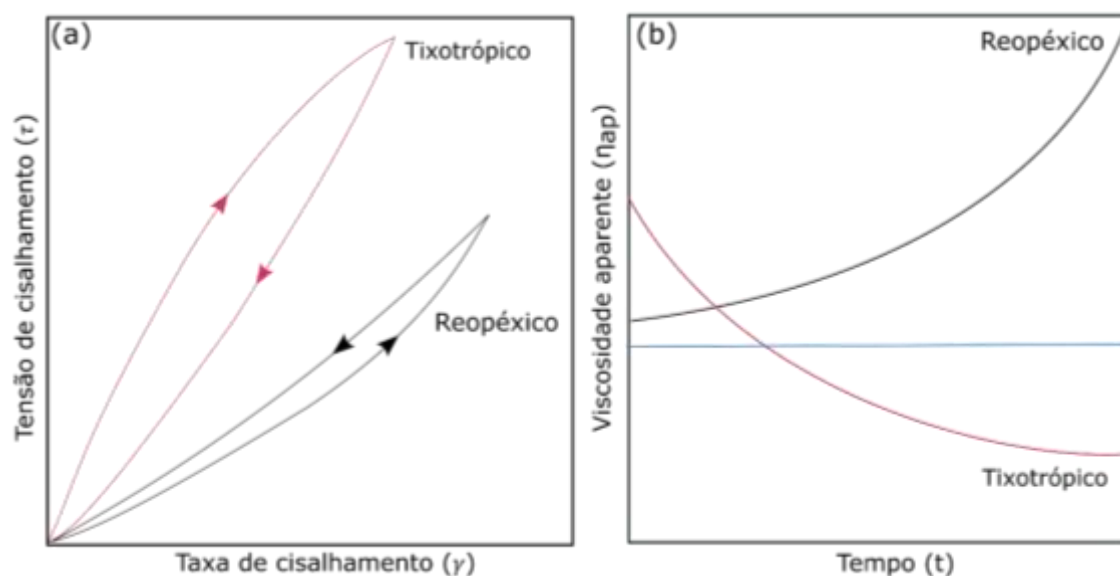


Figura 2.5: Representação dos comportamentos tixotrópico e reopéxico. (a) Histereses presente em fluídos tixotrópicos e reopéxicos. (b) Variação da viscosidade aparente sob uma taxa de cisalhamento constante em função do tempo, onde no fluido reopéxico a viscosidade aumenta com o passar do tempo e no tixotrópico diminui. Ainda, o comportamento está representado pela linha azul, o qual possui uma viscosidade constante em função do tempo. Fonte: Próprio autor.

2.2.4 Protocolo para a confecção de peças cerâmicas via fotopolimerização em cuba

A partir dos conceitos teóricos discutidos anteriormente, consegue-se de maneira mais assertiva analisar os principais estudos presentes na literatura e voltados a manufatura de peças cerâmicas via fotopolimerização em cuba. Destaca-se que a maioria das formulações relatadas são baseadas em resinas não-aquosas, dada a maior profundidade de cura e obtenção de melhor resistência das peças a verde em comparação com as resinas a base de água. No entanto, o caráter hidrofílico da superfície das partículas cerâmicas reduz a dispersibilidade do pó em um meio não polar. Portanto, torna-se crucial a seleção e uso de dispersantes adequados para promover o ajuste do comportamento reológico da suspensão, uma vez que se deseja a incorporação de uma elevada fração

volumétrica de sólidos. Como a concentração dos sólidos está inversamente relacionada à viscosidade da suspensão, é essencial otimizar esses fatores.

2.2.4.1 Preparação de suspensões

De acordo com o levantamento bibliográfico realizado e resumidamente apresentado na Tabela A.1 no Apêndice A, os monômeros mais utilizados na elaboração de formulações de suspensões fotopolimerizáveis são o poli(etileno glicol) diacrilato (PEGDA) e o 1,6-hexanediol diacrilato (HDDA). Ambos geralmente utilizados em combinação com o fotoiniciador óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina (PPO, conhecido também como Irgacure 819) e o dispersante DISPERBIK-111 (copolímero baseado em éster de ácido fosfórico). Esse último aditivo é um copolímero a base de éster de ácido fosfórico que possui grupos funcionais que podem se adsorver na superfície das partículas cerâmicas e estabilizá-las.

Os monômeros mencionados acima apresentam baixa viscosidade, por volta de 0,5 Pa.s sob um taxa de cisalhamento de 30 s^{-1} , o que viabiliza seu uso no processamento de peças cerâmicas via DLP [92]. Por sua vez, o dispersante DISPERBIK-111 é o mais mencionado para uso em suspensões baseadas nesses monômeros,, já que ele resulta em composições com baixa viscosidade [92]. Dentre os pós cerâmicos investigados na manufatura aditiva de cerâmicas via fotopolimerização em cuba, destacam-se o Al_2O_3 , ZrO_2 (para aplicação ortodôntica), Si_3N_4 [93], mulita [60], AlN [94], hidroxiapatita [63], ZrSiO_4 [95] e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ [96].

Em geral, o design das suspensões fotossensíveis deve focar na obtenção de misturas com concentração de sólidos maior que 40 %-vol. e viscosidade menor que 3 Pa.s [23]. Na Tabela A.1 do Apêndice A, pode-se observar que a faixa mais comum de concentração de sólidos é de 40 - 55 %-vol., sendo que acima desses valores a viscosidade aumenta exponencialmente, dificultando o processamento. O artigo revisão de Camargo *et al.* [23] reportou que a faixa de valores ótimos da viscosidade de suspensões cerâmicas para impressão via DLP deve ser preferencialmente abaixo de 1,5 Pa.s.

Os procedimentos comumente aplicados no desenvolvimento de suspensões cerâmicas com elevada concentração de sólidos, adequada estabilidade e com viscosidade baixa o suficiente para o correto processamento por fotopolimerização em cuba envolve etapas bem definidas e com o isolamento de algumas variáveis para se identificar os

efeitos dos parâmetros analisados. Por exemplo, no estudo de Zhang *et al.* [28], os autores buscaram avaliar o tipo e a quantidade de dispersante empregado e a concentração de sólidos (ϕ) na suspensão. Para isso, eles utilizaram partículas de Al_2O_3 com $d_{50} = 10,34 \mu\text{m}$, uma resina comercial com fotoiniciador em sua composição e três dispersantes foram avaliados, sendo eles o KOS110, KOS163 e Solsperse 20000.

Em um primeiro momento, a escolha do dispersante foi conduzida com o intuito de investigar o dispersante que proporcionaria a menor viscosidade e velocidade de sedimentação. Para isso, manteve-se fixos os valores da concentração de sólidos (ϕ) e do dispersante em 40 %-vol. e 3 %-p., respectivamente (Figura 2.6a-b). Com isso, definiu-se que o dispersante KOS110 foi o mais efetivo para a suspensão, em termos de sedimentação e viscosidade [28].

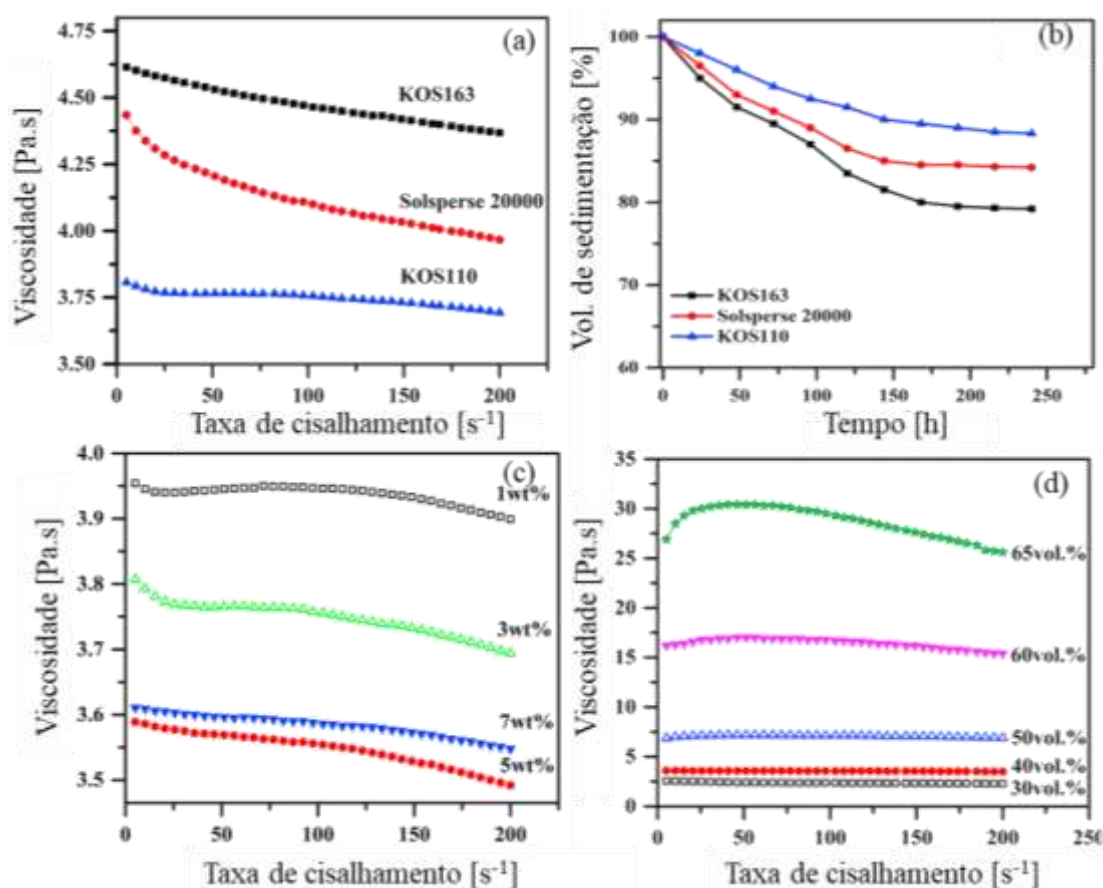


Figura 2.6: (a) Viscosidade das suspensões de Al_2O_3 contendo diferentes tipos de dispersantes, nesse caso manteve-se a concentração de sólidos (ϕ) e a concentração de dispersante fixos em, respectivamente, 40 %-vol. e 3 %-p. (b) Estudo da efetividade dos dispersantes (3 %-p.) na sedimentação das suspensões cerâmicas (40 %-vol.). (c) Efeito da concentração do dispersante KOS110 na suspensão contendo 40 %-vol. de sólidos. (d) Variação da concentração de sólidos fixando-se o tipo e quantidade de dispersante. Fonte: Adaptado de [28].

Em um segundo momento, após a seleção do dispersante mais adequado, este mesmo estudo teve como foco definir a quantidade ótima deste aditivo, a partir da análise de variações dos seus teores entre 1, 3, 5 e 7 %-p. e mantendo ϕ fixo. Dessa forma, a concentração de 5 %-p. de dispersante resultou em uma suspensão com menor viscosidade (Figura 2.6c). Finalmente, com o par dispersante e concentração definidos, analisou-se o efeito da concentração de sólidos na suspensão (Figura 2.6d), avaliando-se as quantidades 30, 40, 50, 60 e 65 %-vol., onde a relação com a viscosidade foi ajustada pelo modelo Krieger-Dougherty [29,71,89,97]. Nesse caso, os autores conseguiram, com $\phi = 60$ %-vol., uma viscosidade adequada (15,4 Pa.s sob uma taxa de cisalhamento de 20 s^{-1}) para aplicação no processo de SLA, o qual suporta suspensões mais viscosas em comparação ao processo de DLP [28].

Outros estudos ainda são apresentados na literatura trazendo dados complementares e específicos para os materiais escolhidos, sendo discutido o efeito de tais variáveis (tipo e quantidade de dispersante e concentração de sólidos) na viscosidade final de suspensões cerâmicas preparadas com diferentes resinas [15,26,92].

2.2.4.2 Parâmetros importantes para o processo de impressão via DLP

Após a escolha e preparação da suspensão fotossensível, os parâmetros de processamento/impressão devem ser ajustados. Os principais fatores que podem ser variados no processamento digital de luz são a espessura da camada, o tempo de exposição da luz para cada camada e a energia incidida. Este último influenciará diretamente a profundidade de cura da resina, i.e., aumentando-se o tempo de exposição, aumenta-se a profundidade de cura. A escolha de um tempo adequado de exposição diminuirá o *stress* entre as camadas, sendo que tempos curtos dificultam a ligação entre as camadas e tempos longos demais podem levar a empenamentos [98].

Nesse sentido, Sun *et al.* [64] avaliou o efeito do tempo de exposição no processamento de alumina translúcidas [64]. A suspensão analisada foi preparada com uma resina comercial contendo 55 %-vol. de Al_2O_3 ($d_{50} = 400 \text{ nm}$) e óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina (TPO) como fotoiniciador. A suspensão foi avaliada quanto a sua profundidade de cura e o grau de conversão da polimerização em função do tempo de exposição. Os principais resultados indicaram que a partir de um certo tempo ($< 7 \text{ s}$) não houve mudanças na profundidade de cura e o grau de conversão atingiu um

platô. Tempos de exposição maiores que 7 s induziam deformações nas amostras, as quais durante o *debinding* e a sinterização causavam trincas e delaminações [64].

Shen *et al.* [99] avaliou o tempo de exposição em função da profundidade de cura para uma suspensão comercial de 50 %-vol. de zircônia estabilizada com 3 %-mol de ítria. A profundidade de cura, inicialmente, aumentou substancialmente com o tempo de exposição até se atingir o tempo de 11 s, sendo que tempos maiores não resultaram em mudanças significativas no comportamento das amostras [99].

Observou-se que ainda existem poucos estudos que exploram os efeitos dos parâmetros envolvidos na manufatura aditiva (espessura da camada e tempo de exposição da luz para cada camada) utilizando um equipamento do tipo LCD, apesar da grande variedade de formulações de suspensões e materiais cerâmicos apresentados nos diversos trabalhos publicados na literatura (ver Tabela A.1 no Apêndice A).

2.2.4.3 Tratamentos térmicos para promover a remoção do ligante polimérico e sinterização da microestrutura

Após a impressão, duas etapas subsequentes são cruciais para favorecer o desenvolvimento de peças de qualidade e com menor número de defeitos: (i) a remoção do ligante polimérico (*debinding*) e (ii) a sinterização. A etapa de *debinding* térmico compreende todos os eventos associados à decomposição dos polímeros, incluindo, por exemplo, a liberação de gases e reações oxidativas dos componentes orgânicos. Dessa forma, a peça impressa passará por um *stress*, o qual pode induzir a formação de trincas e deformações [14,100]. Por esta razão, recomenda-se que todo o aquecimento conduzido nessa etapa deva ser realizado de maneira lenta e controlada, sendo comum encontrar estudos reportando taxas de aquecimento menores que 1 °C/min [98,99,101,102].

Após a remoção da matéria orgânica, a etapa de sinterização é responsável por consolidar, densificar e formar a microestrutura final da peça [100,103]. Neste caso, o aquecimento pode ser conduzido com uma taxa de aquecimento mais veloz. Porém, alguns cuidados ainda devem ser tomados, pois a peça passará por uma expressiva variação dimensional em virtude da densificação da microestrutura.

Por exemplo, Coppola *et al.*, confeccionou peças densas de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria (3YSZ) a partir do emprego da técnica DLP. Partindo de uma resina comercial, a suspensão foi preparada com a adição do pó cerâmico ($d_{50} = 0,50 \mu\text{m}$), até a

concentração de 40,5 %-vol. (81 %-p), e do dispersante DISPERBYK-103. O processo de *debinding* dos corpos de prova foi realizado até 1000 °C de maneira lenta (taxa de aquecimento foi menor que 1 °C/min), para evitar o aparecimento de trincas. Peças com densidade relativa maior que 99,2 % foram obtidas após a sinterização a 1550°C/1h. Além disso, os autores analisaram a influência da direção de impressão na resistência mecânica (flexão em 3-pontos) das peças. Observou-se que as amostras mais resistentes foram aquelas ensaiadas com a direção de impressão perpendicular (XZ) a direção da carga aplicada (Figura 2.7). A menor resistência para as amostras com camadas impressas paralelamente a direção de aplicação da carga (XY) está associada a limitada ligação intercamadas, local onde se concentra o maior número de defeitos [102].

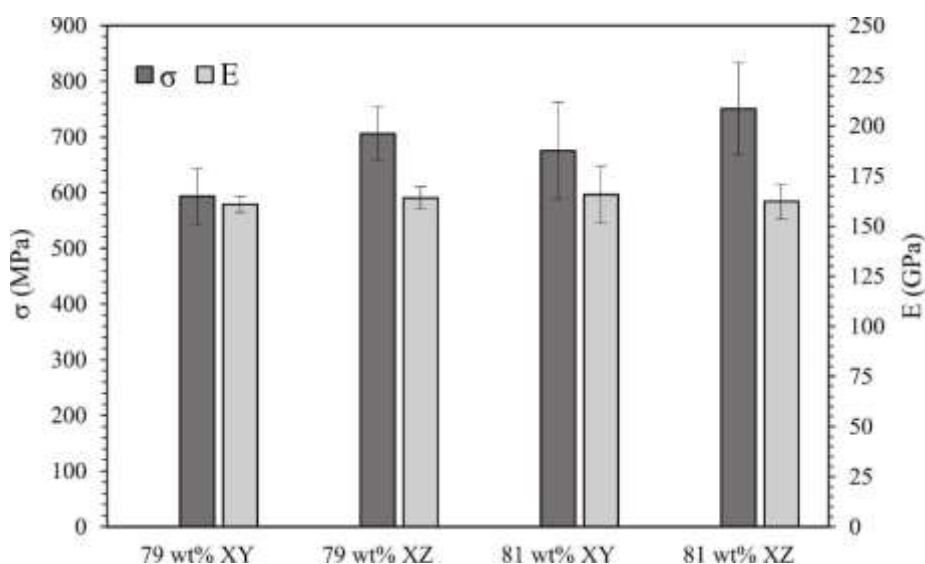


Figura 2.7: Variação da resistência à flexão (σ) e do módulo de Young (E) das peças de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria (3YSZ) em função da concentração de sólidos e da direção de impressão. Fonte: Adaptado de [102].

Com uma abordagem similar Shen *et al.* [99] avaliaram a influência do ângulo de impressão nas propriedades mecânicas da peça final. Nesse estudo foi utilizado uma concentração de sólidos de 50 %-vol. de 3YSZ para a confecção da suspensão. O aquecimento para a decomposição da resina foi conduzido até 500 °C com patamares em 150, 250, 350 e 500 °C por 60 minutos, sendo que várias taxas de aquecimento foram utilizadas, 0,5 °C/min, 0,25 °C/min e 1 °C/min. Após esta etapa, a sinterização foi realizada a 1550°C/120 min com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min. Seguindo os mesmos princípios do estudo anterior, a maior resistência a flexão (460,7 MPa) foi obtida

para a amostra testada com a aplicação da carga perpendicularmente a direção de confecção das camadas [99].

2.3 Materiais e métodos

O fluxograma apresentado na Figura 2.8 representa as etapas desenvolvidas nesse Capítulo 2.

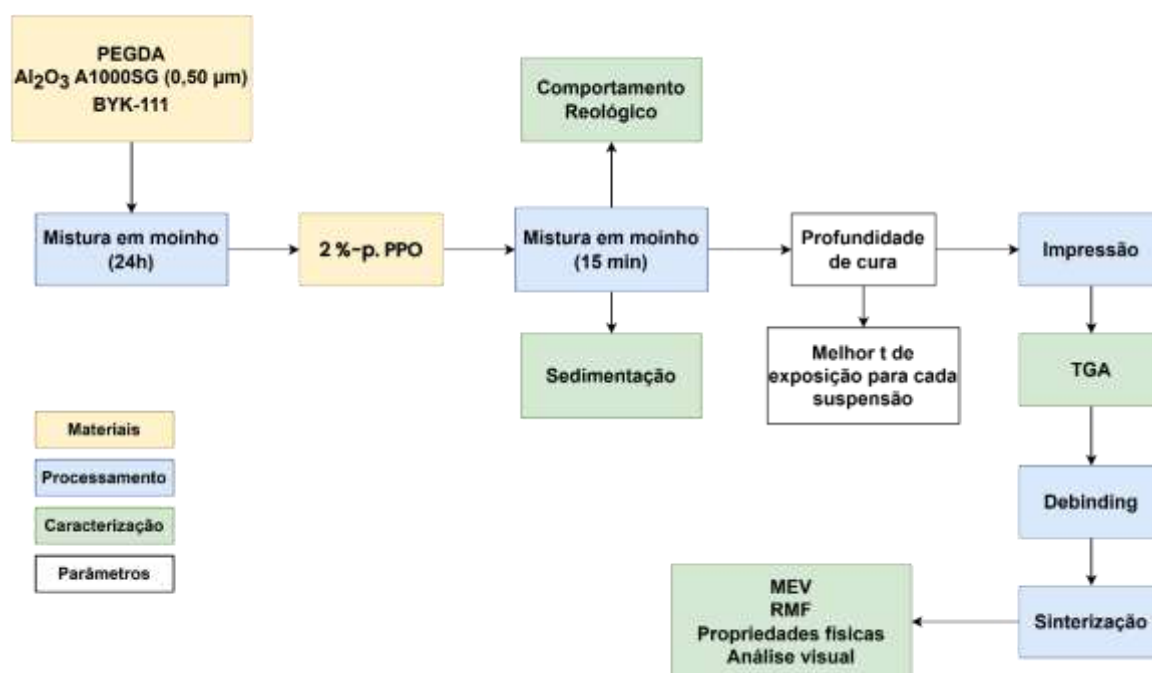


Figura 2.8: Fluxograma contendo as etapas representando os procedimentos empregados para desenvolvimento do Capítulo 2.

2.3.1 Matérias-primas e preparação das suspensões

Para a preparação das suspensões utilizou-se pó de alumina reativa (A1000SG, $d_{50} = 0,52 \mu\text{m}$, Almatiss, Brasil), poli(etileno glicol) diacrilato (PEGDA, $M_n 250$, $1,11 \text{ g/cm}^3$, Sigma Aldrich, EUA) como monômero, o dispersante DISPERBYK-111 (BYK-Chemie, Alemanha) e óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina (PPO, Sigma Aldrich, EUA) como fotoiniciador. Testes iniciais de caracterização do PEGDA puro confirmaram sua baixa viscosidade ($14 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) a uma taxa de cisalhamento de 30 s^{-1} , o que indica a viabilidade do seu uso no processo de impressão via DLP [60,104].

As formulações analisadas continham 28,6, 33,3, 40,0 e 50,0 %-vol. de alumina reativa, além do monômero e quantidades variáveis do dispersante selecionado (2, 3 e 4

%-p.). Esses componentes foram misturados e homogeneizados em moinho de bolas por 24 horas, seguindo os procedimentos estabelecidos na literatura [100,105]. Em seguida, 2 %-peso do fotoiniciador (com base no teor de monômero [60,104]) foram adicionados à mistura, e a suspensão foi homogeneizada por mais 15 minutos. A Tabela 2.2 indica a nomenclatura definida para cada composição.

Tabela 2.2: Nomenclatura utilizada para as suspensões cerâmicas preparadas.

%-vol. de sólidos	Nomenclatura
28,6	A-28
33,3	A-33
40,0	A-40
50,0	A-50

2.3.2 Caracterização das suspensões

A viscosidade aparente das suspensões preparadas foi analisada à temperatura ambiente (~ 25 °C), em função da taxa de cisalhamento e do teor de dispersante e utilizando um viscosímetro rotacional (DVT-II Pro, Brookfield, Canadá). Foram realizadas cinco medições para cada condição de teste e os valores apresentados representam o resultado médio juntamente com o desvio padrão correspondente.

Para avaliar a estabilidade das suspensões, foram conduzidos testes de sedimentação. Neste caso, aproximadamente 10 mL de cada suspensão foi vertida em tubos Falcon graduados, os quais foram deixados em repouso por 20 dias para ser monitorado a fração volumétrica de sedimentação (separação) ao longo do tempo.

2.3.3 Impressão e pós-processamento

Amostras cerâmicas verdes foram produzidas utilizando uma impressora do tipo LCD *bottom-up* (LD-006, Creality, China), empregando as suspensões de alumina reativa mais promissoras (aquelas que demonstraram viscosidade e estabilidade adequadas). Para a confecção das peças foi estabelecida uma espessura de camada de 50 μm , e o tempo de exposição foi variado para se determinar a condição que resultaria em melhor precisão dimensional e observação de todos os detalhes geométricos do modelo inicial. Os modelos de STL utilizados para a confecção das amostras verdes estão representados na

Figura 2.9. Para investigar a profundidade de cura das suspensões fotossensíveis, foram testados tempos de exposição de 1, 2, 4, 8 e 12 segundos, e a espessura resultante das camadas impressas foi medida utilizando um paquímetro (Mitutoyo, EUA).

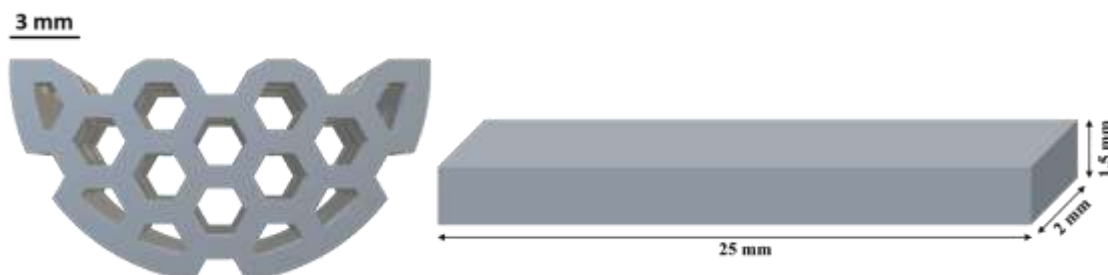


Figura 2.9: Modelos elaborados a partir de um software de desenho assistido por computador (*Computer Aided Design*, CAD) para o processamento das amostras a verde. Fonte: Próprio autor.

Após o processo de impressão, todas as amostras verdes impressas foram lavadas com álcool isopropílico e secas a temperatura ambiente. Teste termogravimétrico até 630 °C foi realizado utilizando um equipamento SDT Q600 (TA Instruments, EUA), com atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 5 °C/min, para identificar os principais eventos de decomposição térmica das amostras secas. Posteriormente, as etapas de remoção da matéria orgânica (*debinding*) e sinterização foram realizadas utilizando uma mufla EDG 3000 (EDG, Brasil) e um forno Blue M Lindberg (Thermo Fisher Scientific, EUA), respectivamente, seguindo os protocolos de aquecimento descritos na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Procedimento de *debinding* e sinterização aplicados nos tratamentos térmicos das amostras cerâmicas impressas.

Etapas	Temperatura [°C]	Taxa de aquecimento [°C/min]	Patamar [min]
<i>Debinding</i>	30 – 150	0,5	60
	150 – 400	0,5	15
	400 – 450	0,2	60
	450 – 600	0,5	60
	600 – 1000	5,0	15
Sinterização	30 – 1500, 1550 ou 1600	5,0	60 e 120

2.3.4 Caracterização das amostras cerâmicas

A porosidade aparente e a densidade aparente das amostras sinterizadas foram determinadas seguindo a norma ASTM C380-00, utilizando água como líquido de imersão. Além disso, a variação linear dimensional (retração) das peças obtidas após os tratamentos térmicos foi medida na direção XY. Medidas de resistência à flexão 3-pontos foram realizadas em barras (~ 25 mm x 2 mm x 1,5 mm) impressas com o uso de 10 segundos de exposição e, posteriormente, queimadas em altas temperaturas (1500 a 1600 °C). Para isso, utilizou-se uma máquina de ensaio universal (Bionix 370.02, MTS, EUA) equipada com uma célula de carga de 15 kN e uma velocidade 0,2 mm/min. Os ensaios foram conduzidos de acordo com os procedimentos indicados na norma ASTM C1161-13.

Adicionalmente, as características microestruturais das camadas resultantes e dos grãos de alumina nas amostras sinterizadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Magellan 400 L, FEI, EUA). Para este fim, as amostras foram lixadas, polidas e atacadas termicamente. Este último procedimento foi realizado seguindo uma fórmula empírica (Equação 2.6), onde a T_{etch} corresponde a temperatura do ataque térmico e T_{sint} é a temperatura de sinterização.

$$T_{etch} = T_{sint} * 0,875 + 100 \quad (2.6)$$

Para contar e estimar os tamanhos dos grãos presentes na microestrutura das amostras, foi utilizado o software ImageJ para a análise das imagens obtidas por MEV. Cerca de 400 grãos foram medidos para cada amostra.

2.4 Resultados e discussão

2.4.1 Reologia e estabilidade das suspensões fotossensíveis

As medições reológicas foram realizadas com o objetivo de se determinar o teor ideal de dispersante a ser adicionado às suspensões contendo diferentes teores de alumina reativa (Figura 2.10a-d).

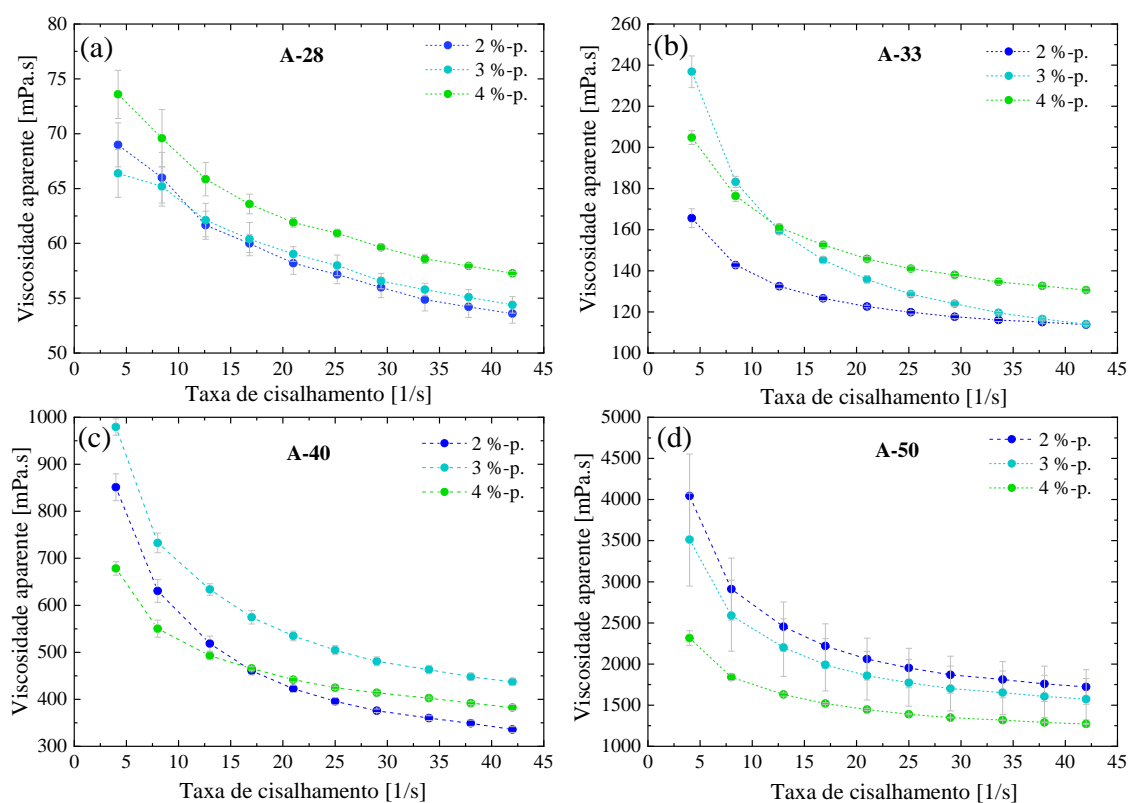


Figura 2.10: Comportamento reológico das suspensões fotossensíveis contendo (a) 28,6 (A-28), (b) 33,3 (A-33), (c) 40 (A-40) e (d) 50 (A-50) de alumina reativa e quantidades distintas de dispersante (2-4 %-p.) em função da taxa de cisalhamento. Todos os ensaios foram conduzidos em aproximadamente 25 °C.

As formulações obtidas mostraram-se adequadas para o processo de impressão de amostras cerâmicas utilizando a técnica de DLP, uma vez que apresentaram valores de viscosidade inferiores a 3000 mPa.s [31]. Adicionalmente, os gráficos da Figura 2.10a-d evidenciam que as suspensões testadas exibiram comportamento pseudoplástico (diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento) em todas as condições avaliadas (2 - 4 %-p. de dispersante). Tal comportamento é desejável para facilitar o recobrimento da cuba e permitir um maior espalhamento do fluido durante o processo de manufatura aditiva [23]. Como esperado, as suspensões com maior concentração de sólidos (A-40 e A-50) apresentaram valores de viscosidade mais elevados (Figura 2.10b-d), sendo que, quando adicionado apenas 1 %-p. de dispersante à estas misturas, não foi possível efetuar a caracterização reológica pois às suas elevadas viscosidades excediam o limite de medição do equipamento utilizado.

A concentração do dispersante que resultou em uma menor viscosidade em uma taxa de cisalhamento de 30 s⁻¹ foi 2 %-peso para as formulações contendo A-28, A-33,

A-40 e de 4 %-peso para A-50. Todas as suspensões demonstraram comportamento reológico que pode ser descrito pelo modelo de Herschel-Bulkley [106] sendo que a qualidade do ajuste (R^2) obtido foi maior que 0,99 conforme ilustrado nas Figura 2.11a-d. Estes resultados estão em sintonia com outros trabalhos da literatura [64,92,105].

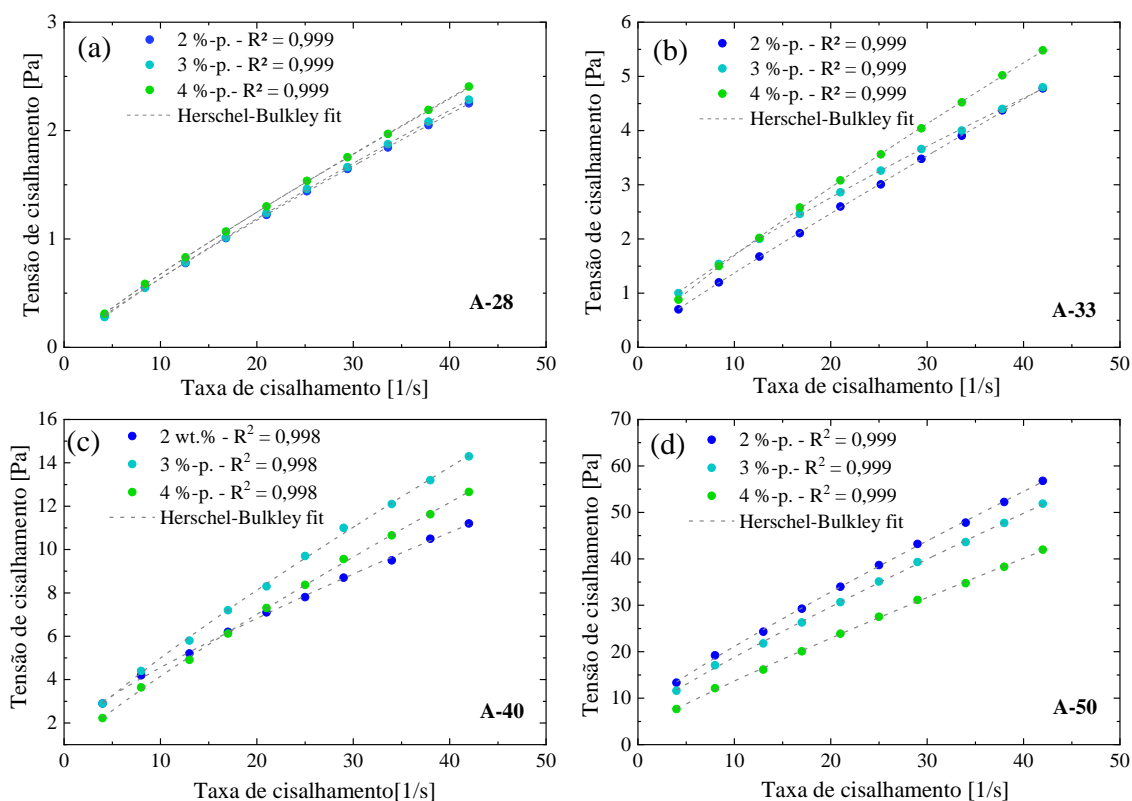


Figura 2.11: Tensão *versus* taxa de cisalhamento para as suspensões fotossensíveis de alumina reativa com quantidades distintas de dispersante (2-4 %-p.) e com concentrações de sólidos de (a) 28,6 (A-28), (b) 33,3 (A-33), (c) 40 (A-40) e (d) 50 %-vol. (A-50). As linhas pontilhadas representam o ajuste seguindo a equação de Herschel-Bulkley para cada curva.

O dispersante DISPERBYK-111 é o mais utilizado para a formulação de suspensões fotossensíveis baseadas em monômeros acrilatos devido à sua eficiência de dispersão [92,107,108]. Esse dispersante é um copolímero de éster de ácido fosfórico que possui grupos funcionais que podem se adsorver na superfície das partículas cerâmicas e estabilizá-las.

A partir das análises das curvas indicadas na Figura 2.11, calculou-se a tensão de escoamento das suspensões fotossensíveis formuladas com a concentração ótima de dispersante. A Tabela 2.4 mostra que todas as suspensões desenvolvidas apresentaram um índice (n) menor que 1, indicando que elas se caracterizam como fluidos

pseudoplásticos. O aumento na concentração de sólidos ocasionou o incremento no índice de consistência (K), o qual é um parâmetro que caracteriza a resistência ao escoamento de um fluido não newtoniano. A tensão de escoamento (τ_0), indicativo da tensão requerida para o início do fluxo aumentou gradativamente, pois conforme se adiciona novas partículas a uma mistura uma rede tridimensional se forma prevenindo o fluxo da suspensão [109,110].

Tabela 2.4: Parâmetros calculados para as suspensões preparadas e com teores de dispersante otimizados a partir do ajuste das curvas de fluxo (Figura 2.10) segundo o modelo de Herschel-Bulkley.

Amostra	Teor de dispersante [%-peso]	τ_0 [Pa]*	K [Pa.s]**	n***
A-28	2,0	$0,00 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,01$	$0,87 \pm 0,01$
A-33	2,0	$0,18 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,01$	$0,94 \pm 0,01$
A-40	2,0	$1,52 \pm 0,25$	$0,47 \pm 0,08$	$0,81 \pm 0,04$
A-50	4,0	$3,06 \pm 0,61$	$1,34 \pm 0,17$	$0,90 \pm 0,03$

* τ_0 é a tensão de escoamento, **K é o índice de consistência e ***n é índice da lei das potências.

Sabe-se que o aumento da concentração de partículas em uma suspensão causa um aumento exponencial da viscosidade [66]. Esse efeito pode ser comprovado com os dados apresentados na Figura 2.12.

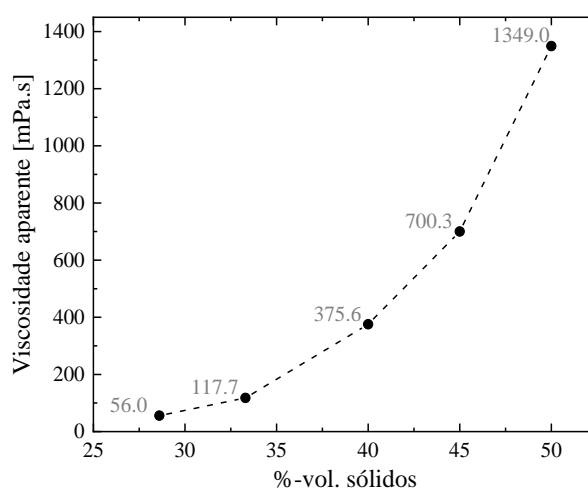


Figura 2.12: Efeito da quantidade de sólidos na viscosidade aparente das suspensões cerâmicas fotossensíveis preparadas. Valores coletados quando aplicada uma taxa de cisalhamento de 30 s^{-1} .

Os testes de estabilidade revelaram que as suspensões cerâmicas apresentaram reduzida sedimentação, com uma fração volumétrica retida superior a 95 % até 20 dias. Assim, as pastas preparadas demonstraram propriedades favoráveis para sua aplicação na produção de amostras utilizando uma impressora equipada com projeção do tipo LCD.

2.4.2 Processamento das amostras via manufatura aditiva

O comportamento de cura de suspensões fotossensíveis é influenciado pela inclusão de pós cerâmicos, uma vez que as partículas alteram as propriedades ópticas do sistema e diminui a intensidade da luz UV incidente diretamente na resina. A sensibilidade da resina (S_d , Equação 2.7) depende do tamanho médio das partículas do pó (d), da concentração de sólidos (φ), do comprimento de onda da irradiação (λ), do índice de refração da resina (n_0) e da diferença entre o índice de refração da resina e do pó cerâmico (Δn).

$$S_d = \frac{2n_0^2\lambda^2}{3\Delta n^2 d\varphi} \quad (2.7)$$

Para otimizar o comportamento de cura e a sensibilidade da suspensão, é desejável selecionar resinas e pós com índices de refração compatíveis. Neste caso, o PEGDA possui um índice de refração de aproximadamente 1,46, enquanto o do Al_2O_3 varia entre 1,52 e 1,70 [23]. Além disso, a dispersão da luz devido a interação da radiação com as partículas cerâmicas pode levar a imprecisões geométricas nas peças impressas e restringir a profundidade de cura do polímero [111,112]. Outro fator que contribui para este efeito é a quantidade de grupos funcionais presentes na resina fotopolimerizável. Por exemplo, resinas com mais grupos funcionais comumente apresentam maior taxa de cura, devido a formação mais acentuada de ligações cruzadas. Além de afetar a acurácia das peças fabricadas, tal característica pode ainda afetar a viscosidade por meio das ligações intermoleculares e a profundidade de cura da suspensão [113].

A Figura 2.13 ilustra o aumento da dispersão lateral que se torna aparente com a exposição prolongada à luz UV e quando considerado níveis mais altos de carga sólida presente na suspensão fotossensível durante a produção de componentes cerâmicos por meio de DLP. As imagens evidenciam que a otimização do tempo de exposição deve ser

realizada, tanto para se obter uma boa adesão entre as camadas quanto para preservar o nível de detalhes da peça a ser impressa

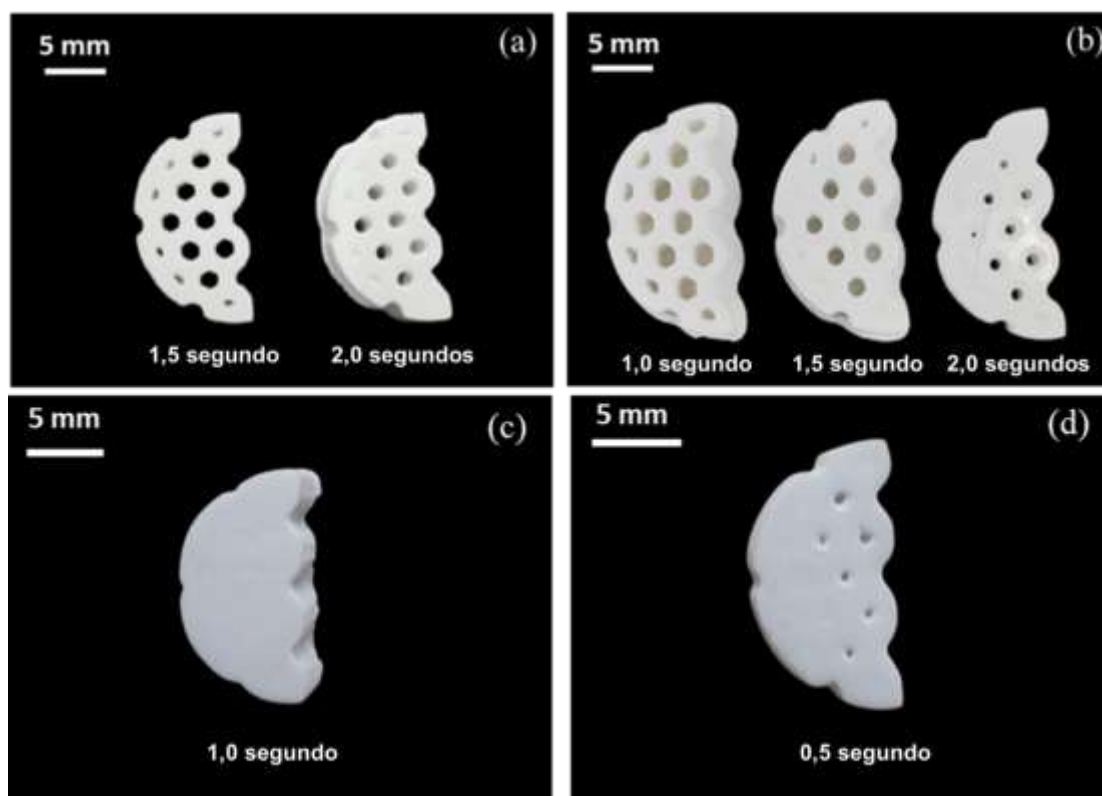


Figura 2.13: Influência do tempo de exposição, concentração de sólidos e dispersão lateral nos detalhes de impressão das amostras cerâmicas fabricadas por meio de DLP e com as suspensões fotossensíveis (a) A-28, (b) A-33, (c) A-40 e (d) A-50. Fonte: Próprio autor.

Na manufatura aditiva com processamento digital de luz, a profundidade de cura (C_d) é um fator crucial que deve exceder a espessura da camada para garantir uma adesão adequada entre as elas [95,111,114]. A lei de Beer-Lambert [115] (Equação 2.8) pode ser utilizada para calcular esse parâmetro:

$$C_d = S_d \ln \left(\frac{E_0}{E_c} \right) \quad (2.8)$$

onde, S_d é a sensibilidade da suspensão (também conhecida como profundidade de penetração), E_0 é a densidade de energia luminosa incidente e E_c é a energia crítica (que é a densidade mínima de energia necessária para iniciar a polimerização da suspensão). O cálculo da profundidade de penetração e da energia crítica fornece informações para

determinar as condições ótimas de impressão como energia e tempo de exposição. A Figura 2.14 apresenta os valores da profundidade de cura das suspensões preparadas, em função do tempo de exposição durante a manufatura aditiva.

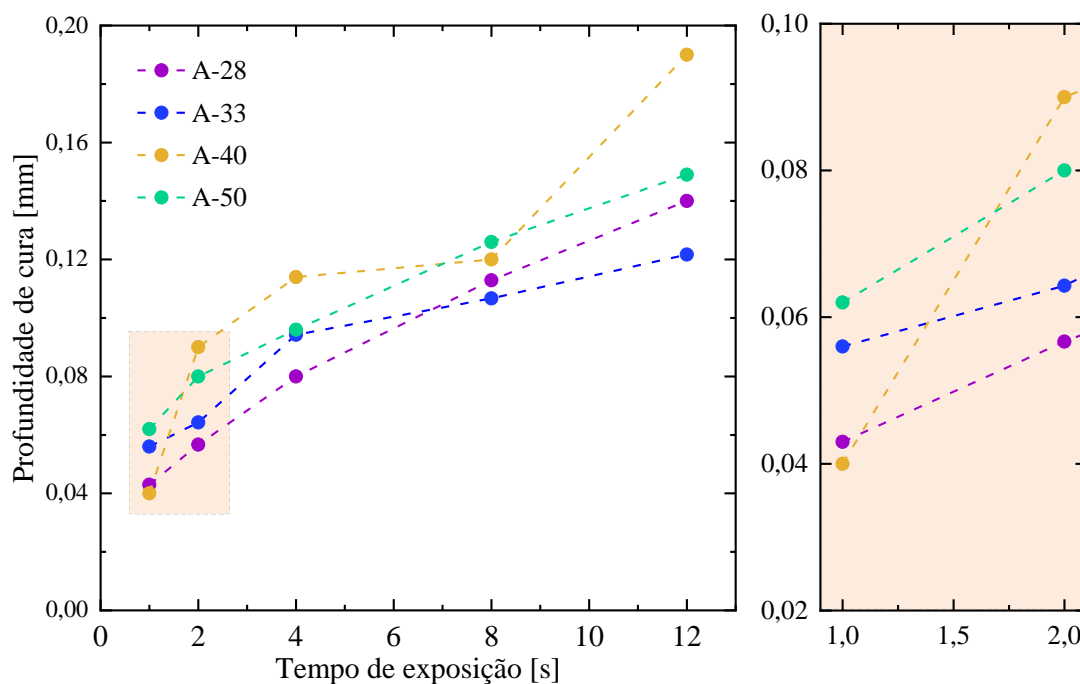


Figura 2.14: Profundidade de cura das suspensões fotossensíveis contendo alumina reativa em função do tempo de exposição durante a manufatura aditiva.

Alguns autores sugeriram que a profundidade de cura deve ser aproximadamente 4 vezes a espessura da camada [60,116], enquanto outros recomendaram uma faixa de 1,5 a 3 vezes [103] para obtenção de peças cerâmicas com alta qualidade geométrica e mecânica. Com base nessas considerações e na avaliação visual das amostras impressas (Figura 2.13), o tempo de exposição escolhido para este estudo foi de 1,5 segundos, o que resultou em peças com uma profundidade de cura variando de 1,1 a 1,5 vezes a espessura da camada.

2.4.3 Pós-processamento e caracterização das peças produzidas

As amostras impressas foram posteriormente lavadas com álcool isopropílico e secas a temperatura ambiente. Esse protocolo é o mais comumente aplicado para a remoção da resina não curada excedente e contida nas peças. Porém, alguns autores sugerem novos protocolos para limpeza pós-impressão, visto que o álcool isopropílico

também é responsável por solubilizar a resina e pode induzir a geração de defeitos intercamadas de partes não completamente curadas [101,117].

Uma etapa de *debinding* é necessária para remover o ligante polimérico contido na microestrutura das peças. Nota-se que nessa etapa é onde a maioria dos defeitos são gerados, pois conforme o ligante polimérico é decomposto, formam-se gases que se difundem até a superfície. Se a eliminação desses gases ocorrer de maneira abrupta ou caso não haja vazios por onde o gás possa se deslocar e ser liberado, tensões serão geradas e poderão contribuir para a formação de trincas e/ou delaminações das camadas contidas nas peças [12].

A partir da análise termogravimétrica de uma das amostras impressas foi possível identificar os eventos térmicos característicos dos compostos orgânicos presentes nas suspensões testadas. A Figura 2.15 indica principalmente a ocorrência de perda de massa na faixa de temperatura de 300 a 500 °C, a qual corresponde à decomposição da rede polimérica e dos resíduos carbonáceos oriundos dessa decomposição [118,119]. Baseado nestas informações, foi definido um procedimento de aquecimento ajustado para a condução do processo de *debinding* das amostras. Visando evitar o aparecimento de fissuras e delaminações nas peças preparadas, foi selecionada uma taxa de aquecimento lenta de 0,2 °C/min para a faixa de temperatura de 400 a 450 °C [14,100].

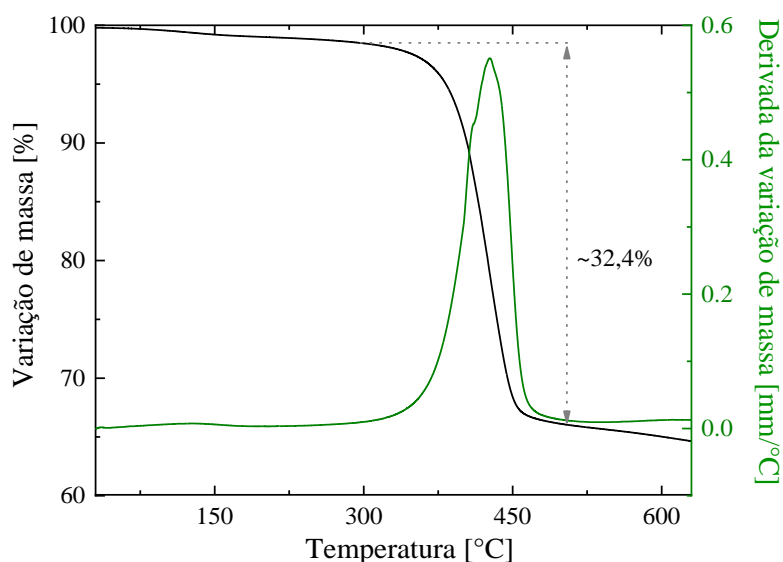


Figura 2.15: Dados termogravimétricos obtidos no ensaio de uma peça cerâmica impressa preparada com a suspensão contendo 33,3 %-vol. de alumina reativa. A amostra avaliada foi previamente seca a 110 °C por 24 horas.

Para a completa consolidação da microestrutura das amostras cerâmicas, após o *debinding* é necessário submeter estas a tratamentos térmicos em temperaturas mais elevadas para promover os processos de sinterização a densificação. A Figura 2.16 ilustra algumas amostras produzidas com sucesso por meio da manufatura aditiva. Apesar dos procedimentos meticulosos empregados durante as etapas de *debinding* e sinterização, foi observada a delaminação entre as camadas impressas nas amostras preparadas com a suspensão A-28 (Figura 2.16a, conforme indicado pelas setas amarelas). Esses defeitos estão associados à remoção de um volume significativo de matéria orgânica durante a etapa de *debinding*, devido à baixa concentração de sólidos contida na microestrutura de tal peça.

Além disso, a própria arquitetura do equipamento utilizado no processo de impressão das amostras também pode contribuir para o surgimento dos defeitos de delaminação observados na Figura 2.16a. A arquitetura *bottom-up* exige a formação de uma camada no fundo da cuba seguido por seu descolamento do filme de etileno-propileno fluorado (*fluorinated ethylene propylene*, FEP) para a continuidade do processo e formação da camada posterior. Esse descolamento contribui para a geração de tensões internas entre as camadas, as quais são aliviadas durante o processo de *debinding*, podendo resultar nas delaminações observadas [120–123]. Alguns pesquisadores sugeriram que a utilização de plastificantes ou diluentes nas formulações das suspensões fotossensíveis contendo partículas cerâmicas podem ajudar a minimizar esse efeito decorrente do descolamento das camadas [124–126].

Conforme indicado na Figura 2.16c, identificou-se uma adesão aprimorada das camadas impressas nas amostras produzidas a partir da suspensão contendo 33,3 %-vol. de alumina. Porém, algumas trincas superficiais foram geradas durante o processo de *debinding* devido a saída dos voláteis decorrentes da decomposição da matéria orgânica. As trincas superficiais foram verificadas em todas nas amostras A-28, A-33 e A-40 preparadas e submetidas ao tratamento de *debinding*, podendo este defeito ser minimizado ou eliminado quando esta etapa é conduzida em atmosfera inerte, conforme relatado em outros estudos [12]. A amostra A-50 mostrou a melhor integridade física após as etapas de tratamento térmico, ou seja, não foi possível notar delaminações entre as camadas das amostras.

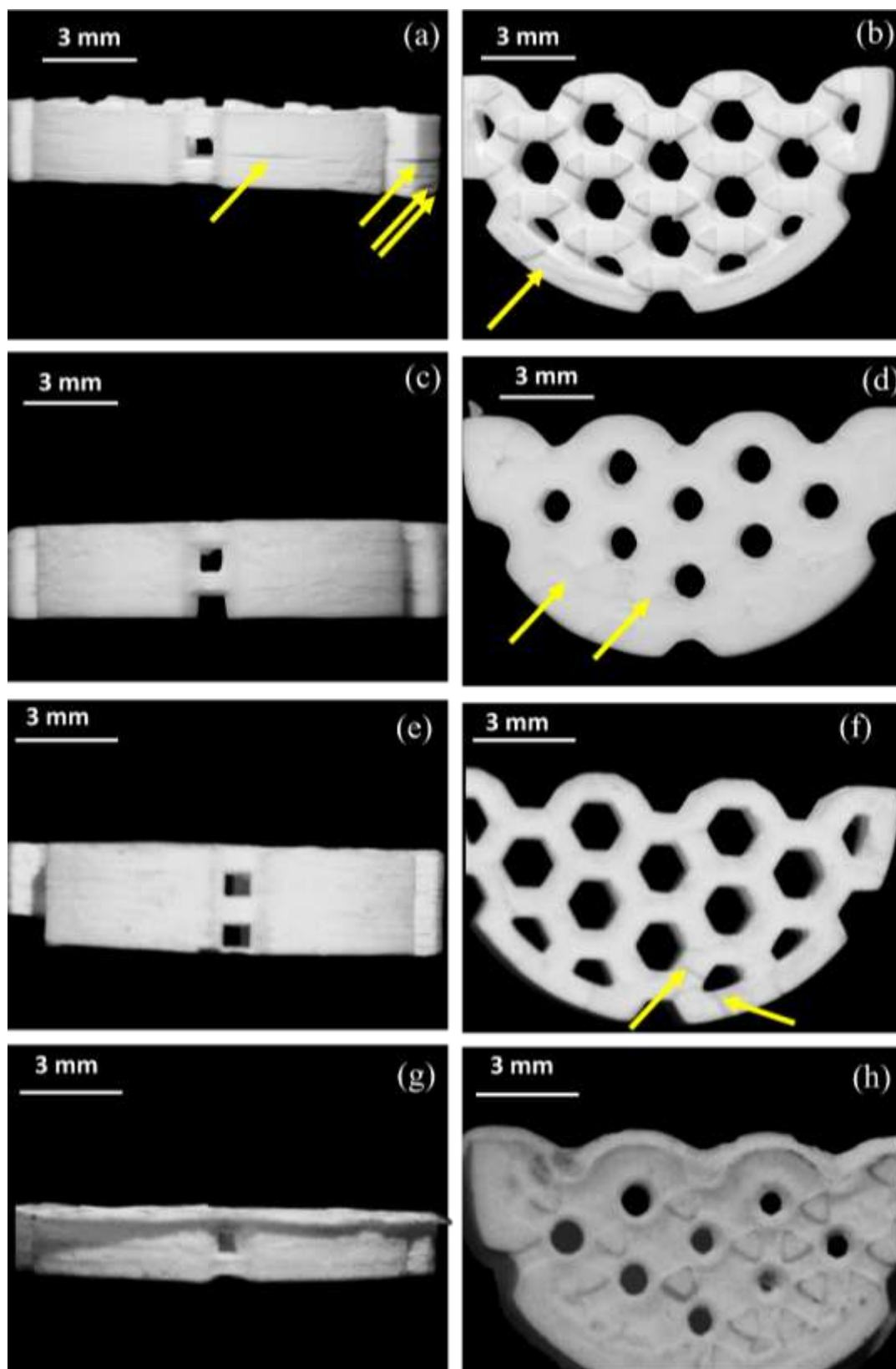


Figura 2.16: Imagens das peças impressas obtidas após a etapa de sinterização a 1600 °C por 2 horas. Vista lateral e superior das amostras preparadas usando suspensões com (a e b) 28,6, (c e d) 33,3, (e e f) 40,0 e (g e h) 50,0 %-vol. de alumina reativa. Os defeitos de delaminação estão indicados pelas setas amarelas. Fonte: Próprio autor.

Diversas condições de sinterização foram avaliadas para as amostras A-33 sendo identificado um aumento consistente tanto na densidade aparente quanto na densidade relativa quando estas foram submetidas a tratamentos térmicos a 1550 e 1600 °C (Tabela 2.5). O melhor desempenho foi obtido ao sinterizar essas cerâmicas a 1600 °C por 2 horas, resultando em uma densidade relativa de 84,0 %. Em contraste, as peças contendo 28,6 %-vol. de alumina (A-28) exibiram a máxima densificação (78,4 %) quando queimadas a 1550 °C por 2 horas (Tabela 2.5).

Tabela 2.5: Propriedades físicas das amostras de alumina após os tratamentos térmicos de sinterização. As amostras foram obtidas a partir de diferentes quantidades de sólidos adicionadas nas suspensões.

Composição	Temperatura [°C] / Patamar [h]	Retração linear XY [%]	Porosidade aparente [%]	Densidade aparente [g/cm³]	Densidade relativa [%]
A-28	1500/1	20,2 ± 0,9	25,8 ± 1,7	2,64 ± 0,06	66,4 ± 1,6
	1550/1	22,9 ± 0,4	20,7 ± 1,5	2,90 ± 0,56	72,8 ± 1,2
	1550/2	23,0 ± 0,4	16,8 ± 1,7	3,12 ± 0,05	78,4 ± 1,2
	1600/1	23,9 ± 0,7	17,0 ± 1,8	3,03 ± 0,04	76,1 ± 1,1
	1600/2	24,9 ± 0,4	15,6 ± 2,7	2,99 ± 0,06	75,0 ± 1,4
A-33	1500/1	18,9 ± 1,0	23,1 ± 0,9	2,87 ± 0,05	72,2 ± 1,3
	1550/1	21,8 ± 0,6	18,4 ± 1,2	3,16 ± 0,04	79,3 ± 1,2
	1550/2	21,2 ± 0,4	10,7 ± 1,2	3,21 ± 0,09	80,6 ± 2,2
	1600/1	23,3 ± 0,8	10,7 ± 1,1	3,29 ± 0,11	82,6 ± 2,8
	1600/2	23,0 ± 1,1	8,3 ± 1,6	3,33 ± 0,10	84,0 ± 2,5
A-40	1600/2	17,0 ± 1,7	11,8 ± 1,9	3,24 ± 0,11	82,3 ± 2,7
A-50	1600/2	16,6 ± 1,3	7,6 ± 1,2	3,59 ± 0,12	90,1 ± 2,9

Destaca-se que as peças produzidas com a formulação contendo 40,0 %-vol. de alumina (A-40) apresentaram densidade relativa de apenas 82,3 %, apesar de sua elevada retração. Provavelmente esse resultado foi fortemente influenciado pelos defeitos de impressão, como as trincas superficiais e micro delaminações imperceptíveis a olho nu. Já os corpos de prova preparados com uma maior quantidade de alumina (A-50) apresentaram uma densidade aprimorada, atingindo densidade relativa de 90,1 %. A

porosidade aparente também seguiu essa mesma tendência, no geral, diminuindo com o aumento da concentração de sólidos e com o aumento da temperatura de sinterização.

O tempo de patamar não se mostrou um parâmetro efetivo para induzir o aumento da densificação das peças, pois a cinética deste processo em composições que apresentem tamanhos reduzidos de partículas é praticamente independente do tempo de patamar, sendo limitado principalmente pelo crescimento de grão e isolamento dos poros [127,128].

Em geral, as peças fabricadas com a suspensão A-28 apresentaram maiores alterações dimensionais na direção XY devido à remoção de uma maior quantidade de material orgânico. Para ilustrar a expressiva retração dimensional das amostras, a Figura 2.17 mostra imagens de peças cerâmicas obtidas após as etapas de impressão (verde), *debinding* e sinterização. Conforme a concentração de sólidos nas formulações foi aumentada, a quantidade de matéria orgânica removida diminuiu, resultando em peças cerâmicas com menor variação dimensional e maior densidade (Tabela 2.5).

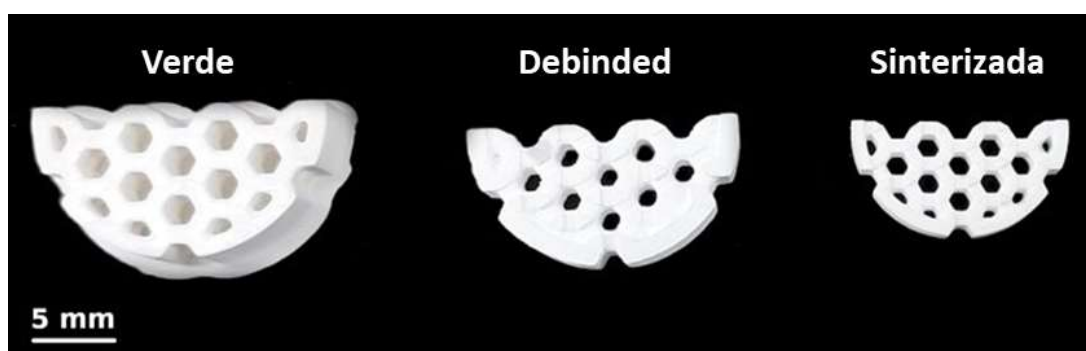


Figura 2.17: Imagem comparativa das amostras da composição A-28 obtidas após as etapas de impressão (verde), *debinding* e sinterização. Fonte: Próprio autor.

Amostras prismáticas foram também preparadas e analisadas quanto a sua resistência mecânica após a sinterização. A Figura 2.18 apresenta os valores obtidos para as peças cerâmicas sinterizadas a 1600°C/2h e quando os ensaios foram conduzidos com a aplicação da carga de maneira perpendicular a direção de deposição das camadas (Figura 2.18b). Vale pontuar que as amostras A-28 obtidas após *debinding* e sinterização não foram aqui avaliadas devido ao elevado número de delaminações presentes em sua estrutura, como ilustrado na Figura 2.18c.

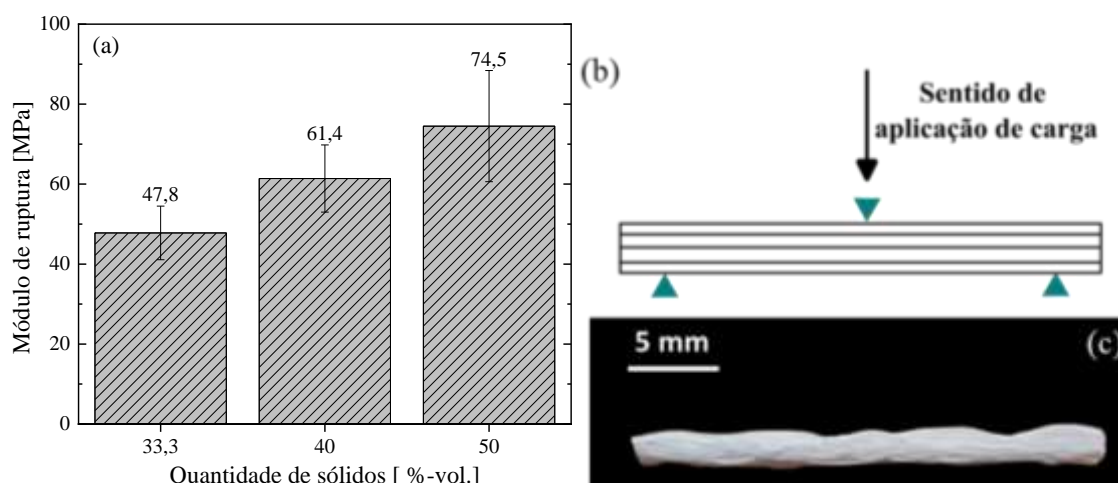


Figura 2.18: (a) Resistência mecânica das peças cerâmicas preparadas com as suspensões A-33, A-40 e A-50 e sinterizadas a 1600°C/2h. (b) Sentido de aplicação da carga para realização dos ensaios mecânicos. (c) Amostra obtida a partir da suspensão A-28, a qual apresentou diversas delaminações em sua estrutura após as etapas de *debinding* e sinterização.

A resistência à flexão dos corpos de prova variou em função da quantidade de sólidos presentes nas suspensões e da porosidade aparente. De maneira geral, o módulo de ruptura aumentou com o aumento da porcentagem volumétrica de sólidos. Com base na porosidade aparente, seria esperado que um aumento na porosidade resultasse em uma redução no módulo de ruptura. No entanto, esse comportamento não foi observado na amostra A-40, que apresentou a maior porosidade aparente, mas um módulo de ruptura intermediário. Isso pode ser explicado pelo fato da amostra A-40 conter mais poros abertos em comparação com a amostra A-33, mas apresentar uma porosidade total (soma de poros abertos e fechados) menor.

Ao se analisar o comportamento mecânico de peças de alumina produzidas via manufatura aditiva por outros autores, destaca-se que Wang *et al.* [62] elaborou uma suspensão fotopolimerizável contendo 30 %-p. de alumina e esta foi utilizada na impressão de peças cerâmicas via DLP. Os processos de *debinding* e sinterização das amostras foram realizados em ar, sendo que as sinterizadas a 1400 °C apresentaram módulo de ruptura de 35 MPa. Por outro lado, Chen *et al.* [15] reportaram resultados de resistência mecânica de aproximadamente 96,5 MPa para amostras de alumina que tiveram o processo de *debinding* realizado em atmosfera de argônio, seguido de sinterização a 1550°C/2h. Estes corpos de prova foram confeccionados via SLA a partir de uma suspensão contendo 55 %-vol. de alumina.

Em um outro estudo, Greco *et al.* [129] avaliou a adição de diferentes quantidades de alumina (45, 50 e 55 %-vol.) em suspensões fotopolimerizáveis para aplicação em um equipamento de SLA. Após o *debinding* (atmosfera oxidante) e sinterização a 1550 °C, foram obtidos corpos de prova que apresentaram resistência à flexão de 76,4, 143 e 170 MPa para as suspensões contendo 45, 50 e 55 %-vol. de sólidos, respectivamente. Os valores se mostraram maiores que os encontrados neste estudo (Figura 2.18). Tal fato pode ser explicado devido a diferença dos equipamentos utilizados no processo de impressão das peças. Portanto, os valores encontrados na literatura podem variar consideravelmente pois, mesmo que os equipamentos SLA e DLP pertençam a mesma família (i.e., equipamentos baseados em fotopolimerização em cuba), existem diferenças cruciais entre eles, as quais já foram mencionadas anteriormente. Mesmo entre trabalhos que utilizam a técnica DLP, há vários fatores que variam de equipamento para equipamento como, por exemplo a intensidade da fonte de luz, a qual pode interferir diretamente na qualidade das peças fabricadas.

A Figura 2.19 apresenta as micrografias obtidas para as amostras preparadas e submetidas a sinterização a 1600 °C por 2 horas. O tamanho médio dos grãos de alumina nas peças A-28 e A-33 foi similar, sendo de aproximadamente 2,88 μm e 2,58 μm , respectivamente. Crescimento anômalo dos grãos também foi observado nessas composições, com o tamanho máximo dos grãos medido em cerca de A-28 = 12,91 μm e A-33 = 12,80 μm . Outra característica observada foi a presença mais pronunciada de poros entre os grãos resultantes. Tal fato advém da limitada quantidade de sólidos presente inicialmente na estrutura de tais peças e da saída da matéria orgânica das amostras durante a etapa de *debinding*. Esses poros possivelmente influenciaram diretamente no módulo de ruptura apresentado anteriormente (Figura 2.18).

Por outro lado, as peças sinterizadas e preparadas a partir das suspensões A-40 e A-50 exibiram maior homogeneidade em seus tamanhos de grãos (Figura 2.19c-d) cujos valores médios correspondiam a 1,99 μm e 1,97 μm , respectivamente. Nestes casos, também foi identificado o crescimento anormal de alguns grãos, os quais atingiram tamanhos da ordem de 9,50 - 9,78 μm . A presença de poros se mostrou menos evidente na microestrutura final da amostra A-50, o que está em sintonia com a porosidade aparente indicada na Tabela 2.5.

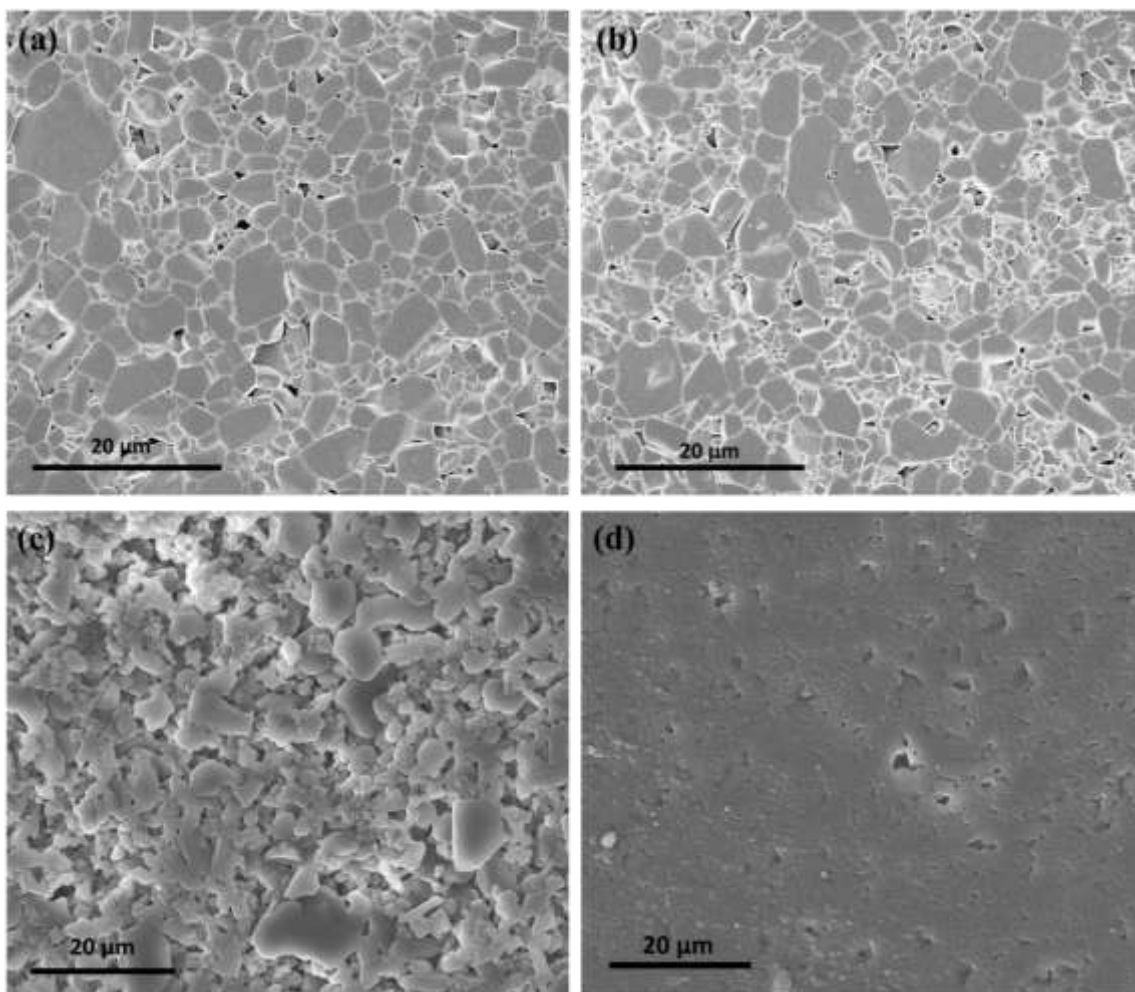


Figura 2.19: Micrografias das amostras cerâmicas produzidas com suspensões contendo (a) 28,6, (b) 33,3, (c) 40 e (d) 50 %-vol. de alumina e obtidas após sinterização a 1600 °C por 2 horas.

A espessura das camadas resultantes também foi analisada, como mostrado na Figura 2.20a-d. As amostras exibiram uma espessura de camada de aproximadamente A-28 = 37,6 μm , A-33 = 40,8 μm , A-40 = 93,3 μm e A-50 = 137,8 μm . Notou-se que as camadas das duas suspensões com maior quantidade de sólidos (A-40 e A-50) encontravam-se mais ligadas quando comparadas com as peças produzidas a partir das demais suspensões.

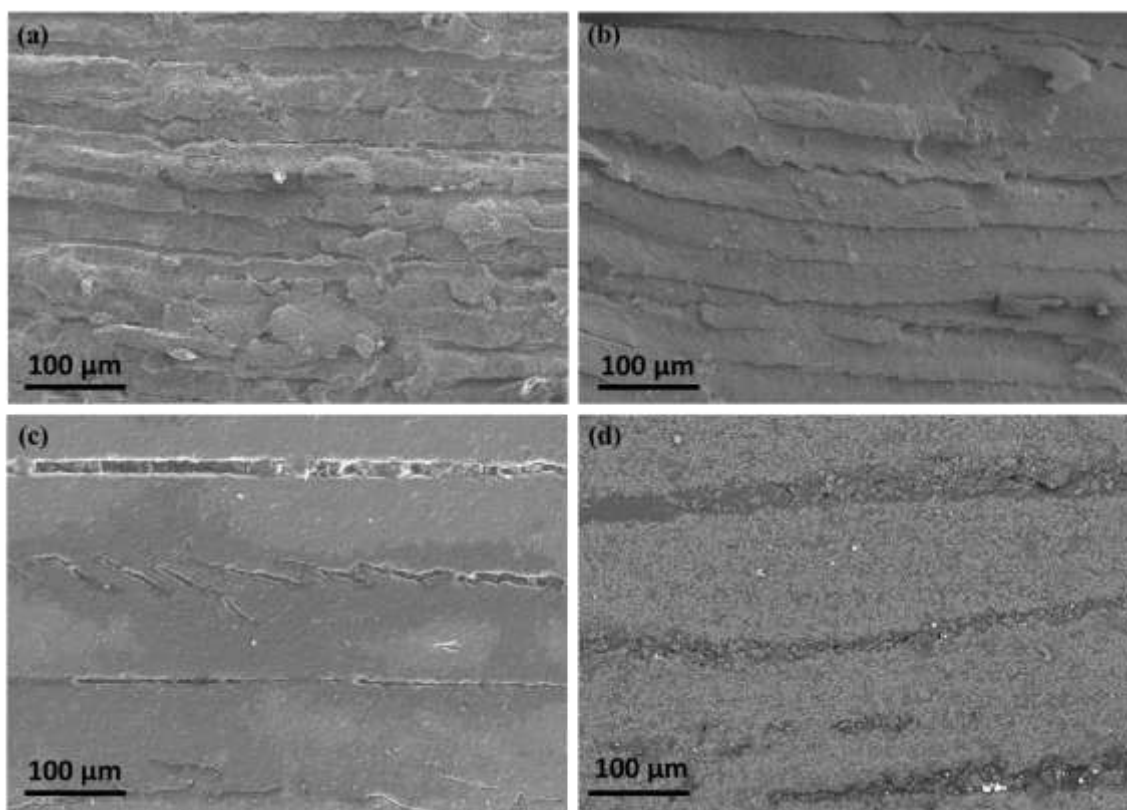


Figura 2.20: Micrografias da face lateral das amostras preparadas com as suspensões contendo (a) 28,6, (b) 33,3, (c) 40,0 e (d) 50,0 %-vol. de alumina e obtidas após sinterização a 1600°C/2h.

2.5 Conclusões

Este capítulo apresentou os dados referentes a investigação da otimização do comportamento reológico, da estabilidade e da profundidade de cura de suspensões fotossensíveis contendo alto teor de partículas de alumina reativa. Peças cerâmicas foram fabricadas em uma impressora de baixo custo, com projeção de imagem via LCD (*liquid crystal display*) e, posteriormente, estas foram submetidas a tratamentos térmicos e ensaios diversos para se determinar as suas propriedades físico-mecânicas. A partir dos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser destacadas:

- A preparação de suspensões com alto teor de sólidos (até 50 %-vol.) e com características reológicas adequadas para aplicação no processo de processamento digital de luz foi bem-sucedida a partir da dosagem otimizada (2 ou 4 %-peso) do dispersante orgânico DISPERBYK-111. Todas as suspensões avaliadas tiveram um comportamento pseudoplástico, o qual é benéfico para o processamento DLP. Além disso, conforme o aumento da concentração de sólidos tanto a viscosidade quanto a tensão de escoamento também aumentaram.

- A profundidade de cura e os efeitos de dispersão lateral da radiação foram cuidadosamente analisados para descrever os seus efeitos no processamento por DLP de suspensões contendo partículas finas de alumina. Peças cerâmicas com geometrias complexas foram fabricadas adequadamente usando as suspensões fotossensíveis produzidas e com um equipamento com projeção de imagem via LCD. O tempo de exposição foi ajustado para cada suspensão buscando manter um equilíbrio entre profundidade de cura e resolução dos detalhes;
- Durante as etapas de pós-processamento das peças produzidas, identificou-se a geração de defeitos e falhas de delaminação entre as camadas depositadas após os tratamentos térmicos, principalmente quando utilizadas suspensões com menores teores de sólidos (< 50,0 %-vol. de alumina). Tal fato está associado a condução do processo de *debinding* em atmosfera oxidante, cuja condição favoreceu a rápida degradação da matéria orgânica e a liberação de fases gasosas, que induziram a geração de trincas superficiais e delaminações entre as camadas das peças produzidas;
- A condição ótima de sinterização foi determinada como 1600 °C por 2 horas para as peças fabricadas a partir da suspensão A-50. Essa condição resultou na produção de peças de alumina com densidade relativa de 90,1 %, sem a presença de trincas superficiais ou defeitos de delaminação, resistência mecânica de 74,5 MPa e microestrutura mais homogênea e densa, apresentando tamanho médio de grãos de 1,97 µm e espessura de camada de 137,8 µm;
- O uso de um equipamento comercial de baixo custo e com projeção de luz por LCD se mostrou uma solução atraente e econômica para a fabricação de peças cerâmicas complexas.

CAPÍTULO 3 - EFEITO DO EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS NO PROCESSAMENTO E NAS PROPRIEDADES DAS PEÇAS OBTIDAS VIA DLP

3.1 Introdução

Várias propriedades dos materiais cerâmicos estão associadas ao empacotamento das partículas que os constituem. Empacotamentos densos são de interesse na obtenção de cerâmicas estruturais, eletrônicas, nucleares, entre outras; enquanto, empacotamentos de baixa densidade são necessários para isolantes térmicos e produtos em que se requer a presença de vazios na microestrutura final. A premissa do design de empacotamento é selecionar corretamente a proporção e tamanho adequado dos materiais particulados, de forma que os vazios sejam preenchidos com partículas de tamanhos menores, cujos vazios serão novamente preenchidos com partículas menores e assim sucessivamente [66,130].

O primeiro modelo de empacotamento foi desenvolvido por Furnas em 1928 [130], o qual considerou uma abordagem discreta, ou seja, as partículas eram analisadas individualmente. Sua teoria se estendia para qualquer mistura polimodal, contendo infinitos diâmetros discretos de partículas. Posteriormente, Andreasen [130] demonstrou que, em distribuições reais de partículas, todos os tamanhos (diâmetros) podem estar presentes, de forma que um novo modelo foi proposto considerando as distribuições como contínuas [66,130]. Funk e Dinger [130] realizaram posteriormente uma extensa análise comparativa entre os modelos mais significativos de empacotamento de partículas, a qual indicou que as equações até então apresentadas convergiam matematicamente para a expressão indicada a seguir?

$$CPFT = \left(\frac{D_p^q - D_s^q}{D_L^q - D_s^q} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

onde, CPFT é a porcentagem acumulada de partículas menores que D_p ; D_p é o diâmetro da partícula; D_s é o diâmetro da menor partículas; D_L é o diâmetro da maior partícula e q é o módulo ou coeficiente da distribuição. A Equação 3.1, normalmente conhecida como modelo de Alfred, é um aperfeiçoamento dos modelos anteriores de Furnas e Andreasen [66,130].

Usualmente a manufatura aditiva baseada na fotopolimerização em cuba utiliza tamanhos médios de partículas sub-micrométricos, para que a reatividade das partículas auxilie na densificação das amostras durante a etapa de sinterização. Alguns autores [15,131–133] buscaram obter um empacotamento eficiente de partículas durante o processamento de suspensões cerâmicas fotossensíveis via manufatura aditiva. Nestes casos foram explorados o uso de partículas com distribuições bimodais, mistura de partículas grandes e pequenas ou mistura de três tamanhos médios de partículas. Entretanto, até o momento não se encontrou relatos na literatura sobre a aplicação dos modelos de empacotamento mencionados anteriormente para esse tipo de processamento.

Neste contexto, esse capítulo propôs o desenvolvimento de suspensões fotossensíveis de alumina, compostas por materiais apresentando diferentes distribuição de tamanho de partículas, as quais foram formuladas utilizando-se o modelo de empacotamento de partículas de Alfred. Além disso, foi analisado o efeito do empacotamento na reologia, processamento e propriedades de peças cerâmicas produzidas via DLP.

3.2 Revisão bibliográfica

3.2.1 Fatores que afetam o empacotamento de partículas

O empacotamento é influenciado diretamente pela morfologia das partículas presentes, sendo que quanto mais esférica, mais facilmente será obtido um melhor arranjo das partículas, resultando em maiores densidades de empacotamento. As partículas que fogem da esfericidade apresentam irregularidades superficiais que geram forças de fricção entre elas. Esse efeito de fricção é mais pronunciado quanto maior for a área superficial das partículas [66,134]. Além disso, partículas com morfologia irregular também influenciam a reologia de suspensões contendo estes materiais. A Figura 3.1 ilustra o efeito da presença de partículas esféricas ou irregulares na tensão de escoamento de suspensões contendo diferentes concentrações de sólidos. As irregularidades no formato acentuam as forças de fricção interpartículas ou os efeitos chamados de intertravamento (*interlocking*), ocasionando um aumento da viscosidade e limitando a máxima concentração de sólidos a ser adicionada as composições [134].

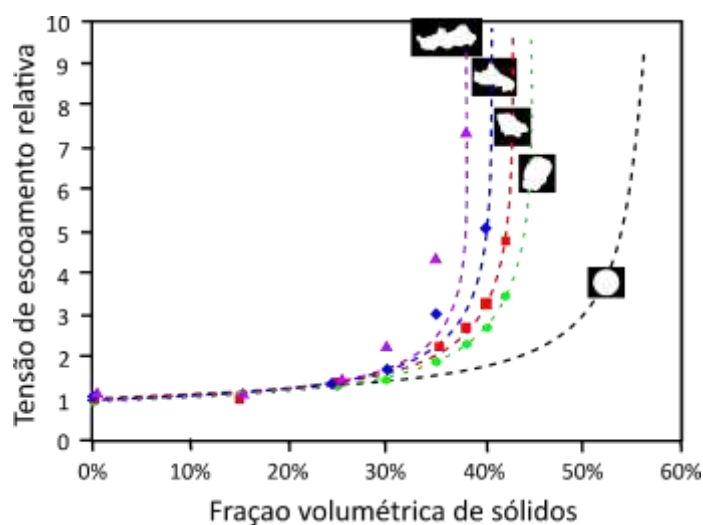


Figura 3.1: Tensão de escoamento relativa (i.e., a razão entre a tensão de escoamento da suspensão e a tensão de escoamento do meio da suspensão) em função da fração volumétrica de sólidos. Fonte: Adaptado de [134].

Em geral, a evolução da densidade de empacotamento de uma mistura bimodal de partículas esféricas segue o mesmo perfil de uma composição contendo partículas não esféricas, visto que o pico de máxima densidade ocorre aproximadamente com a mesma razão entre partículas grossas e finas (Figura 3.2) [66].

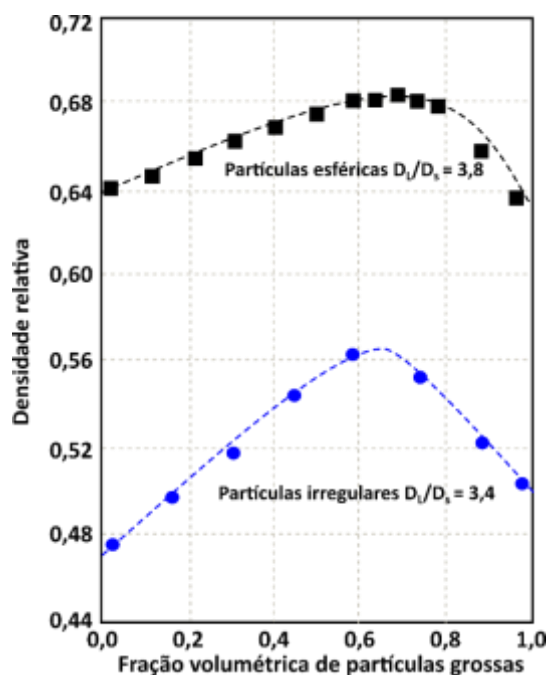


Figura 3.2: Densidade relativa em função da fração volumétrica de partículas grossas e da morfologia das partículas (i.e., esféricas ou irregulares). Sendo que D_L é o diâmetro médio das partículas grossas e D_s das partículas finas. Fonte: Adaptado de [66].

Apesar do efeito deletério das partículas não esféricas na reologia, é possível otimizar a densidade por meio do controle da distribuição de tamanho de partículas. Esse controle baseia-se no aumento do quociente entre os diâmetros das maiores partículas e os das menores [66]. Um outro fator que influencia diretamente no empacotamento e dificulta na obtenção de uma alta densidade relativa é a porosidade das partículas, as quais podem possuir porosidade aberta ou fechada. Partículas totalmente densas não são usuais, e aquelas com porosidade fechadas são semelhantes as densas, porém com densidade menor. Já a porosidade aberta gera partículas com morfologia irregular, as quais afetam o processamento cerâmico, pois podem consumir/absorver água a partir dos poros [66].

Fatores extrínsecos, como a seleção das técnicas de processamento (tais como colagem e prensagem), também influenciam a densidade de empacotamento das peças produzidas. Materiais com partículas de diâmetros pequenos, geralmente menor que 1 μm , possuem tendência a aglomeração que é decorrente de sua alta energia superficial. Essa aglomeração equivale a geração de partículas ocas que, posteriormente, dão origem a novos poros na microestrutura e diminuem a densidade final do produto cerâmico [66].

3.2.2 Efeito da distribuição de tamanho de partículas sobre as propriedades reológicas de suspensões concentradas

O empacotamento e a distribuição de partículas são fatores chaves para o processamento coloidal de cerâmicas, pois a seleção adequada das matérias-primas pode levar a redução da viscosidade de suspensões elaboradas a partir dos conceitos de otimização do empacotamento [135].

Considerando uma composição constituída por partículas monodispersas e outra, contendo uma mesma quantidade de partículas, mas cuja combinação de materiais seja obtida a partir dos cálculos do modelo de empacotamento de partículas de Alfred, sabe-se que a formulação monodispersa ocupará um volume maior e conterà mais espaços vazios entre seus constituintes quando colocada em um molde/recipiente. Assumindo que apenas interações hidrodinâmicas irão prevalecer e que será adicionado um mesmo volume de água as duas composições, pode-se inferir que as suspensões preparadas apresentarão viscosidades diferentes. Desta forma, mais líquido será necessário para

preencher os vazios entre as partículas monodispersas, resultando numa suspensão com maior viscosidade [135].

Smith e Haber [135] avaliaram experimentalmente suspensões bimodais contendo 50 %-vol. de alumina e cujas matérias-primas apresentavam dois tamanhos de partículas diferentes (maior que 1 μm e menor que 1 μm). Várias combinações entre os materiais escolhidos foram testadas, sendo efetuadas medidas de viscosidade das suspensões preparadas para definição da melhor condição de processamento. Os autores reportaram que a menor viscosidade foi verificada quando combinou-se partículas grossas com 15 % de partículas finas. Além disso, amostras obtidas a partir de filtração dessa suspensão bimodal também apresentaram maiores valores de densidade a verde.

Xin *et al.* [136] analisaram suspensões contendo esferas de sílica fundida, com tamanhos de 3 e 27 μm , com o objetivo de entender o efeito destas partículas na viscosidade e densidade final das composições. Foi verificado que, para uma mesma quantidade volumétrica de sólidos (70 %-vol.) e ao se variar as proporções de sílica adicionada (20, 40, 60, 80 ou 100 %), a viscosidade medida foi menor quando incorporado cerca de 40 % de partículas de 3 μm . Visando produzir corpos de prova com maior densidade a verde, os autores identificaram que a combinação de 50:50 entre os tamanhos de partículas de SiO_2 permitiu elaborar uma formulação com maior concentração de sólidos (aproximadamente 82 %-vol.) e, conseqüentemente, as amostras produzidas apresentaram densidade otimizada.

Chong *et al.* [10] também investigaram o efeito da distribuição de tamanhos de partículas em suspensões contendo alto teor de sólidos. Ao selecionar matérias-primas com tamanhos médios de partículas de 236, 112,5, 73,8 e 33 μm , os autores prepararam misturas entre dois materiais distintos e variando a razão d/D , onde d é o tamanho médio da menor matéria-prima e D o tamanho médio da maior. Considerando $D = 236 \mu\text{m}$ e variando os outros materiais (que apresentavam partículas mais finas), verificou-se que a utilização de $d = 33 \mu\text{m}$ ($d/D = 0,138$, Figura 3.3) levou a obtenção de uma suspensão com menor viscosidade relativa e com a possibilidade de se incorporar uma maior quantidade de sólidos a esta mistura. Esse efeito foi atribuído ao efeito lubrificante das partículas pequenas entre as grandes.

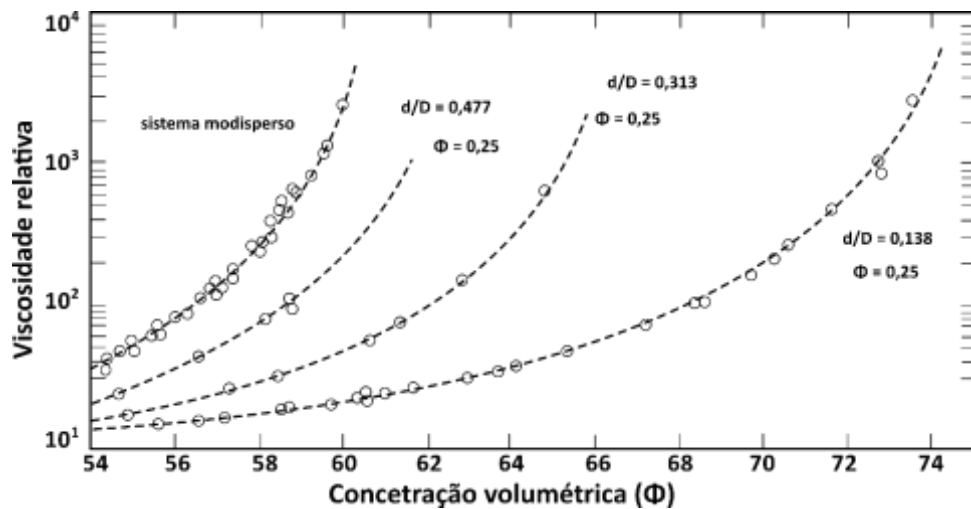


Figura 3.3: Viscosidade relativa em função da concentração de sólidos e da distribuição do tamanho de partículas. ϕ_s representa a concentração de sólidos volumétrica, d é o tamanho médio da matéria-prima de menor tamanho de partícula e D é o tamanho médio da matéria-prima de maior tamanho. Fonte: Adaptado de [10].

Portanto, ao se utilizar uma formulação com partículas de diferentes tamanhos ou com uma distribuição larga de tamanhos, aquelas menores podem preencher os espaços entre as maiores atuando como facilitadores do fluxo. Essa mistura gera um efeito sinérgico resultando em uma viscosidade mais baixa quando comparada as situações isoladas (Figura 3.4).

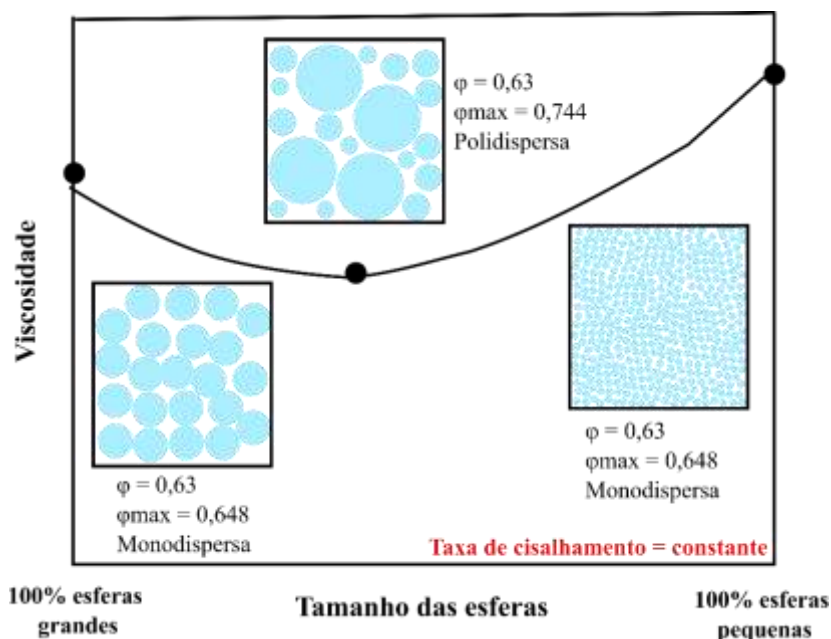


Figura 3.4: Efeito da distribuição de tamanho de partículas na viscosidade de suspensões cerâmicas, onde a mistura de partículas pequenas e grandes apresentam um efeito sinérgico na viscosidade. Fonte: Próprio autor.

3.2.3 Efeito do tamanho e empacotamento de partículas nas etapas de processamento e nas propriedades de peças produzidas via manufatura aditiva

No processamento coloidal de partículas cerâmicas é notório que a densidade a verde e sinterizada são influenciadas pela distribuição do tamanho de partículas das matérias primas iniciais. Pensando no contexto das suspensões fotopolimerizáveis, a escolha de materiais cerâmicos como tamanho de partículas adequado (normalmente $< 5 \mu\text{m}$) é primordial para o controle da viscosidade e da reatividade do sistema durante a etapa da sinterização [15].

Para suspensões com mesma concentração de sólidos, sabe-se que aquela com partículas menores resulta em um maior número de partículas por volume, sendo que o movimento Browniano delas atua contra a taxa de cisalhamento aplicada. Além disso, sua maior energia superficial favorece a aglomeração, requerendo uma maior quantidade de dispersante para a sua estabilização. Em misturas que contenham partículas maiores, para um mesmo volume, haverá um menor número delas. Ou seja, menor será o impedimento ao fluxo numa dada taxa de cisalhamento, resultando em uma suspensão com menor viscosidade.

Alguns pesquisadores [101] estudaram suspensões preparadas com 33,1 %-vol. de Al_2O_3 : (i) uma com partículas de tamanho micrométrico ($9 \mu\text{m}$), (ii) outra com tamanho nanométrico ($0,05 \mu\text{m}$) e (iii) uma mistura 1:1 entre as duas aluminas mencionadas anteriormente. As amostras foram processadas por um equipamento SLA e o *debinding* foi realizado em vácuo. As densidades relativas das peças resultantes foram de 65,7 % e 83,2 % para as composições (i) e (iii), respectivamente, após tratamento térmico a 1750°C . Desta forma, verificou-se que a mistura de materiais com tamanhos de partículas distintos favoreceu a obtenção de um sistema mais reativo e que levou a eliminação mais pronunciada dos poros da microestrutura. Por outro lado, a composição contendo apenas a matéria-prima nanométrica pode ser sinterizada a 1600°C e ainda assim levar a obtenção de peças com 82,2 % de densidade relativa. Portanto, pós finos resultam em sistemas mais reativos e que podem ser sinterizados em menores temperaturas. Porém, a forte tendência a aglomeração destes materiais impõe algumas dificuldades na dispersão e processamento destes materiais.

Outro estudo [15], avaliou a variação das proporções adicionadas de duas aluminas (com diâmetro médio de 5,81 μm e 1,14 μm) na preparação de formulações contendo 55 %-vol. de sólidos para serem aplicadas no processo SLA. As misturas continham as seguintes razões entre a alumina mais grossa e a mais fina: 10:0, 9:1, 8:2 e 7:3. Verificou-se que a viscosidade das suspensões decresceu continuamente, conforme se aumentou o teor de partículas finas nas composições (Figura 3.5a). Além disso, a profundidade de cura das amostras foi influenciada pelas adições das partículas mais finas, pois, em um mesmo volume havia mais partículas presentes para dispersar a luz UV incidida (Figura 3.5b).

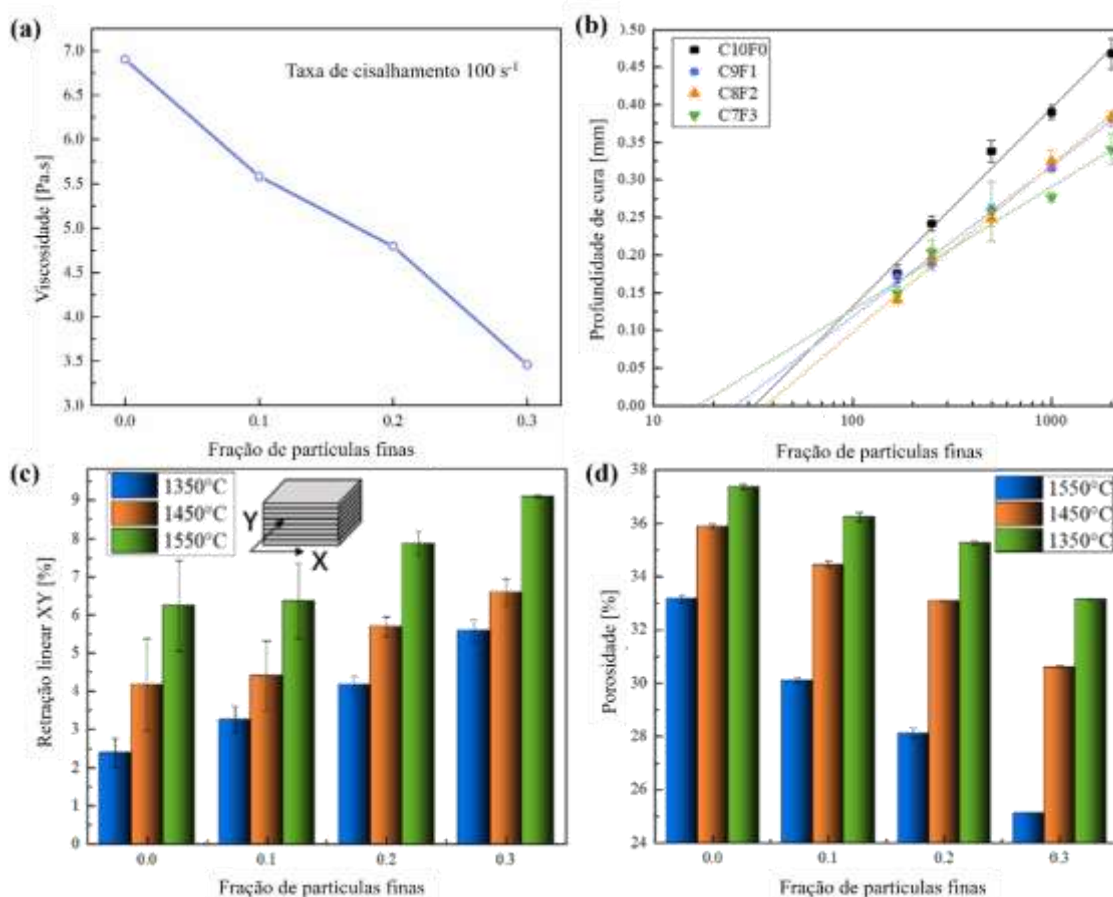


Figura 3.5: (a) Viscosidade aparente, (b) profundidade de cura, (c) retração linear e (d) porosidade aparente das amostras preparadas a partir da mistura de aluminas de diferentes tamanhos (grossa – $d_{50} = 5,81 \mu\text{m}$ e fina – $d_{50} = 1,14 \mu\text{m}$). As composições preparadas continham um total de 55 %-vol. de Al_2O_3 . Fonte: Adaptado de [15].

Após o processamento das amostras a verde, foi realizado o debinding em duas etapas. A primeira consistiu em um aquecimento lento ($0,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) até $600 \text{ }^\circ\text{C}$ em

atmosfera de argônio e a segunda foi um tratamento mais rápido (2 °C/min) até 600 °C em atmosfera oxidante, para a retirada do carbono residual. Posteriormente, os corpos de prova foram sinterizados a 1350, 1450 e 1550 °C usando patamar de 2 h. Em geral, o aumento da fração de partículas finas nas formulações resultou no incremento da retração linear no plano XY (variando de 6,24 % para 9 %, Figura 3.5c) e da resistência mecânica, mudando de 50 MPa para 96,5 MPa após tratamento térmico a 1550 °C [15]. Além disso, observou-se também a diminuição da porosidade aparente (Figura 3.5d) das amostras sinterizadas devido ao melhor empacotamento e maior densificação da microestrutura

Zheng *et al.* [133] analisaram composições ternárias contendo 50 %-vol. de sólidos, as quais eram constituídas por aluminas com distintos tamanhos médios (grossa = 2 µm, média = 200 nm e fina = 50 nm). Neste estudo foram avaliadas misturas em diferentes proporções entre os materiais selecionados, visando a obtenção de suspensões com viscosidade reduzida e peças com propriedades otimizadas após processamento via DLP. O *debinding* foi realizado em atmosfera oxidante e a sinterização ocorreu a 1550 °C durante 1,5 h. Num primeiro momento, determinou-se que a mistura contendo 75 % de partículas grossas e 25 % da fina resultou em uma suspensão promissora e com viscosidade aparente de 35570 mPa.s. Novos ensaios e combinações indicaram que a melhor composição continha a proporção de 67,5 %, 22,5 % e 10 % de partículas grossas, médias e finas, respectivamente. O resumo das propriedades obtidas para cada composição está apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Propriedades das suspensões e peças produzidas a partir de composições contendo 50 %-vol. de Al₂O₃. As partículas grossas possuem tamanho de 2 µm, as médias de 200 nm e as finas de 50 nm [133].

Partícula Grossa [%]	Partícula Média [%]	Partícula Fina [%]	Viscosidade aparente [mPa.s]	Densidade relativa* [%]	Retração linear X* [%]
100	-	-	35570	92,50	8
75	25	-	19589	96,25	10
67,5	22,5	10	17590	98,75	13

* valores aproximados.

O trabalho de Xing *et al.* [137] avaliou a mistura de partículas grossas (1 µm) e partículas finas (200 nm) de Al₂O₃ em diferentes proporções. Para isso foram

confeccionadas suspensões fotossensíveis de 47 %-vol. de sólidos variando a proporção, de 0 a 50 %-vol., de partículas finas adicionadas às grossas. O efeito da quantidade de partículas finas na viscosidade está apresentado na Figura 3.6. Pode-se observar que a suspensão com 30 %-vol. de partículas finas apresentou a menor viscosidade entre as proporções analisadas. Com esse resultado é possível inferir uma sinergia na viscosidade e a utilização de uma distribuição bimodal de partículas. Outros trabalhos apresentam estas mesmas tendências quando analisado distribuições bimodais de SiC [131] e Si₃N₄ [138].

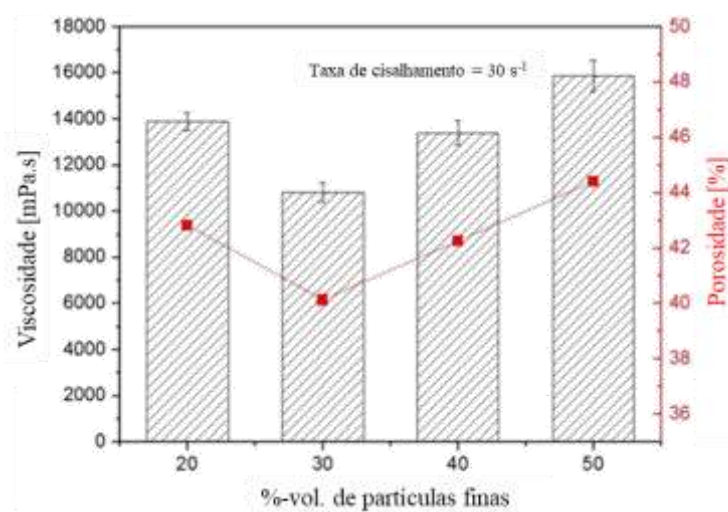


Figura 3.6: Efeito da adição de partículas finas às grossas na viscosidade de uma suspensão fotopolimerizável contendo 47 %-vol. de Al₂O₃. Adaptado de [137].

3.3 Materiais e métodos

Destaca-se que vários ensaios e experimentos conduzidos nesta etapa do trabalho coincidem com aqueles apresentados previamente no capítulo 2. Portanto, para efeito de simplificação, algumas informações serão suprimidas e outras reintroduzidas nas seções a seguir apenas para reforço dos dados essenciais. O fluxograma apresentado na Figura 3.7 representa as etapas desenvolvidas nesse Capítulo 3.

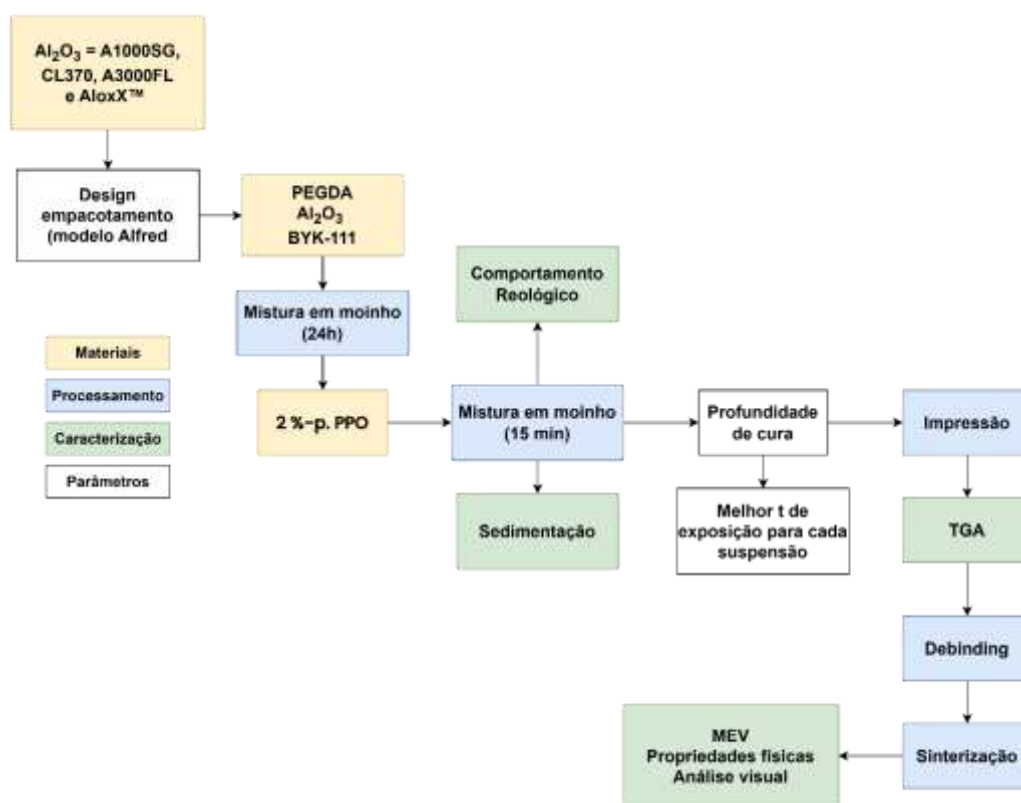


Figura 3.7: Fluxograma contendo as etapas representando os procedimentos empregados para desenvolvimento do Capítulo 3.

3.3.1 Matérias-primas, preparação e caracterização das suspensões

Para a preparação das suspensões utilizou-se diferentes tipos de alumina com $d_{50} < 5\mu\text{m}$ (Tabela 3.2), poli(etileno glicol) diacrilato (PEGDA, M_n 250, $1,11\text{ g/cm}^3$, Sigma Aldrich, EUA) como monômero, o dispersante DISPERBYK-111 (BYK-Chemie, Alemanha) e óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoi)fosfina (PPO, Sigma Aldrich, EUA) como fotoiniciador. Foram avaliadas suspensões contendo 33,3 ou 50% vol. de sólidos e considerando ou não o ajuste granulométrico para se obter um melhor empacotamento de partículas.

As composições A-33-EMP e A-50-EMP (Tabela 3.2) foram formuladas com o uso do modelo de empacotamento de partículas de Alfred [66] (Equação 3.1), considerando $D_L = 44,0\ \mu\text{m}$, $D_s = 0,30\ \mu\text{m}$ e $q = 0,37$. Para isso utilizou-se o software EMMA (Elkem, Noruega) e a Figura 3.8 apresenta o gráfico obtido a partir dos cálculos executados, comparando a curva teórica (cor vermelha) com aquela obtida a partir dos dados da distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas selecionadas (cor azul).

Tabela 3.2: Informações gerais sobre as aluminas utilizadas na preparação das composições avaliadas.

Matérias-primas	D ₅₀ [μm]	Fabricante	Composições [%-peso]			
			A-33	A-33-EMP	A-50	A-50-EMP
A1000SG	0,50	Almatis, Brasil	100,0	60,0	100,0	60,0
CL370	2,80		-	12,5	-	12,5
A3000FL	3,00		-	12,5	-	12,5
AloxX™ Spheres	5,01	Elkem, Noruega	-	15,0	-	15,0

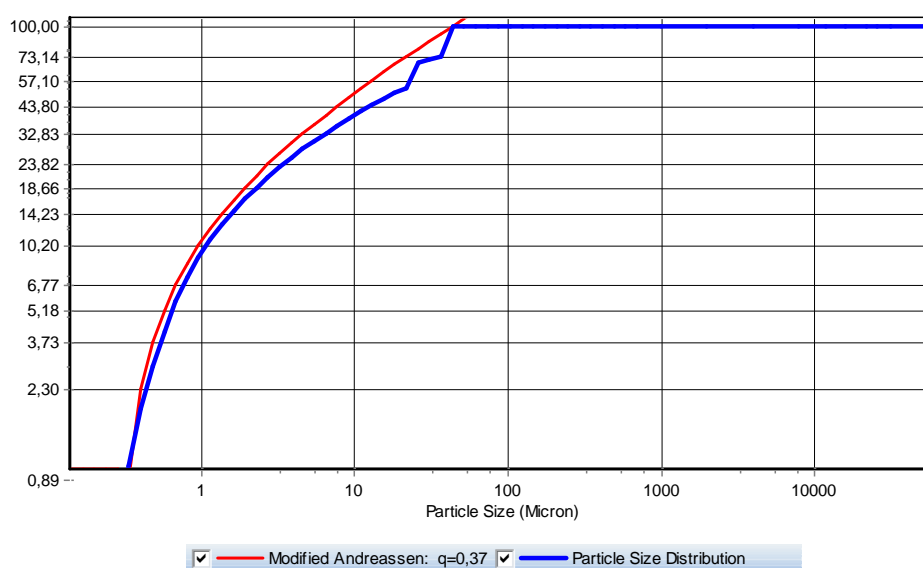


Figura 3.8: Comparação da curva teórica e da curva correspondente a formulação com ajuste de empacotamento e considerando as matérias-primas selecionadas neste trabalho.

As suspensões de alumina, monômero e quantidades variáveis de dispersante (1 a 4 %-p.), foram submetidas a um processo de moagem e homogeneização utilizando um moinho de bolas durante 24 horas. Subsequentemente, 2 %-p. do fotoiniciador (calculado com base no teor de monômero) foi introduzido na mistura, e as suspensões foram misturadas por mais 15 minutos. Após a homogeneização elas foram caracterizadas reologicamente e tiveram sua estabilidade avaliada por testes de sedimentação, conforme descrito no Capítulo 2.

3.3.2 Impressão e pós-processamento

As amostras foram fabricadas em uma impressora DLP, do tipo *bottom-up*, com projeção de imagem via LCD (LD-006, Creality, China). Considerou-se uma espessura de camada de 50 μm e os tempos de exposição empregados foram variados de acordo com a composição escolhida. A profundidade de cura também foi avaliada seguindo os mesmos princípios descritos no Capítulo 2. Após impressão as amostras foram lavadas em álcool isopropílico e secas a temperatura ambiente. Em seguida, as etapas de *debinding* e sinterização foram executadas, usando os procedimentos indicados na Tabela 2.3.

3.3.3 Caracterização das amostras cerâmicas

A porosidade aparente e a densidade aparente das amostras sinterizadas foram determinadas seguindo a norma ASTM C380-00, utilizando água como líquido de imersão. Além disso, a variação linear dimensional (retração) das peças obtidas após os tratamentos térmicos foi medida na direção XY. As características microestruturais das camadas resultantes e dos grãos de alumina contido nas peças sinterizadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, TESCAN MIRA, EUA). Para este fim, as amostras foram polidas e atacadas termicamente por 10 min. Para contar e estimar os tamanhos dos grãos presentes na microestrutura das amostras, foi utilizado o software ImageJ para a análise das imagens obtidas por MEV. Cerca de 400 grãos foram medidos para cada amostra.

3.4 Resultados e discussão

3.4.1 Reologia e estabilidade das suspensões fotossensíveis

Foram efetuados ensaios reológicos para se determinar o teor ideal de dispersante a ser adicionado às suspensões otimizadas quanto ao seu empacotamento e contendo 33,3 ou 50 %-vol. de alumina. As formulações preparadas se mostraram adequadas para o processo de impressão de amostras cerâmicas usando a técnica de DLP, sendo que 2 %-p. de dispersante foi o teor otimizado que resultou em misturas com menor viscosidade (Figura 3.9). As suspensões testadas apresentaram comportamento pseudoplástico (diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento) nas condições

examinadas. Adicionalmente, elas apresentaram bons ajustes ao modelo de Herschel-Bulkley [106] (R^2 foi maior que 0,99, Figura 3.9b-d).

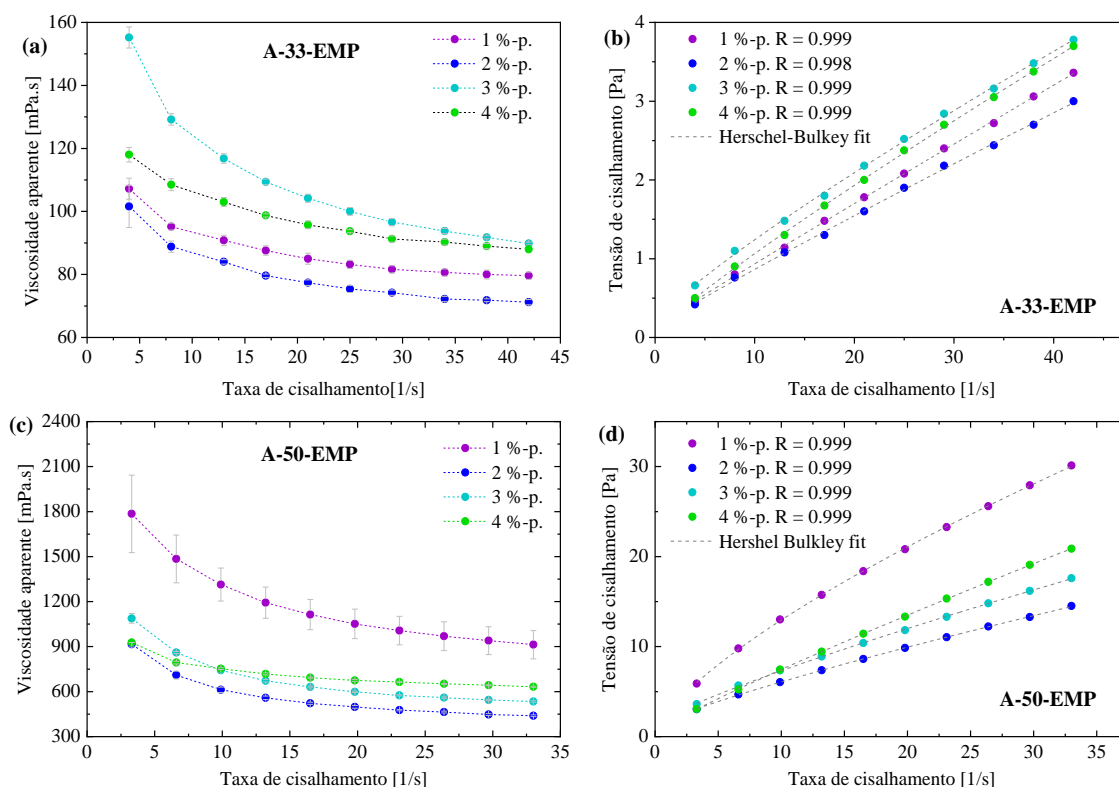


Figura 3.9: Comportamento reológico das suspensões fotossensíveis (a-b) A-33-EMP e (c-d) A-50-EMP contendo quantidades distintas de dispersante (1-5 %-p.).

Como indicado na Figura 3.10, as suspensões originais A-33 e A-50 (que continham apenas um tipo de alumina - A1000SG e cujos resultados foram discutidos no Capítulo 2) apresentaram valores de viscosidade maiores do que as elaboradas com o ajuste do empacotamento de partículas (mistura de aluminas). Quando apenas partículas pequenas são utilizadas na suspensão, a probabilidade de atrito entre elas aumenta e leva ao incremento da viscosidade aparente. Por sua vez, no caso das composições empacotadas A-33-EMP e A-50-EMP, as partículas menores facilitam a movimentação das partículas maiores, minimizando o atrito e, conseqüentemente, reduzindo a viscosidade medida (Figura 3.10).

O efeito da redução da viscosidade de suspensões com alto teor de sólidos, constituídas pela combinação de matérias-primas com diferentes tamanhos de partículas e preparadas para uso na fabricação de peças de alumina usando a técnica de fotopolimerização em cuba, também foi verificada por outros autores [133]. Lin *et al.*

[139], por outro lado, estudou a reologia de três composições compostas por materiais que apresentavam distintos tamanhos de partículas, sendo identificado que as suspensões contendo partículas finas resultaram em maiores valores de viscosidade.

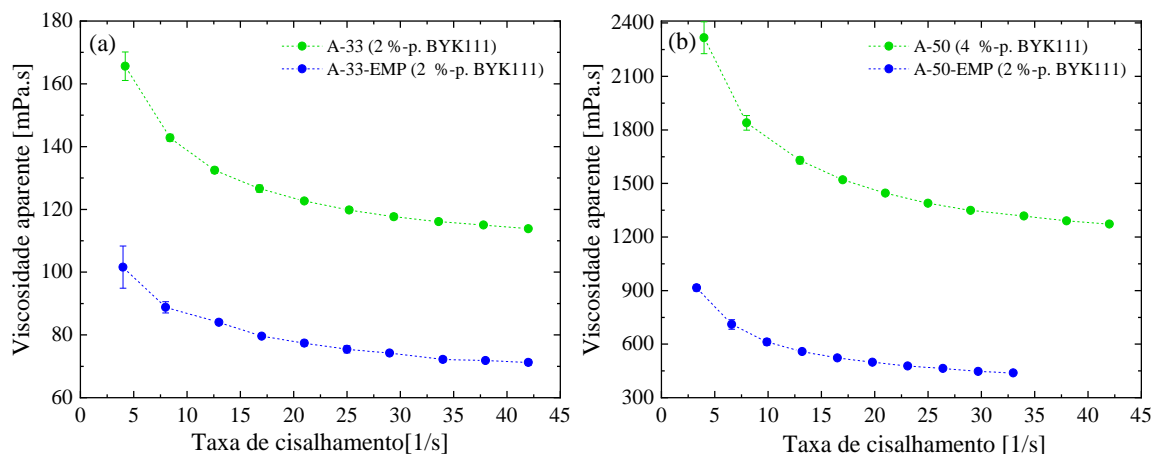


Figura 3.10: Comparação entre as viscosidades das suspensões padrões e as suspensões empacotadas contendo (a) 33,3 %-vol. e (b) 50 %-vol. de sólidos.

O ajuste granulométrico das composições também teve um efeito positivo nos valores da tensão de escoamento das suspensões (Tabela 3.3). Sabe-se que quanto maior o diâmetro das partículas que compõem o fluido, menor será a sua tensão de escoamento (τ_0) [140]. O τ_0 calculado para as composições A-33-EMP e A-33 foi praticamente o mesmo, ou seja, nesse caso o empacotamento de partículas não influenciou esta propriedade. Por outro lado, as suspensões A-50 e A-50-EMP exibiram tensão de escoamento inversamente proporcional ao tamanho de partícula, possivelmente devido a influencia de sua alta concentração de sólidos. Maiores valores de tensão de escoamento são considerados obstáculos para o descolamento das camadas formadas na cuba, podendo favorecer o aparecimento de delaminações das camadas contidas na peças nas etapas de pós-processamento o [107,110,141].

Os testes de estabilidade revelaram que ambas as suspensões apresentaram sedimentação mínima com uma fração de volume retido superior a 95%. Assim, elas demonstraram propriedades favoráveis para sua aplicação na produção de amostras de cerâmicas usando a técnica DLP.

Tabela 3.3: Parâmetros reológicos das suspensões preparadas, os quais foram calculados a partir do modelo de Herschel-Bulkley para as quantidades ótimas de dispersante encontrada durante a caracterização reológica de cada composição.

Composições	Teor de dispersante [%-peso]	τ_0 [Pa]*	K [Pa.s]**	n***
A-33	2,0	$0,12 \pm 0,06$	$0,14 \pm 0,01$	$0,94 \pm 0,01$
A-33-EMP	2,0	$0,18 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,01$	$0,94 \pm 0,04$
A-50	4,0	$3,06 \pm 0,60$	$1,34 \pm 0,17$	$0,90 \pm 0,03$
A-50-EMP	2,0	$1,08 \pm 0,10$	$0,75 \pm 0,04$	$0,82 \pm 0,01$

* τ_0 é a tensão de escoamento, **K é o índice de consistência e ***n é índice da lei das potências.

3.4.2 Definição dos parâmetros de impressão e preparação das amostras

A Figura 3.11 mostra algumas das amostras produzidas a partir do uso das suspensões preparadas com o auxílio do modelo de empacotamento de partículas. Ao se comparar as peças produzidas a partir das composições A-33 com A-33-EMP e A-50 com A-50-EMP, observou-se que, para um mesmo tempo de exposição, as amostras produzidas com as suspensões empacotadas espalharam menos os raios UV, sendo obtidas peças com maior precisão e nível de detalhes (Figura 3.11).

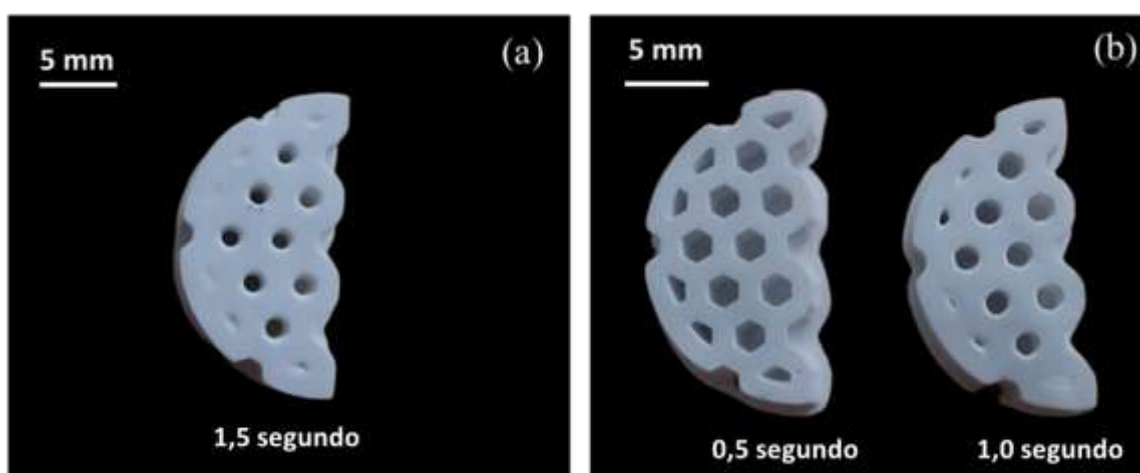


Figura 3.11: Influência do tempo de exposição e concentração de sólidos nos detalhes de impressão das amostras cerâmicas fabricadas por meio de DLP a partir das suspensões (a) A-33-EMP e (b) A-50-EMP. Fonte: Próprio autor.

Além disso, a Figura 3.12a indica a profundidade de cura das suspensões com e sem ajuste do empacotamento. Para tempos de exposição abaixo de 2 s, obteve-se melhor

resolução da geometria e produção de peças de qualidade. Porém, nestas condições as suspensões A-33-EMP e a A-50-EMP apresentaram uma profundidade de cura menor, pois provavelmente as partículas maiores introduzidas absorveram grande parte da luz UV incidida.

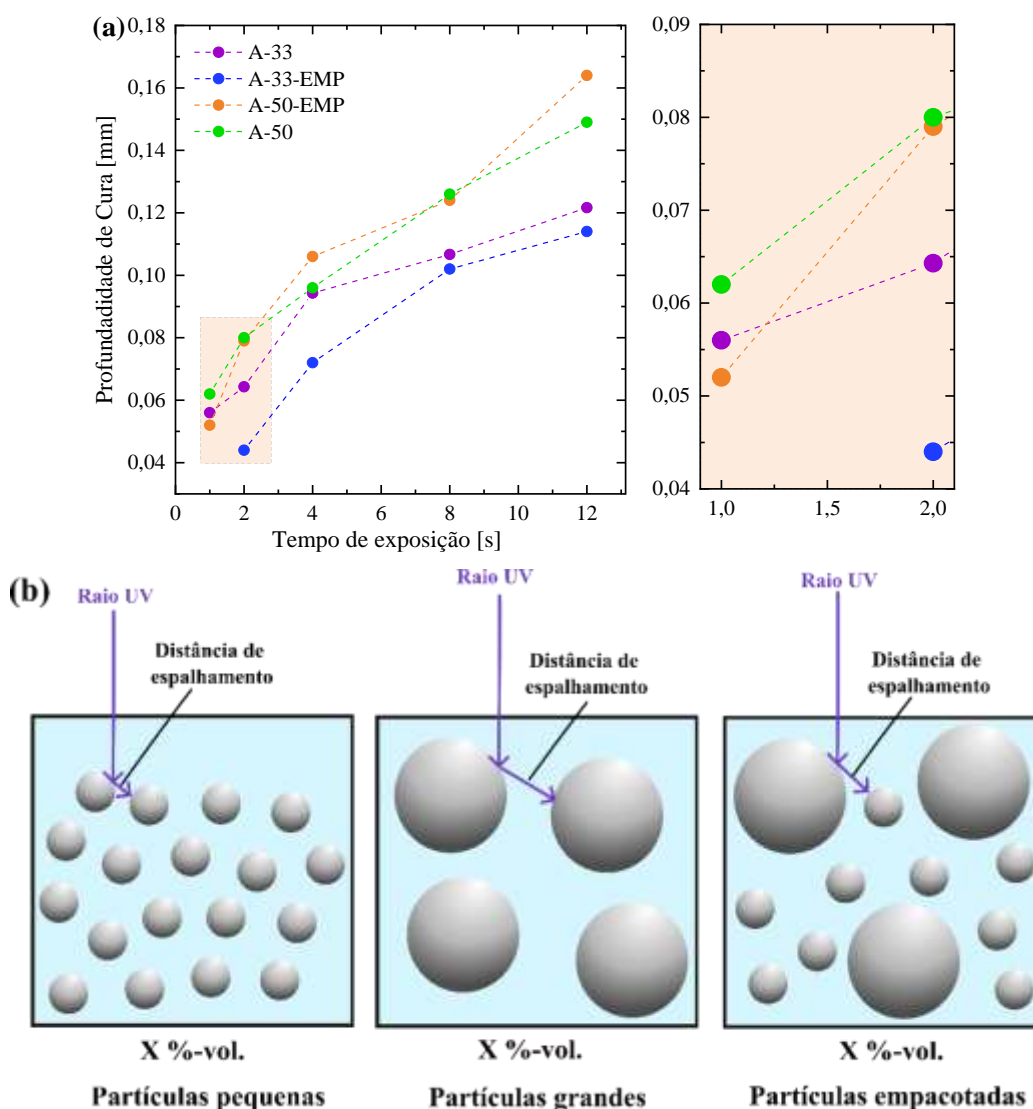


Figura 3.12: (a) Profundidade de cura das suspensões fotossensíveis A-33-EMP e A-50-EMP em função do tempo de exposição durante a manufatura aditiva. (b) Efeito das partículas sob o espalhamento da radiação UV incidida em uma suspensão cerâmica. X representa uma concentração volumétrica de sólidos fixa e arbitrária, a qual é a mesma para todas as figuras representadas. Fonte: Próprio autor. Fonte: Próprio autor.

Qian *et al.* [142] reportaram que suspensões contendo apenas partículas grandes podem apresentar maior absorção da radiação UV incidente durante a fotopolimerização. No entanto, o caminho livre médio dos raios UV, quando não absorvidos, é maior nessas

suspensões (Figura 3.12b), o que pode também resultar em uma maior profundidade de cura. Por outro lado, uma composição constituída por partículas com diâmetros pequenos pode apresentar menor profundidade de cura, devido ao espalhamento mais acentuado e a maior interação com a superfície das diversas partículas presentes. No caso de distribuições largas, bimodais ou empacotadas, a profundidade de cura pode variar consideravelmente ao longo da área da camada curada.

Essa variação do processo de cura pode posteriormente ser responsável por gerar tensões internas durante as etapas de impressão e *debinding*. Isso ocorre em função da heterogeneidade entre os caminhos livres médios dos raios UV, limitando a profundidade máxima de cura alcançável, que geralmente é maior quando comparada a suspensões com distribuições de partículas pequenas e estreitas. Portanto, em geral, o processo de fotopolimerização ocorre a partir de um balanço entre a profundidade de cura alcançada e o efeito de espalhamento lateral [142].

3.4.3 Pós-processamento e caracterização das peças produzidas

A Figura 3.13 apresentada algumas das peças impressas e obtidas a partir do uso das suspensões cerâmicas elaboradas com empacotamento otimizado. Nota-se a dificuldade de se produzir amostras grandes e de qualidade, pois várias trincas superficiais foram geradas nas peças durante a etapa de remoção do ligante polimérico. Alguns autores demonstraram que o *debinding* em atmosfera oxidante favorece a geração destes defeitos, sendo apontado que a melhor solução para minimizar esse problema consiste em realizar os tratamentos térmicos em atmosferas não reativas [14].

Zhang *et al.* [14] obtiveram resultados similares aos apresentados na Figura 3.13 quando avaliaram amostras preparadas a partir de suspensões contendo 52 %-vol. de alumina via DLP e submetidas ao *debinding* em presença de ar. As trincas identificadas se localizavam nas superfícies das amostras e elas foram associadas a rápida degradação oxidativa e liberação de gases (por exemplo, CO₂, CO, H₂O em forma de vapor etc.) provenientes da decomposição da matéria orgânica. Após a etapa de sinterização, as amostras ainda foram analisadas novamente por micro tomografia de raios X e identificou-se a redução da quantidade de poros, mas algumas delaminações ainda foram observadas.

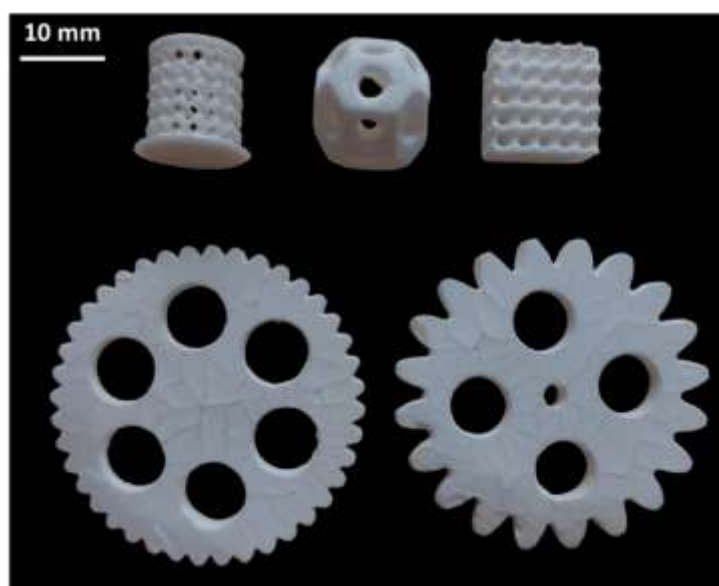


Figura 3.13: Amostras cerâmicas obtidas a partir da suspensão empacotada contendo 50 %-vol. de alumina reativa e obtidas após debinding em atmosfera ambiente e sinterização a 1600 °C por 2 horas. Trincas superficiais podem ser observadas nas amostras de maiores tamanhos. Fonte: Próprio autor.

A Tabela 3.4 apresenta os resultados de retração linear, porosidade aparente, densidade aparente e relativa das amostras preparadas a partir das suspensões A-33, A-33-EMP, A-50 e A-50-EMP e submetidas aos tratamentos térmicos de *debinding* e sinterização a 1600 °C. Em geral, verificou-se que as composições preparadas com o ajuste do empacotamento (mistura de vários tipos de alumina) apresentaram menores valores de retração linear e densidade (aparente e relativa) quando comparadas com aquelas produzidas apenas com a alumina de partículas finas.

Tabela 3.4: Propriedades físicas das amostras impressas de alumina após sinterização a 1600 °C por 2h.

Composição	Retração linear XY [%]	Porosidade Aparente [%]	Densidade aparente [g/cm ³]	Densidade relativa [%]
A-33	23,0 ± 1,1	8,3 ± 1,6	3,33 ± 0,10	84,0 ± 2,5
A-33-EMP	18,5 ± 0,4	13,9 ± 2,6	2,98 ± 0,06	75,0 ± 1,4
A-50	16,6 ± 1,3	7,6 ± 2,1	3,59 ± 0,12	90,1 ± 2,9
A-50-EMP	13,0 ± 0,8	10,1 ± 2,1	3,48 ± 0,08	87,6 ± 2,1

Apesar do empacotamento de partículas contribuir para a obtenção de um melhor arranjo das partículas e ocupação dos espaços vazios, favorecendo a obtenção de suspensões com boas características reológicas, o ajuste granulométrico não foi suficiente para garantir a produção de amostras mais densas após as etapas de impressão e pós-processamento. Por exemplo, fatores como o formato, tamanho médio e área superficial das partículas, assim como variações no processo de cura e no espalhamento da radiação UV durante o processo de impressão podem afetar a disposição final dos componentes na microestrutura, influenciando a densidade final das peças.

Nesse sentido, Qian *et al.* [132] investigaram o impacto do tamanho inicial das partículas cerâmicas nos estágios de sinterização de peças produzidas via fotopolimerização em cuba e utilizando suspensões de alumina (56 %-vol. de sólidos). Para isso, eles analisaram as microestruturas das amostras sinterizadas em 1350, 1450, 1550 e 1650 °C durante 2 h.

Quatro estágios principais de sinterização foram considerados: (i) rearranjo das partículas; (ii) coalescência de partículas grandes com pequenas; (iii) eliminação de poros e (iv) crescimento anormal dos grãos. Observou-se que a diminuição do tamanho inicial das partículas contidas nas suspensões antecipava as transformações associadas aos estágios de sinterização nas temperaturas analisadas. Por exemplo, para uma mistura com partículas de 30 e 5 μm , não foi possível identificar a efetividade dos mecanismos de eliminação de poros e crescimento anormal dos grãos após sinterização a 1600 °C. No entanto, ao se trabalhar com suspensões contendo partículas de 2 e 0,3 μm , houve o favorecimento das transformações, incluindo a identificação do crescimento anormal dos grãos. Tal fato resultou em amostras com menor porosidade aparente e maior densidade relativa [132].

As partículas de alumina com maiores tamanhos, introduzidas nas amostras A-33-EMP e A-50-EMP, podem ter influenciado diretamente as transformações microestruturais e, conseqüentemente, a porosidade aparente das peças obtidas (Tabela 3.4). Além disso, a energia superficial associada as partículas finas contidas nas amostras A-33 e A-50 é maior, o que pode ter favorecido os mecanismos de sinterização e a maior densificação destas peças. Adicionalmente, considerando tempos longos de patamar (i. e., 2h para esse trabalho), no estágio final da sinterização, a densificação final é dificultada pelo crescimento anormal de grão [127].

Ao se observar a microestrutura das amostras A-33-EMP sinterizadas (Figura 3.14a) identificou-se a presença de alguns poros e grãos que cresceram anormalmente (tamanho máximo de 9,42 μm), os quais provavelmente foram gerados a partir de partículas de maiores tamanhos iniciais. A composição A-50-EMP (Figura 3.14b), por outro lado, resultou em um corpo de prova com poucos poros perceptíveis e grãos com tamanho máximo de 8,96 μm . Ambas as amostras, A-33-EMP e A-50-EMP, exibiram tamanho médio de grãos de $3,04 \pm 1,93 \mu\text{m}$ e $2,48 \pm 1,51 \mu\text{m}$, respectivamente, após sinterização a 1600 °C, os quais, estatisticamente são de mesmo tamanho.

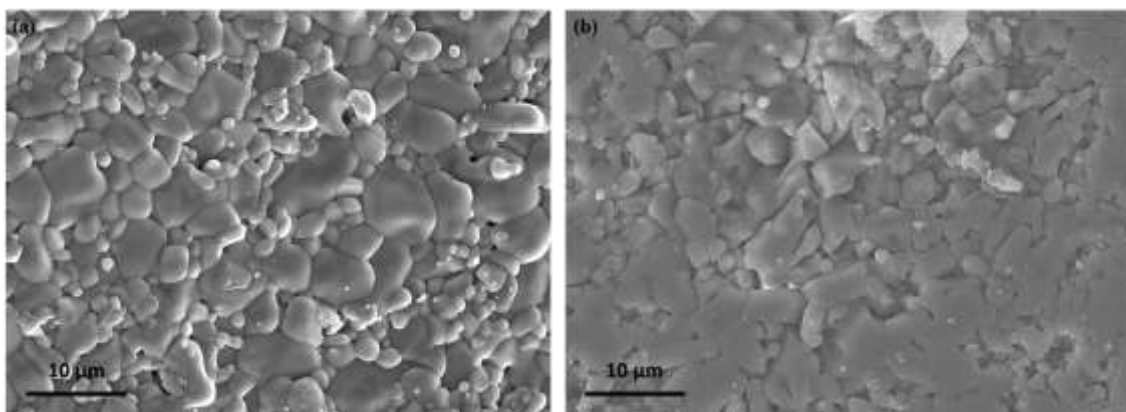


Figura 3.14: Micrografias obtidas no modo de elétrons secundários (SE) das amostras cerâmicas produzidas com as suspensões (a) A-33-EMP e (b) A-50-EMP e obtidas após sinterização a 1600°C.

O favorecimento do crescimento anormal de grãos a partir de partículas iniciais de maiores tamanhos também foi identificado no trabalho de Wu *et al.*[101] Neste caso, os autores estudaram aluminas com partículas de tamanho médio de 9 μm e 50 nm. Ao se misturar as matérias-primas na proporção de 1:1 em peso, produzir amostras que foram processadas por estereolitografia e sinterizá-las em alta temperatura (1750°C/4h), identificou-se a formação de grãos grandes distribuídos ao longo da microestrutura e a presença de grãos menores localizados principalmente em regiões onde havia apenas partículas pequenas previamente. Wang *et al.* [62] também reportou que as partículas grandes, usadas na formulação das composições avaliadas para a produção de peças via fotopolimerização em cuba, permaneceram até a fase final da sinterização, sendo essas, provavelmente, as responsáveis pela formação dos grão de maiores tamanhos contidos na microestrutura final.

As camadas que constituíam a estrutura das amostras A-33-EMP e A-50-EMP foram caracterizadas por MEV (Figura 3.15) e tiveram suas espessuras avaliadas. Foram verificadas espessuras de aproximadamente $85,7 \pm 14,2 \mu\text{m}$ e $66,2 \pm 10,1 \mu\text{m}$ para as corpos de prova A-33-EMP e A-50-EMP, respectivamente. Observou-se que a composição com maior quantidade de sólidos apresentou camadas não homogêneas, exibindo grandes variações em suas espessuras. Essas irregularidades podem ser atribuídas ao desenvolvimento de trincas ou às diferenças no tamanho das partículas das matérias-primas utilizadas, que podem gerar heterogeneidades durante o processo de cura das camadas.

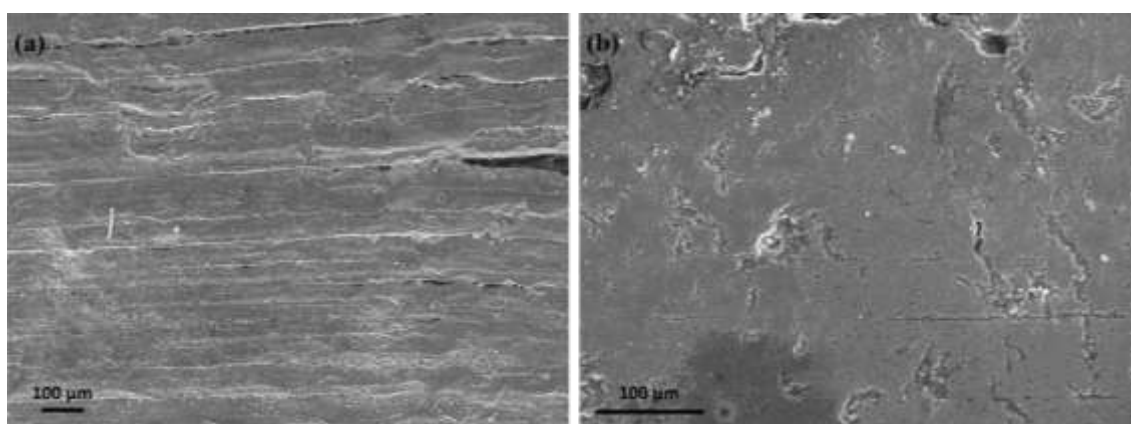


Figura 3.15: Micrografias obtidas no modo de elétrons secundários (SE) da superfície lateral das amostras produzidas com as suspensões (a) a-30-EMP e (b) A-50-EMP e obtidas após sinterização a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.5 Conclusões

Este capítulo abordou a aplicação do modelo de empacotamento de partículas de Alfred no desenvolvimento de suspensões fotossensíveis a base de alumina para o processo de fotopolimerização em cuba. O impacto da combinação de aluminas com diferentes tamanhos de partículas na reologia das suspensões e nas propriedades físicas das peças impressas foi avaliado. Com base nos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser apontadas:

- Suspensões contendo 33,3 e 50 %-vol. de sólidos e formuladas com um design de empacotamento otimizado (baseado no modelo de empacotamento de partículas de Alfred) foram preparadas e utilizadas na produção de amostras de geometrias complexas via DLP. O modelo de empacotamento selecionado, que é amplamente

utilizado no desenvolvimento de cerâmicas refratárias, se mostrou adequado para a elaboração de suspensões fotossensíveis. Tal fato se confirmou pela obtenção de composições com menores valores de viscosidade e tensão de escoamento quando comparado com suspensões compostas apenas por uma única alumina com reduzido tamanho de partículas. A viscosidade da formulação A-50-EMP se mostrou 77 % menor quando comparada a da amostra A-50. Esse resultado se mostra interessante principalmente para o desenvolvimento de novas suspensões para a produção de peças cerâmicas via DLP e usando um equipamento *bottom-up* e com tecnologia LCD. Neste tipo de dispositivo, o uso de suspensões com baixa viscosidade é crucial para reduzir as forças de descolamento durante a impressão e, conseqüentemente, minimizar a indução de defeitos nas peças produzidas;

- O empacotamento de partículas das suspensões tem influência na profundidade de cura das peças fabricadas via DLP, pois diferentes tamanhos de partículas ao longo da camada curada geram heterogeneidades, as quais podem resultar no aparecimento de delaminações das camadas ao longo do processo de *debinding*;
- Os gases gerados durante a remoção da matéria orgânica induzem muitas trincas superficiais, impactando diretamente nas propriedades e no acabamento das cerâmicas. Apesar do *debinding* ter sido conduzido cuidadosamente (i.e., em baixa taxa de aquecimento), a atmosfera oxidante ainda é um fator limitante para a obtenção de cerâmicas sem defeitos;
- Amostras A-50-EMP sinterizadas a 1600°C por 2 horas apresentaram densidade relativa de 87,6 %. Esse valor foi aproximadamente 3 % menor do que o obtido para a composição A-50 (sem ajuste do empacotamento). Porém, ajustes ainda são requeridos nas etapas de processamento via DLP e nos procedimentos de pós-processamento para que seja possível minimizar as tensões geradas e induzir a formação de uma microestrutura homogênea e com poucos defeitos.

CAPÍTULO 4 – INFLUÊNCIA DE ADITIVOS SINTERIZANTES NAS PROPRIEDADES DAS SUSPENSÕES FOTOSENSÍVEIS E DAS PEÇAS PRODUZIDAS VIA DLP

4.1 Introdução

Alguns dos principais desafios no processamento de materiais cerâmicos avançados incluem a seleção de pós de alta pureza, que apresentem adequado tamanho de partículas e resultem em elevada sinterabilidade. Além disso, no âmbito das cerâmicas densas, é essencial garantir uma compactação adequada das partículas, assim como implementar uma etapa de sinterização que favoreça a densificação da microestrutura sem promover um crescimento excessivo dos grãos, visando o efetivo fechamento dos poros presentes.

Visando facilitar o processo de sinterização e prevenir defeitos, alguns aditivos podem ainda ser incorporados às composições cerâmicas para se promover mudanças microestruturais que viabilizem a obtenção de produtos com propriedades otimizadas. Aditivos sinterizantes geralmente atuam (i) reduzindo a temperatura ou acelerando o processo de sinterização (menor gasto energético), (ii) influenciando o tamanho dos grãos gerados durante a sinterização, e (iii) facilitando o transporte de massa e a eliminação de poros, seja favorecendo a formação de uma fase líquida ou por outros mecanismos que auxiliam na densificação das cerâmicas, como a introdução de discordâncias e a melhoria da difusão durante tratamentos térmicos [143]. A sinterização, geralmente é acompanhada pelo crescimento dos grãos, uma vez que a redução da superfície dos grãos (contornos dos grãos) é energeticamente favorável. Quando a mobilidade do contorno dos grãos é muito alta, os poros ficam aprisionados dentro dos grãos que crescem rapidamente, visto que a difusão do gás aprisionado nos poros é mais rápida ao longo do contorno dos grãos em comparação com os próprios grãos [143].

Os aditivos mais comumente usados em Al_2O_3 para este fim são compostos óxidos, como SiO_2 [141], MgO , CaO , TiO_2 , etc., ou haletos alcalinos, por exemplo LiF [144]. Outros materiais que podem ser aplicados para facilitar a sinterização de cerâmicas são ZrO_2 , MnO_2 , Bi_2O_3 e outros. Eventualmente, os aditivos sinterizantes também podem

ser combinados, pois eles atuam a partir de mecanismos distintos para promover a densificação e a remoção de poros.

Recentemente, algumas investigações voltadas ao processamento de peças cerâmicas via manufatura aditiva por fotopolimerização em cuba tem focado no uso de aditivos sinterizantes [16,145]. Estes materiais são utilizados para propiciar uma sinterização mais controlada em termos de crescimento de grãos, pois as peças conformadas são constituídas de uma grande quantidade de matéria orgânica proveniente das resinas fotopolimerizáveis e uma quantidade de sólidos limitada. Consequentemente, após a remoção dos compostos orgânicos, a peça obtida apresenta muitos vazios que precisarão eliminados durante a sinterização. Neste sentido, os aditivos sinterizantes podem auxiliar promovendo uma sinterização/densificação mais efetiva da microestrutura e em temperaturas mais baixas.

Este capítulo abordará o efeito da incorporação de aditivos sinterizantes (Nb_2O_5 , MnO_2 e TiO_2) no processo de fabricação e nas propriedades das suspensões e peças de alumina produzidas via fotopolimerização em cuba. A seleção de tais materiais teve como intuito favorecer a sinterização via fase líquida dos corpos de prova produzidos, promover uma maior densificação da microestrutura e minimizar defeitos de delaminação proveniente do processamento *layer-by-layer* característico do processo de manufatura aditiva.

4.2 Revisão bibliográfica

4.2.1 Fundamentos de sinterização de materiais cerâmicos

Sinterização é um tratamento térmico utilizado para unir partículas, formando uma estrutura sólida e coerente, por meio de processos de transporte de massa que ocorrem em nível atômico. Esse termo refere-se ao fenômeno observado durante o aquecimento, que promove a densificação de um corpo conformado e formado por partículas. O transporte de massa pode ocorrer por meio da difusão de átomos na fase vapor, na fase líquida, no estado sólido ou pelo fluxo viscoso de uma fase vítrea. Esses mecanismos, em sua maioria, são ativados pelo calor, pois a elevação da temperatura é necessária para superar a barreira de energia que separa o estado inicial, de maior energia (compactado de partículas), do estado final, de menor energia (material denso e consolidado) [146].

Existem três tipos de sinterização (Figura 4.1) para que a consolidação e/ou densificação de um corpo ocorra, e elas dependem da composição que está sendo submetida ao aquecimento. Elas são: (i) sinterização no estado sólido, em que não há a presença de fase líquida durante o processo de aquecimento; (ii) sinterização via fase líquida, onde um pequeno volume de fase líquida é formada; e (iii) sinterização por fluxo viscoso, na qual um grande volume de fase líquida é formada [146].

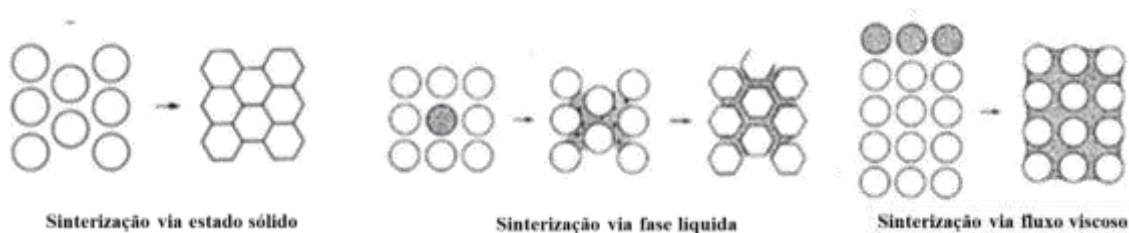


Figura 4.1: Esquemática dos tipos de sinterização que podem ocorrer em materiais cerâmicos. Adaptado de [147].

Toda a fundamentação da sinterização de cerâmicas se baseia na redução da energia livre superficial do sistema, a qual caracteriza a força motriz para que as transformações microestruturais ocorram. A energia superficial refere-se à energia que está associada à superfície de um material, sendo que em materiais cerâmicos, as partículas em contato com o ar possuem ligações químicas que não estão totalmente saturadas. Essa insaturação das ligações químicas resulta em uma maior energia na superfície, a qual pode ser considerada uma região de instabilidade [146].

A diminuição da energia superficial está diretamente ligada à redução da área superficial associada aos poros e às superfícies das partículas. Além disso, ela está relacionada à curvatura das partículas cerâmicas, já que partículas mais curvas (i.e., com maior raio de curvatura) possuem maior energia superficial devido à maior quantidade de átomos expostos [146].

4.2.1.1 Sinterização no estado sólido

O processo de sinterização no estado sólido é dividido em três estágios diferentes, os quais são definidos em termos do desenvolvimento da microestrutura do material (Figura 4.2). O primeiro estágio é caracterizado pelo início da mobilidade atômica e o surgimento de uma ligação concava entre partículas individuais (chamada de pescoço).

Além disso, a densificação nesta etapa é pequena e a retração linear é de até 5 %, podendo ser ainda menor caso os mecanismos de *coarsening* sejam muito ativos [146].

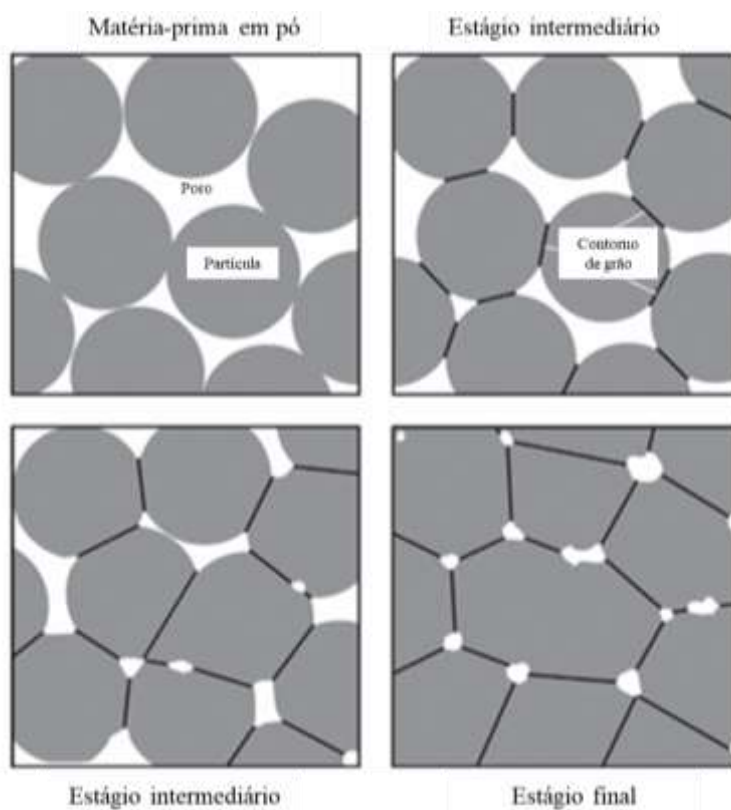


Figura 4.2: Evolução da microestrutura de um material cerâmico durante os estágios da sinterização no estado sólido. Inicialmente o compacto a verde é formado por partículas e poros. No estágio inicial há a formação da região do pescoço entre as partículas. O estágio intermediário apresenta as maiores taxas de densificação e a microestrutura se caracteriza por partículas interconectadas. No estágio final praticamente toda a porosidade foi extinta e o crescimento de grão se torna mais significativo. Fonte: Adaptado de [146].

Na segunda etapa, também chamada de estágio intermediário, as curvaturas do estágio inicial se tornam moderadas e a microestrutura é caracterizada por uma rede tridimensional de partículas e poros interconectados. Neste caso, a densificação da microestrutura ocorre de forma pronunciada, restando entre 10 e 5 % de poros presentes e o crescimento de grão começa a se tornar significativo. No estágio final os poros interconectados evoluem se tornando isolados e fechados. A densificação é mínima já que os poros fechados são difíceis de serem extintos e o crescimento de grão é mais evidente [146].

Durante a sinterização ocorrem vários mecanismos de transporte de massa (Figura 4.3), os quais são: transporte de vapor (evaporação/condensação); difusão superficial; difusão volumétrica (ou difusão de rede); difusão no contorno de grão e movimento de discordâncias. Esses mecanismos podem ser divididos em aqueles que contribuem para a densificação da microestrutura e os não densificantes [146].

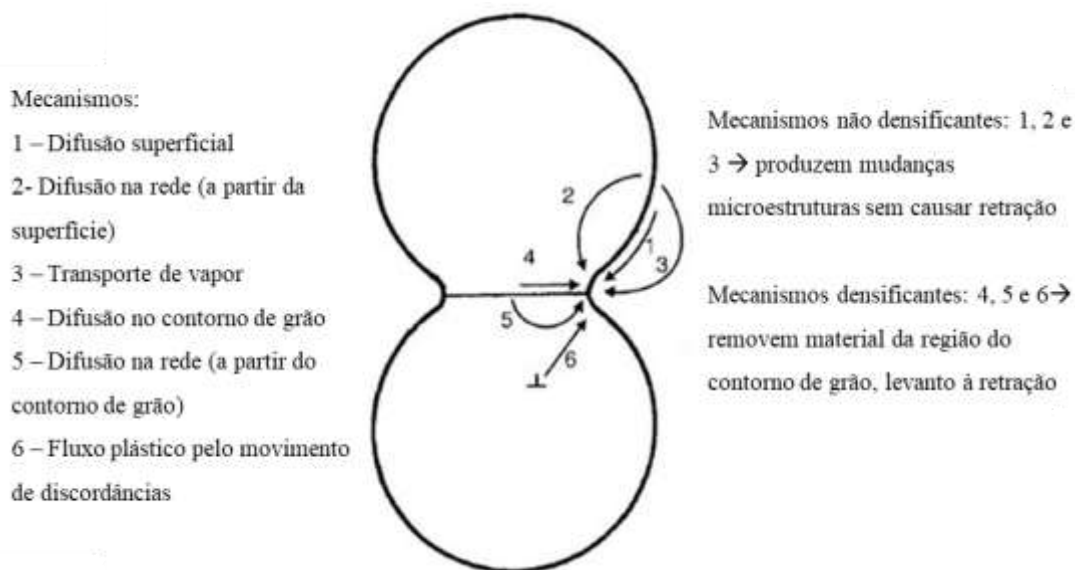


Figura 4.3: Representação dos mecanismos de sinterização no estado sólido para um sistema de duas partículas. Os mecanismos estão divididos em mecanismo não densificantes e densificantes. Fonte: Adaptado de [146].

Os mecanismos de transporte de vapor, difusão superficial e difusão volumétrica da superfície para o pescoço implicam no crescimento do pescoço e no engrossamento das partículas sem ocasionar densificação da peça. Já os mecanismos difusão do contorno de grão e difusão volumétrica do contorno de grão para o pescoço são os mais importantes para a densificação da microestrutura. A difusão dos contornos de grãos para os poros permite o crescimento do pescoço e a retração (densificação). O fluxo plástico ocorre pelo movimento das discordâncias, causando o crescimento do pescoço e a densificação através da deformação. O fluxo plástico é mais comum para partículas metálicas. No caso de pós de vidro, os quais não possuem contornos de grãos, a densificação e crescimento do pescoço ocorre por fluxo viscoso envolvendo a deformação das partículas [146].

É importante destacar que os mecanismos de sinterização não ocorrem de maneira independente, havendo a competição entre eles. Por exemplo, o transporte por vapor e difusão superficial podem favorecer o engrossamento da microestrutura (Figura 4.4),

diminuindo a força motriz para a sinterização e afetando a atuação dos demais mecanismos que favorecem a densificação [146].

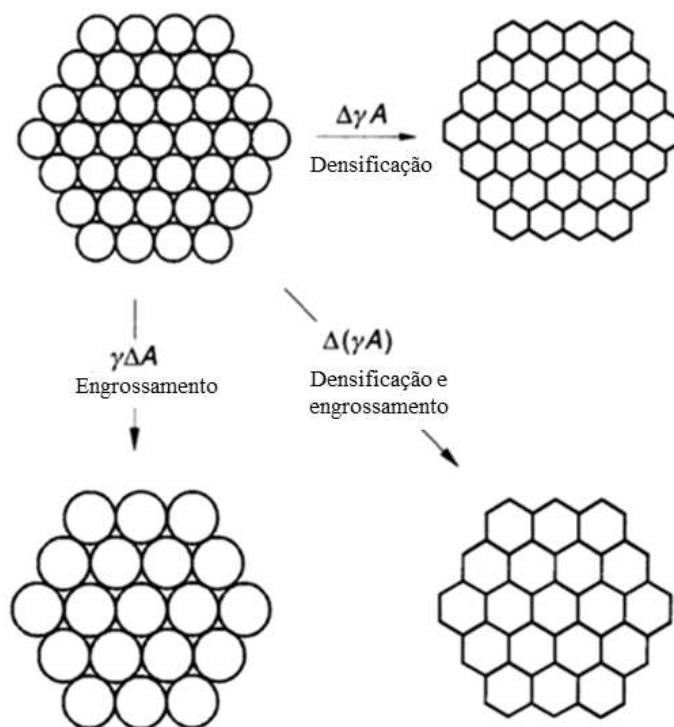


Figura 4.4: Fenômenos básicos que ocorrem durante o processo de sinterização sob a influência da força motriz para a sinterização, representada por γ . Fonte: Adaptado de [148].

Por fim, os contornos de grãos desempenham uma função importante durante o processo de sinterização. Em materiais policristalinos, parte da redução de energia, devido à eliminação da área de superfície interna associada aos poros, é atribuída a criação de uma nova área de contorno de grão. Os grãos ainda tendem a crescer para reduzir a energia associada aos contornos e esta nova região de intersecção entre os grãos tem o papel de ditar o formato dos poros presentes neste local [146].

Baseado na geometria do poro e dos grãos presentes em sua vizinhança é possível prever se haverá o crescimento do poro ou a sua retração. Para isso, considera-se o equilíbrio químico entre a energia superficial do poro e a energia associada ao contorno de grão (Figura 4.5), como descrito na Equação 4.1 [146]:

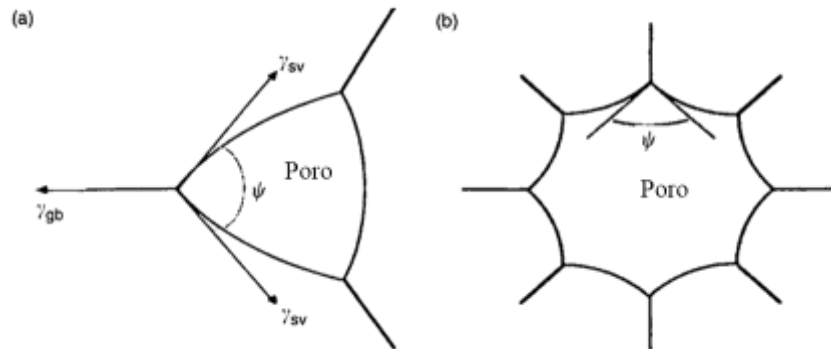


Figura 4.5: Forma e estabilidade dos poros são determinadas pelo ângulo diedral e pelo número de coordenação dos poros. (a) Um poro com superfícies côncavas tende a encolher, enquanto (b) um poro com superfícies convexas tende a crescer (ou se tornar metastável). Fonte: Adaptado de [146].

$$\cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) = \frac{\gamma_{gb}}{2\gamma_{sv}} \quad (4.1)$$

onde, φ é o ângulo diedral, γ_{gb} a energia associada ao contorno de grão e γ_{sv} a energia superficial. Um poro com um número de coordenação pequeno (i.e., quantidade de grãos da vizinhança) apresentará superfície côncava e, conseqüentemente, ele tenderá a retrair e diminuir seu tamanho. No caso de um poro com grande número de coordenação, o balanço das forças presentes resultará em uma superfície convexa e, dessa forma, o poro irá crescer ou se tornar metaestável. Por definição, considera-se que para um dado ângulo diedral (por exemplo, 120°), poros com coordenação menor que 12 irão retrair, enquanto poros com coordenação maior irão crescer (Figura 4.6) [146].

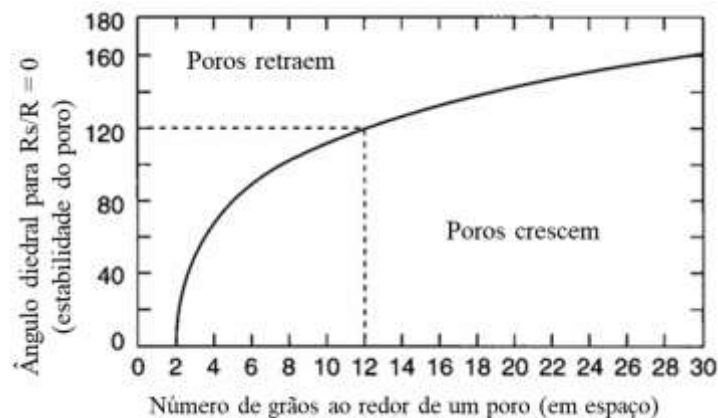


Figura 4.6: Condições para a estabilidade dos poros: variação do ângulo diedral em função do número de grãos ao redor de um poro. Fonte: Adaptado de [149].

4.2.1.2 Sinterização via fase líquida

Assim como na sinterização pelo estado sólido, a energia superficial fornece a força motriz para a densificação na sinterização por fase líquida. Porém, a interface sólido-vapor é substituída pela interface sólido-líquido. Quando o líquido se forma durante o aquecimento, as forças de capilaridade dão origem a um gradiente de pressão que fará com que a fase líquida flua para as regiões com menos quantidade de fase líquida, migrando da superfície para o interior. Essa força de capilaridade é exercida sob as partículas e levam a um aumento da densificação. Porém, a medida que a fase líquida preenche os vazios, a taxa de densificação diminui [143,146,150].

Após esse rearranjo da microestrutura (Figura 4.7), os efeitos de solubilidade e difusão dominam, iniciando o processo de solução-precipitação. Nesse caso, há a dissolução do sólido presente na fase líquida por meio de reações interfaciais, levando a geração de gradientes de concentração no líquido. Esse gradiente viabiliza a difusão do material dissolvido do grão menor para ser precipitado próximo a superfície do grão maior, sendo que esse processo é chamado de *Ostwald Ripening*. Além da solução-reprecipitação contribuir para o engrossamento dos grãos, ele também favorece a densificação da microestrutura via acomodação dos grãos [143,146,150].

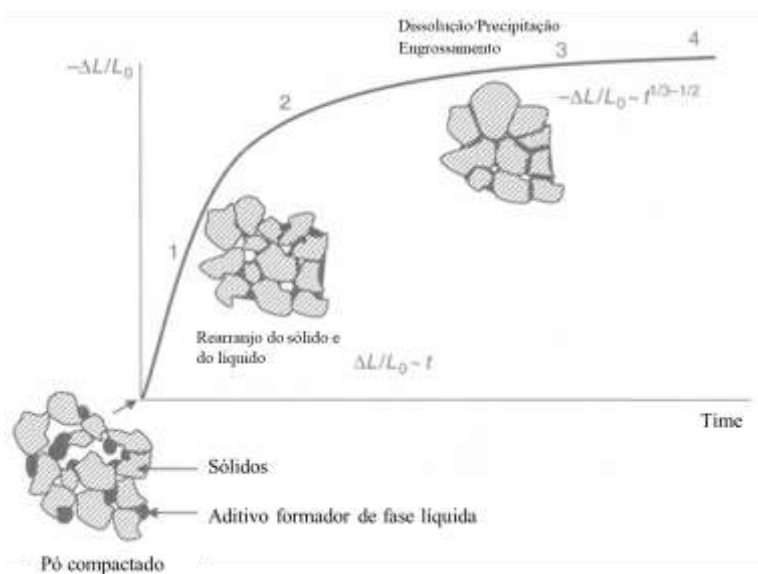


Figura 4.7: Representação esquemática da evolução de um compacto de pó ao longo do processo de sinterização via fase líquida, com significativa sobreposição entre as três etapas principais. Fonte: Adaptado de [146].

Esse mecanismo dita o formato dos grãos para uma melhor acomodação, os quais se diferem do formato esférico de menor energia. Essa fuga do estado de menor energia é permitido pois durante o processo a redução de energia devido a eliminação dos poros é maior que o aumento da energia devido à formação de grãos não esféricos, i.e., no final a energia associada é diminuída. O estágio final é caracterizado por uma difusão no estado sólido, pois o corpo já está praticamente densificado [143,146].

Todo esse processo apenas acontece se o líquido apresentar uma boa molhabilidade sobre a superfície da fase sólida. Caso contrário, o líquido atuará afastando as duas partículas e não gerará forças de capilaridade para o processo de rearranjo das partículas. No final, possivelmente o compacto exsudará a fase líquida para a superfície [143,146,150].

4.2.2 Aditivos sinterizantes mais comumente utilizados em cerâmicas de alumina

Os termos “mineralizador” e “aditivo sinterizante” são frequentemente usados de forma intercambiável no contexto da ciência dos materiais. Entretanto, eles se referem a conceitos sutilmente diferentes e desempenham funções distintas. Por exemplo, os aditivos sinterizantes são materiais adicionados à formulação cerâmica para facilitar a densificação durante o processo de sinterização. Eles são frequentemente utilizados para reduzir a temperatura de sinterização, melhorar o rearranjo das partículas, promover a densificação por mecanismos como solução-reprecipitação e coalescência e otimizar as propriedades mecânicas finais do material [151]. Por exemplo, a adição de determinados óxidos como aditivos de sinterização pode formar fases eutéticas, permitindo a sinterização em temperaturas mais baixas, o que é crucial para materiais sensíveis a altas temperaturas [152].

Mineralizadores, por outro lado, são usados principalmente para favorecer a formação de fases específicas durante a sinterização. Eles influenciam o comportamento de cristalização e a estabilidade do material sinterizado. Embora os mineralizadores possam formar fases líquidas, facilitando a densificação de forma semelhante aos aditivos sinterizantes, sua função principal está relacionada à otimização das características mineralógicas do material. Portanto, tais componentes não necessariamente aumentam a densificação, mas eles têm a função de ajustar a composição e modificar a estabilidade das fases do material. Por exemplo, a adição do mineralizador NaF no cimento permite a

formação do clínquer de belita em temperaturas menores [153]. Também, a introdução de mineralizadores específicos pode resultar na formação de fases cristalinas desejadas que aprimoram o desempenho do produto cerâmico final [154]. Em síntese, enquanto os aditivos sinterizantes atuam predominantemente na modificação das características físicas, os mineralizadores têm um papel químico fundamental na formação e estabilidade de fases desejadas [155].

O MgO é um dos principais, senão o principal, aditivo sinterizante utilizado em cerâmicas de alumina. Um dos primeiros relatos do uso de MgO foi reportado por Roy e Coble [156] em 1968. Eles definiram que o limite de solubilidade do MgO neste óxido era de 300 ppm a 1630 °C. Porém, os procedimentos experimentais utilizados naquela época não permitiam distinguir íons de Mg^{2+} segregados nos contornos de grãos ou superfície e também os contidos na fase $MgAl_2O_4$ [157], a qual é prevista no diagrama de equilíbrio indicado na Figura 4.8.

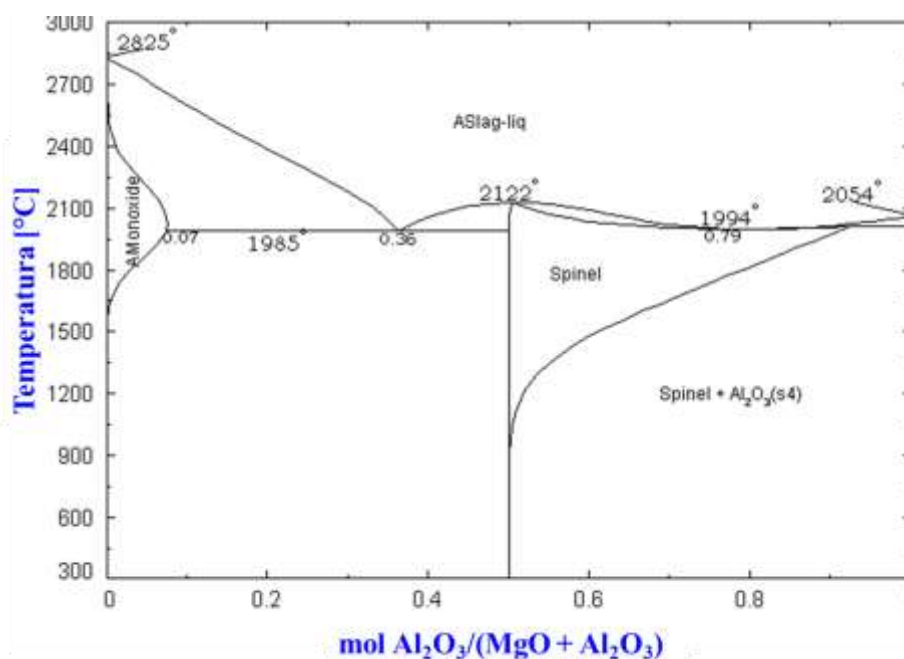


Figura 4.8: Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $Al_2O_3 - MgO$. Adaptado de [158].

O efeito sinterizante do MgO é ditado pelo seu limite de solubilidade na alumina, sendo que uma concentração abaixo do limite promove o crescimento dos grãos de Al_2O_3 e a densificação pelo aumento do número de vacâncias, a qual aumenta a difusão de rede [159]. Para uma concentração acima do limite, a quantidade adicional de MgO reage com

alumina, dando origem a fase espinélio ($MgAl_2O_4$), que precipita nos contornos de grãos. Essa precipitação limita a mobilidade do contorno de grão e o crescimento anormal de grão [160,161]. Além disso, a formação da fase espinélio diminui consideravelmente a taxa de difusão durante a sinterização, assim, a densificação é prejudicada [162].

Outro aditivo fundamental utilizado em conjunto com a alumina é o SiO_2 , pois a combinação destes óxidos pode favorecer a formação da fase mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) (Figura 4.9). Li *et al.* [141] estudou os efeitos da incorporação de 0,536 %-peso de sílica em uma composição de alumina, a qual foi prensada uniaxialmente e as amostras obtidas foram sinterizadas em diferentes temperaturas (1000 – 1350 °C). As amostras de alumina pura sinterizadas a 1300 °C apresentaram densidade relativa de 99,4 % e com tamanho de grãos de 250 nm. Por outro lado, aquelas dopadas com sílica exibiram densidade de 88,8 % e grãos com tamanhos de aproximadamente 52 nm. Com um leve aumento da temperatura de sinterização (1350 °C), identificou-se o efeito sinterizante da sílica, sendo obtido corpos de prova com 94,8 % de densidade relativa e 78 nm de tamanho médio de grão. De acordo com estes autores, a adição de SiO_2 atrasou o crescimento de grão e a densificação da microestrutura. Porém, mesmo o tamanho de grão final sendo menor, ainda se verificou o crescimento anormal de grão nas amostras dopadas.

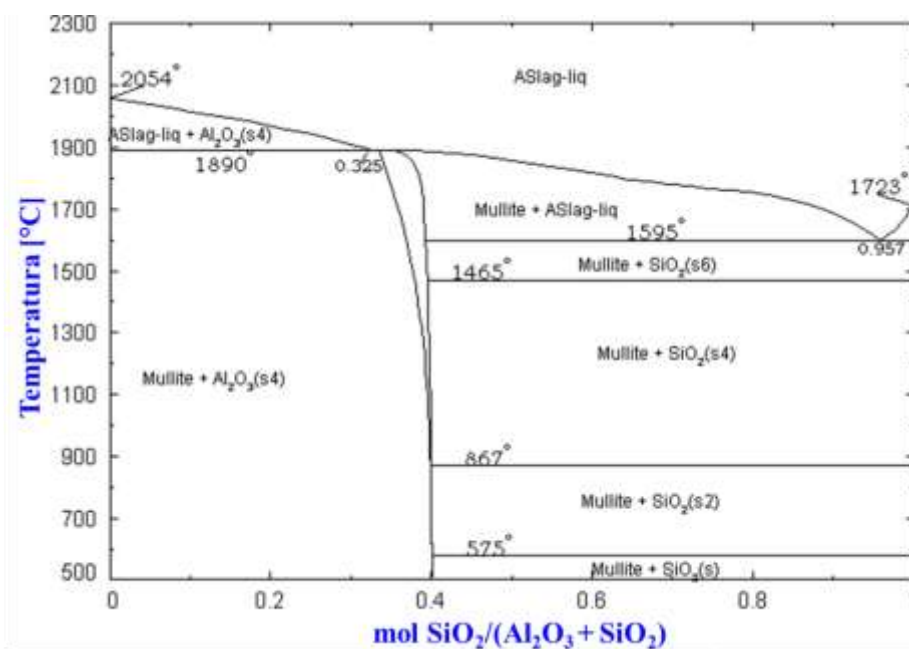


Figura 4.9: Diagramas de equilíbrio de fases do sistema $Al_2O_3 - SiO_2$. Adaptado de [158].

O Nb_2O_5 também tem se destacado como um agente sinterizante para o Al_2O_3 . Nesse contexto, Hsu [163] investigou o efeito de diferentes teores de Nb_2O_5 (0,5 – 2,0 % - mol) e das condições de sinterização (temperatura e tempo de patamar) nas propriedades de amostras de alumina. Inicialmente, com um patamar fixo de 2 horas, foi analisado o impacto da temperatura de sinterização e da concentração de Nb_2O_5 na densidade relativa das composições estudadas (Figura 4.10a). Observou-se que a densidade relativa das amostras permaneceu praticamente constante ($> 95\%$) quando o tratamento térmico foi conduzido a $1350\text{ }^\circ\text{C}$, independentemente da concentração molar de Nb_2O_5 . No entanto, as densidades das amostras contendo 1 e 2 % mol apresentaram uma leve redução quando expostas a temperatura de $1550\text{ }^\circ\text{C}$.

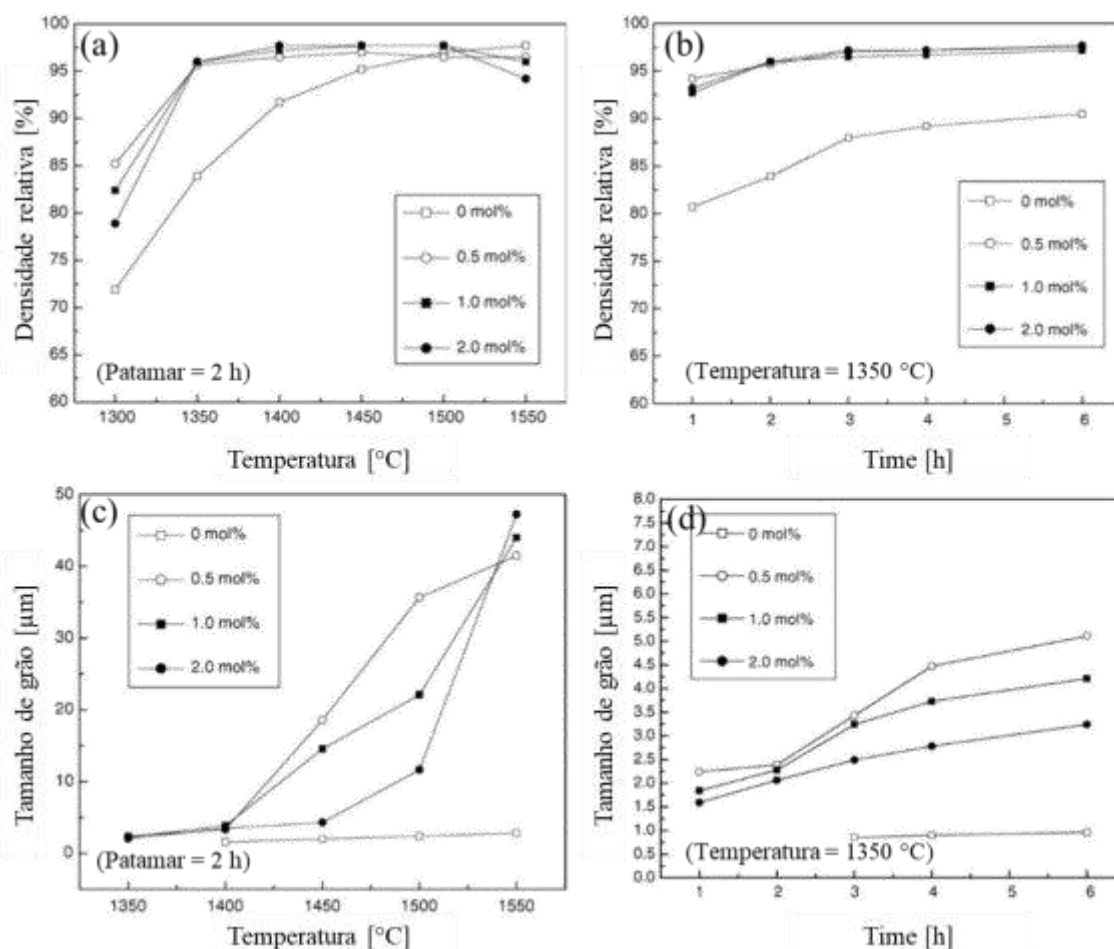


Figura 4.10: Influência da adição de diferentes teores de Nb_2O_5 nas propriedades de composições a base de alumina. Evolução da densidade relativa das amostras em função (a) da temperatura de sinterização e (b) tempo de patamar aplicado na temperatura de $1350\text{ }^\circ\text{C}$. Evolução do tamanho de grãos em função da (c) temperatura de sinterização e (e) tempo de patamar aplicado na temperatura de $1350\text{ }^\circ\text{C}$. Fonte: Adaptado de [163].

Para avaliar o efeito do tempo de patamar (Figura 4.10b), fixou-se a temperatura de queima em 1350 °C, sendo identificado que as amostras contendo o aditivo sinterizante apresentaram densidade relativa superior a 90 %, independentemente do tempo aplicado. Em contraste, a amostra pura (sem Nb₂O₅) obteve densidade relativa inferior a 90%, mesmo após 6 horas de patamar. Esse fato pode ser explicado pela escolha da temperatura utilizada, visto que normalmente a sinterização efetiva da alumina somente é verificada em temperaturas maiores do que 1350 °C.

Além disso, é importante destacar que, de acordo com o diagrama de fases do sistema Al₂O₃-Nb₂O₅ (Figura 4.11), nenhuma fase líquida é prevista para ser formada a 1350 °C [163]. Dessa forma, o desempenho identificado na Figura 4.10a-b é justificado por um mecanismo similar ao verificado para o TiO₂, ou seja, o íon Nb⁺⁵ entra na estrutura da alumina e, para manter a neutralidade elétrica, vacâncias de Al⁺³ são geradas. Assim, a difusão volumétrica é favorecida, contribuindo para a sinterização da microestrutura [164]. Além de induzir a densificação, verificou-se neste estudo que quanto maior a temperatura e o tempo de patamar, maior foi o tamanho de grão obtido (Figura 4.10c-d). Entretanto, o aumento da concentração de Nb₂O₅ inibiu o crescimento dos grãos para uma mesma temperatura e tempo, devido à segunda fase AlNb₂O₄ precipitado nos contornos de grãos, o qual diminui a mobilidade deles.

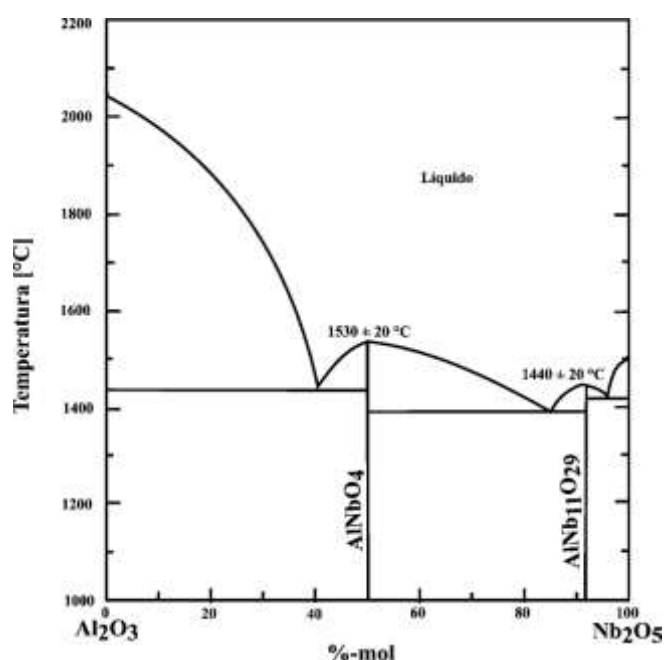


Figura 4.11: Diagrama de fases do sistema Al₂O₃ – Nb₂O₅. Adaptado de [165].

Em um outro trabalho Hsu *et al.* [166] avaliaram a dopagem da alumina com diferentes quantidades de Nb₂O₅ (0 - 0,5 %-mol). A sinterização foi realizada em temperaturas que variaram de 1200 a 1450 °C em diferentes tempos de patamar. Verificou-se que, com o aumento %-mol de Nb₂O₅ a taxa de densificação aumentou drasticamente. As amostras contendo 0,2 %-mol ou mais do aditivo atingiram densidades relativas acima de 90 % após queima a 1350°C/2h, enquanto a amostra pura de referência obteve 87 %. Em geral, os resultados indicaram que as quantidades de Nb₂O₅ utilizadas afetaram positivamente a densificação da alumina durante a sinterização, permitindo diminuir a temperatura e conduzir o tratamento térmico em um período mais curto. Entretanto, o dopante induziu o crescimento de grãos de maneira expressiva, sendo este efeito mais evidente em temperaturas mais elevadas e teores de dopante entre 0,1 e 0,5 %-mol.

Barros *et al.* [167] verificaram o efeito positivo da combinação e incorporação de 1,68 %-p. TiO₂ e 2,32 %-p. MnO₂ em suspensões aluminosas preparadas e processadas via tape casting e sinterizadas a 1200 °C. Os corpos de prova contendo estes aditivos sinterizantes apresentaram densidade relativa de 97,8 % após tratamento nesta temperatura selecionada. Além disso, verificou-se o aumento dos tamanhos de grãos e a formação da fase MnTiO₃ na microestrutura, conforme previsto no diagrama de fases deste sistema ternário (Figura 4.12).

4.2.3 Uso de aditivos sinterizantes em composições utilizadas na produção de peças via fotopolimerização em cuba

Zeng *et al.* [169], investigaram o uso de diferentes aditivos sinterizantes (TiO₂, MgO e SiO₂) com o objetivo de otimizar a sinterização de peças de alumina produzidas por fotopolimerização em cuba. A estratégia adotada foi ajustar a quantidade de cada aditivo com base no mecanismo de sinterização envolvido. Para isso, os seguintes procedimentos foram realizados: (i) determinação da quantidade de TiO₂, que promove a sinterização no estado sólido em conjunto com a alumina; (ii) ajuste das quantidades de MgO e SiO₂, que promovem a sinterização por meio da formação de fase líquida; e (iii) avaliação do desempenho da combinação das condições otimizadas.

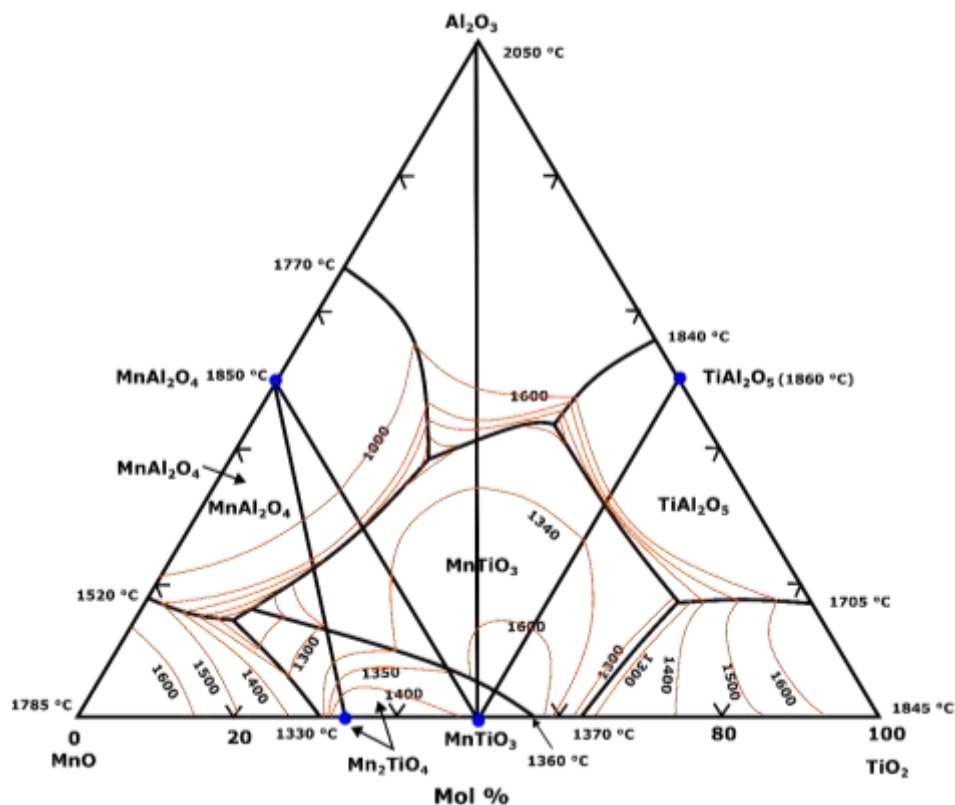


Figura 4.12: Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO} - \text{TiO}_2$. Adaptado de [168].

A incorporação de TiO_2 foi investigada em proporções de 3, 6 e 9 %-p. Os melhores resultados foram obtidos com a adição de 3%-p deste aditivo, levando a obtenção de peças com densidade relativa de 95,3% após a sinterização a 1600 °C [162]. A adição combinada de SiO_2 e MgO (na proporção 1:1) às suspensões de alumina, com as mesmas concentrações utilizadas anteriormente, resultou em corpos de prova com densidade relativa de 95,7 % quando utilizado 9%-p destes agentes sinterizantes. Esse desempenho foi atribuído à formação das fases MgAl_2O_4 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ e Mg_2SiO_4 , que contribuíram para a modificação da microestrutura final das peças [169].

Por fim, os autores analisaram uma composição adicional contendo a mistura dos aditivos anteriores nas concentrações de: 3 %-p. de TiO_2 , 4,5 %-p. de MgO e 4,5 %-p. de SiO_2 . Essa combinação resultou em amostras com densidade relativa de 97,4 % após sinterização a 1600 °C, com a formação das fases Al_2TiO_5 , MgAl_2O_4 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ e Mg_2SiO_4 na microestrutura. Embora os corpos de prova tenham alcançado uma maior densidade relativa, o mesmo desempenho positivo não foi observado em sua resistência mecânica à flexão e dureza Vickers. Nesse caso, os melhores resultados foram obtidos

com as composições sinterizadas via formação de fase líquida, conforme apresentado na Tabela 4.1[169].

Tabela 4.1: Comparação entre as propriedades das amostras obtidas por sinterização no estado sólido (SPS), sinterização via fase líquida (LPS) e sinterização no estado sólido e via fase líquida (SLPS) [169].

Amostra	Aditivo de sinterização	Temperatura [°C]	Densidade relativa [%]	Módulo de ruptura [MPa]	Dureza Vickers [HV30]
SPS	3 %-p. TiO ₂	1600	95,3	236 ± 13	752 ± 44
LPS	4,5 %-p. MgO + 4,5 %-p. SiO ₂		95,7	317 ± 34	1250 ± 102
SLPS	3 %-p. TiO ₂ + 4,5 %-p. MgO + 4,5 %-p. SiO ₂		97,4	295 ± 29	912 ± 79

Rui *et al.* [170] investigaram o efeito da incorporação de TiO₂ como aditivo sinterizante em peças de alumina obtidas a partir de suspensões contendo 78 %-p. de sólidos. As amostras cerâmicas foram fabricadas por DLP e sinterizadas por 4 horas nas temperaturas de 1450, 1500, 1550 ou 1600 °C. Os resultados obtidos indicaram que a presença do aditivo escolhido permitiu um aumento significativo da densificação das amostras, atingindo aproximadamente 94 % de densidade relativa para a composição com 3 %-p. de TiO₂, enquanto as peças de alumina pura chegaram à densidade de até 80 %. De acordo com os dados mostrados na Tabela 4.2, a presença de TiO₂ nas composições ainda tem a vantagem de permitir a redução da temperatura utilizada na etapa de sinterização em até 100 °C, quando foi utilizado quantidades acima de 2 %-p. deste aditivo (densidade aparente atingiu valores acima de 3,18 g/cm³ quando sinterizadas a 1500°C).

A dopagem de Al₂O₃ com TiO₂ favorece o processo de sinterização devido à substituição de íons Al³⁺ por íons Ti⁴⁺ na estrutura cristalina da alumina. Essa substituição gera vacâncias na rede cristalina para equilibrar a carga elétrica, enquanto o Ti⁴⁺ se incorpora como uma solução sólida. As vacâncias formadas aumentam o coeficiente de difusão, o que intensifica o processo de sinterização e melhora as propriedades do material final [170]. Porém, o TiO₂ possui um limite de solubilidade restrito na estrutura da alumina (Figura 4.13). Se o resfriamento for realizado de forma muito lenta,

permitindo que o equilíbrio termodinâmico seja atingido, a solução sólida é decomposta, resultando na formação de fases secundárias, como Al_2TiO_5 e TiO_2 [170].

Tabela 4.2: Efeito da adição de TiO_2 e da temperatura de sinterização na densidade aparente da cerâmica de Al_2O_3 [170].

Temperatura [°C]	Densidade aparente [g/cm ³] *				
	% - peso de TiO_2				
	0	1	2	3	5
1450	2,69	3,03	3,09	3,11	3,00
1500	2,75	3,15	3,22	3,31	3,25
1550	2,94	3,50	3,60	3,69	3,53
1600	3,18	3,71	3,72	3,74	3,72

* valores aproximados

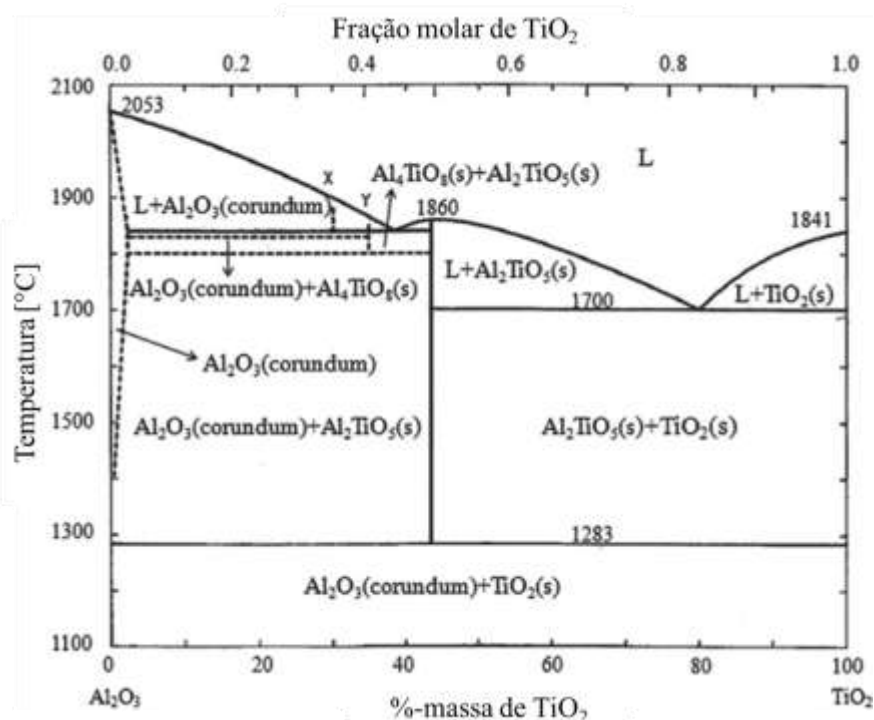


Figura 4.13: Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$. Fonte: Adaptado de [171].

Alves *et al.* [13] estudaram Nb_2O_5 ou TiO_2 como aditivos de sinterização em Al_2O_3 . Foram confeccionadas suspensões contendo 36, 40 e 45 %-vol. de sólidos e as quantidades de aditivos foram variadas de 1 a 5 %-vol. Com a análise do comportamento reológico, a suspensão com 40 %-vol. de sólidos se mostrou a mais promissora, dessa

forma, amostras foram impressas via DLP. Após o processamento das amostras a verde, o debinding foi realizado com atmosfera com fluxo de nitrogênio ou ao ar, em seguida elas foram sinterizadas a 1400 e 1600 °C durante 2h. Identificou-se que a temperatura que propiciou uma melhor densificação das peças foi 1600 °C.

A Tabela 4.3 mostra os valores de densidade relativa obtidas para os materiais submetidos a diferentes condições de debinding, seguido da sinterização a 1600 °C. A densidade relativa aumentou quando utilizado uma atmosfera inerte (N₂) durante a remoção do polímero. Sabe-se que em atmosfera oxidante, a matéria orgânica sofre a pirólise liberando gases que podem gerar defeitos durante sua saída, enquanto em atmosfera inerte a degradação térmica das peças ocorre predominantemente por meio de um mecanismo de reação de radicais livres. O transporte de massa depende principalmente de mecanismos de transporte de líquidos acionados pela ação capilar e pressão durante os estágios iniciais de degradação, fazendo a transição para o transporte de gás difusivo e convectivo através do ligante fundido, resultando, em última análise, na formação de poros interconectados [13]. Como resultado, as amostras que foram tratadas em atmosfera inerte não demonstraram delaminações e defeitos, tal fato levou a uma maior densidade após a sinterização.

Tabela 4.3: Densidade relativa das formulações a base de Al₂O₃ contendo TiO₂ e Nb₂O₅ em função da atmosfera de *debinding*. As amostras foram sinterizadas em 1600°C/2h. [13]

Atmosfera de <i>debinding</i>	Densidade relativa [%]		
	Referência	2,5 %-vol. TiO₂	5,0 %-vol. Nb₂O₅
Oxidante (ar normal)	81,6 ± 1,7	86,0 ± 2,9	76,4 ± 2,5
N ₂	96,4 ± 2,8	97,5 ± 0,5	78,9 ± 2,7

4.3 Materiais e métodos

O fluxograma apresentado na Figura 4.14 representa as etapas desenvolvidas nesse Capítulo 4.

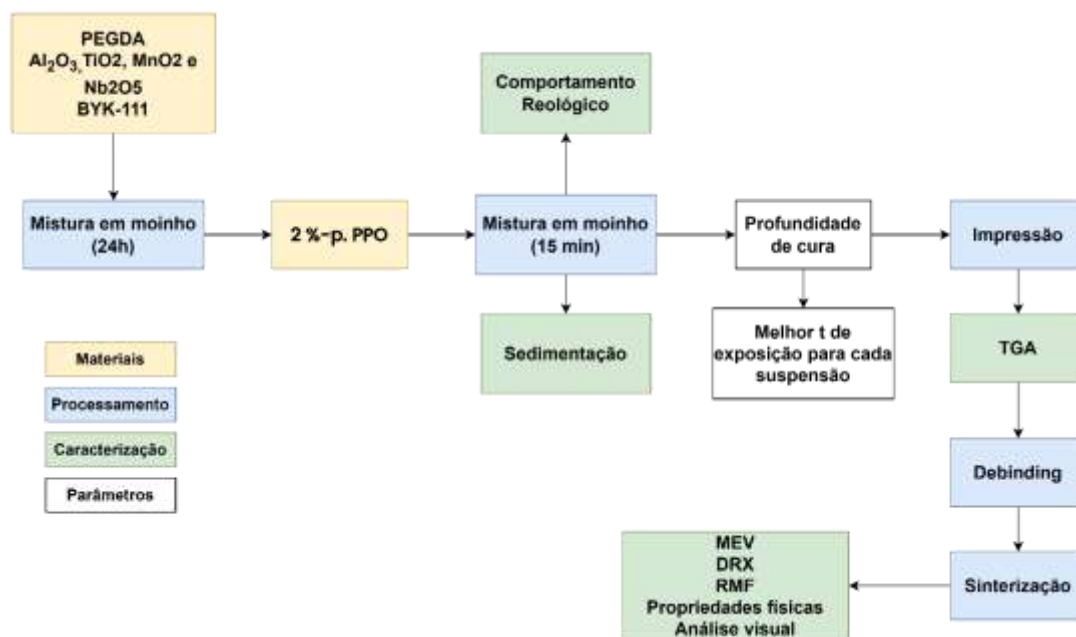


Figura 4.14: Fluxograma contendo as etapas representando os procedimentos empregados para desenvolvimento do Capítulo 4.

4.3.1 Matérias-primas, preparação e caracterização das suspensões

Para a preparação das suspensões utilizou-se alumina reativa (A1000SG, $d_{50} = 0,52 \mu\text{m}$, Almatix, Brasil), poli(etileno glicol) diacrilato (PEGDA, Mn 250, $1,11 \text{ g/cm}^3$, Sigma Aldrich, EUA) como monômero, o dispersante DISPERBYK-111 (BYK-Chemie, Alemanha), óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoi)fosfina (Sigma Aldrich, EUA) como fotoiniciador. Os aditivos sinterizantes selecionados foram o Nb₂O₅ ($d_{50} = 8 \mu\text{m}$, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, Brasil), MnO₂ e TiO₂ ($d_{50} = 3 \mu\text{m}$, Merck, Alemanha).

A Tabela 4.4 apresenta a quantidade de aditivos em %-p. (em relação ao peso de alumina) usada nas formulações. Suspensões contendo 33,3 e 50 %-vol. alumina, mais os aditivos sinterizantes, monômero e quantidades variáveis de dispersante, foram submetidas a um processo de moagem e homogeneização utilizando um moinho de bolas durante 24 horas. Subsequentemente, 2 %-p. do fotoiniciador foi introduzido na mistura, e as suspensões foram misturadas por mais 15 minutos. Após a mistura, as suspensões tiveram sua reologia e sedimentação avaliadas, conforme os procedimentos descritos no Capítulo 2.

Tabela 4.4: Nomenclatura das amostras segundo a quantidade de sólidos e os aditivos sinterizantes utilizada nas formulações das suspensões cerâmicas.

%-vol. de sólidos	%-p. de Nb ₂ O ₅ *	%-p. de MnO ₂ *	%-p. de TiO ₂ *	Nomenclatura
33,3	4,50	-	-	A-33-Nb
33,3	-	2,0	2,0	A-33-Mn-Ti
50	4,50	-	-	A-50-Nb
50	-	2,0	2,0	A-50-Mn-Ti

* Quantidade em relação ao peso de alumina

A escolha das quantidades dos aditivos MnO₂ e TiO₂ foi baseada em um trabalho prévio [172]. Optou-se por determinar a quantidade de fase líquida prevista para ser formada a 1600 °C (Tabela 4.5) quando utilizado 2%-p de MnO₂ e TiO₂ em combinação com alumina, conforme sugerido por [172]. A partir desta informação, para efeito de comparação, decidiu-se por determinar a quantidade de Nb₂O₅ (4,5%-p) que resultaria em quantidade equivalente de fase líquida durante o tratamento térmico das amostras de alumina produzidas por DLP. A Tabela 4.5 apresenta estes valores e as fases que podem ser geradas em alta temperatura, conforme indicado nos diagramas das Figura 4.11 e Figura 4.12.

Tabela 4.5: Quantidade de fase líquida e fases previstas para serem geradas no equilíbrio termodinâmico a 1600 °C em composições a base de alumina.

Aditivos	Quantidade de fase líquida [%-vol.]	Fases esperadas
4,5%-p. de Nb ₂ O ₅	4,35	Al ₂ O ₃ e AlNbO ₄
2%-p. de MnO ₂ e 2%-p de TiO ₂	4,35	Al ₂ O ₃ , MnTiO ₃ e Al ₂ TiO ₅

4.3.2 Impressão e pós-processamento

As amostras cerâmicas foram fabricadas com uma espessura de camada de 50 µm o tempo de exposição foi ajustado dependendo da composição. Para isso utilizou-se uma impressora DLP, *bottom-up* e com tecnologia LDC (LD-006, Creality). A profundidade de cura também foi avaliada seguindo os procedimentos descritos no Capítulo 2. Em seguida, as etapas de *debinding* e sinterização foram realizadas conforme indicado na Tabela 2.3.

4.3.3 Caracterização das amostras cerâmicas

A densidade aparente, a densidade relativa e a retração linear foram medidas. Adicionalmente, as características microestruturais das camadas resultantes e dos grãos das composições sinterizadas foram analisadas por meio da MEV com um microscópio (MIRA, TESCAN, República Tcheca) equipado com um sistema de Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDS) para análise química elementar das composições. Para a visualização da microestrutura, as superfícies das amostras foram polidas e atacadas termicamente por 10 minutos. Além disso, analisou-se também a superfície de fratura das amostras coletadas após os testes de resistência mecânica.

4.4 Resultados e discussão

4.4.1 Reologia e estabilidade das suspensões fotossensíveis

As análises de reologia das suspensões foram realizadas para se determinar o teor ideal de dispersante a ser adicionado às suspensões com 33,3 e 50 %-vol de sólidos contendo os aditivos de sinterização (Figura 4.15). As quantidades ótimas de dispersante para cada composição mostraram viscosidades menores que 3000 mPa.s considerando uma taxa de cisalhamento de 30 s^{-1} . Como esperado, as suspensões contendo maiores quantidades de sólidos apresentaram um aumento abrupto de viscosidade.

As composições contendo aditivos sinterizantes, em sua melhor condição, apresentaram menores viscosidades quando comparadas as formulações contendo apenas Al_2O_3 (apresentadas no Capítulo 2), com exceção da contendo o aditivo Nb_2O_5 em 50 %-vol. de sólidos. Essa característica pode ser atribuída aos aditivos, os quais contém tamanhos médios de partículas substancialmente maiores que a alumina utilizada, assim, como explicado no Capítulo 3, essas partículas grandes facilitam o fluxo, diminuindo a viscosidade resultante.

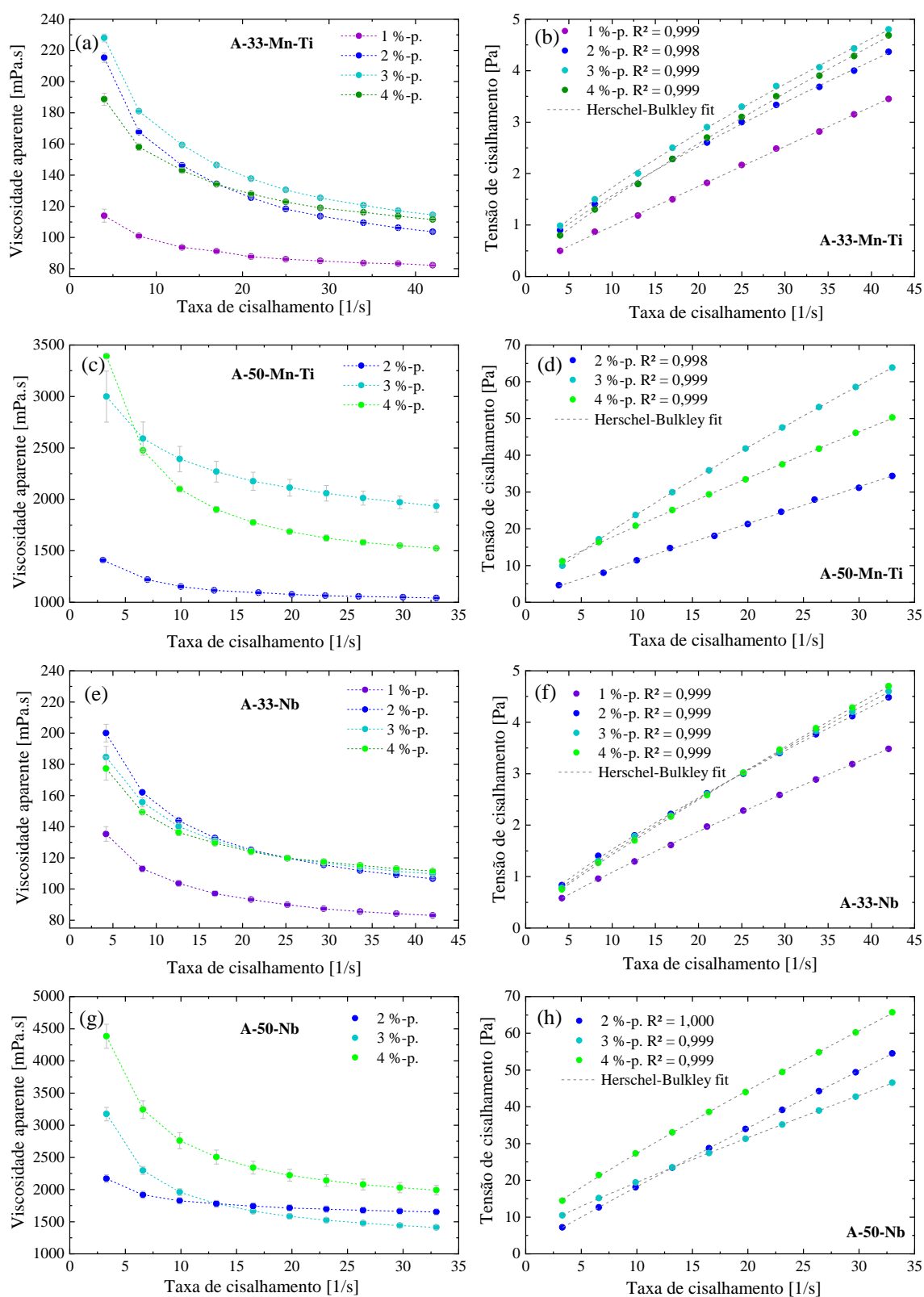


Figura 4.15: Comportamento reológico das suspensões fotossensíveis contendo 33,3 ou 50 % - vol. de sólidos e contendo os aditivos sinterizantes (a-d) MnO_2 e TiO_2 ou (e-h) Nb_2O_5 .

Todas as composições apresentaram comportamento que se ajustou ao modelo de Herschel-Bulkley sendo obtidos valores do coeficiente de determinação (R^2) maiores do que 0,99 para todas elas (Figura 4.15). Além disso, a Tabela 4.6 apresenta os valores de tensão de escoamento e demais parâmetros reológicos para as suspensões contendo as quantidades ótimas de dispersante. Comparado com as composições de referência A-33 e A-50, o uso dos aditivos sinterizantes resultou na queda do consumo de dispersante. Isso ocorreu pois, nas suspensões com aditivos partículas maiores foram adicionadas (TiO_2 , MnO_2 e Nb_2O_5), resultando em uma menor área superficial para o dispersante atuar. Adicionalmente, os testes de sedimentação apresentaram um volume retido acima de 95 %, confirmando a estabilidade das suspensões produzidas.

Tabela 4.6: Parâmetros reológicos das suspensões preparadas e contendo os aditivos sinterizantes, os quais foram calculados a partir do modelo de Herschel-Bulkley.

Composição	Teor de dispersante [%-peso]	τ_0 [Pa]	K [Pa.s]	n
A-33-Nb	1,0	$0,13 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,01$
A-50-Nb	3,0	$1,24 \pm 0,06$	$1,81 \pm 0,05$	$0,89 \pm 0,01$
A-33-Mn-Ti	1,0	$0,20 \pm 0,05$	$0,08 \pm 0,01$	$0,99 \pm 0,03$
A-50-Mn-Ti	2,0	$1,46 \pm 0,59$	$0,98 \pm 0,15$	$1,00 \pm 0,04$

4.4.2 Manufatura aditiva das amostras cerâmicas

A Figura 4.16 mostra algumas das amostras cerâmicas produzidas por meio da técnica de DLP. Observou-se que o efeito do espalhamento da luz UV foi mais evidente quando foi efetuado o aumento do tempo de exposição na impressão dos corpos de prova contendo partículas cerâmicas. As amostras contendo MnO_2 e TiO_2 não apresentaram um espalhamento significado, mesmo quando o tempo utilizado foi da ordem de 20 segundos. Tal fato pode ser explicado pela capacidade do óxido de manganês (que é um pó de coloração escura/preta) em absorver grande parte da luz UV incidida. Essa coloração da suspensão é um dos fatores mais limitantes para a impressão de peças de SiC [173].



Figura 4.16: Influência do tempo de exposição no espalhamento de luz UV. As amostras brancas representam formulações de alumina contendo Nb_2O_5 e as peças cinzas correspondem aquelas contendo alumina e $\text{MnO}_2\text{-TiO}_2$. Fonte: Próprio autor.

Martinez *et al.* [174] verificou essa mesma tendência quando analisado suspensões de LiCoO_2 para a aplicação em eletrodos de baterias de íon lítio. Três formulações foram testadas, com 5, 15 e 29 %-p. de sólidos e todas apresentaram coloração escura. Foi relatado que tal material foi responsável por bloquear os raios UV e diminuir a profundidade de cura da resina. Além da profundidade de cura limitada, a coloração escura das suspensões também limita a adesão da primeira camada na plataforma. Para tentar remediar esses problemas, tais autores optaram por utilizar elevados tempos de exposições para formação das camadas, 45, 70 e 65 s para as suspensões contendo 5, 15, e 29 %-p. de sólidos, respectivamente. Adicionalmente, para a suspensão com maior quantidade de sólidos, o tempo de exposição da primeira camada foi de 250 s, pois além da coloração, a maior quantidade de sólidos também reduziu a profundidade de cura desta composição [174].

A Figura 4.17 ainda destaca a baixa profundidade de cura da suspensão contendo MnO_2 e TiO_2 para um mesmo tempo de exposição, quando comparada com a composição com Nb_2O_5 . Correlacionando tais dados com aqueles apresentados no Capítulo 2, pode-se afirmar que os aditivos aqui utilizados limitaram a profundidade de cura. Este efeito foi mais evidente especialmente para a combinação TiO_2 e MnO_2 , pois neste caso não houve mudanças expressivas na profundidade de cura mesmo quando aplicados aumentos significativos no tempo de exposição.

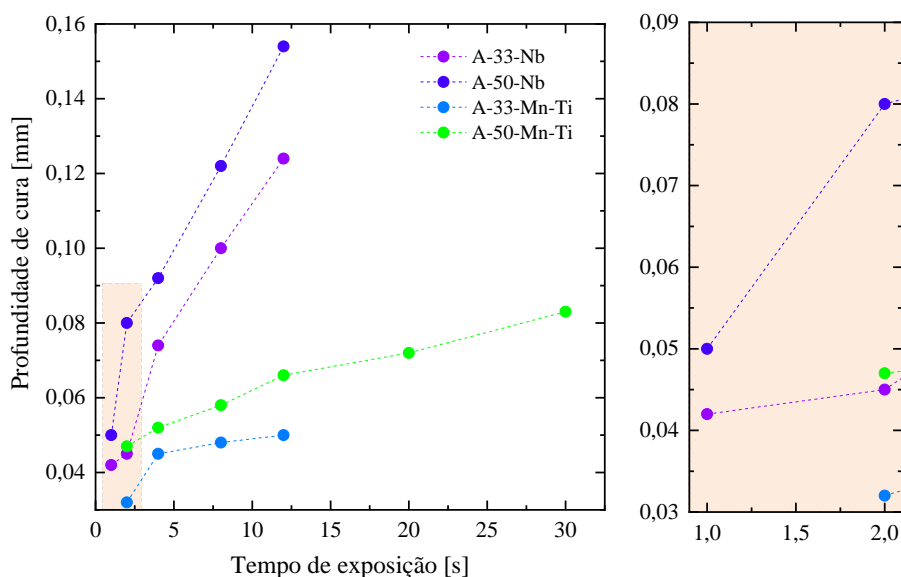


Figura 4.17: Profundidade de cura das suspensões fotossensíveis de contendo 33,3 ou 50 %-vol. de sólidos e com ou sem a adição dos aditivos sinterizantes: Nb_2O_5 , MnO_2 e TiO_2 .

Essa limitação da profundidade de cura pode-se ser explicada pelas características de absorção de cada material. A alumina possui um pico de absorção de luz UV abaixo de 300 nm [175], o Nb_2O_5 em aproximadamente 330 nm [176], o TiO_2 [177–179] em 380 nm e o MnO_2 em 350 nm [180–182]. Como o processo DLP é baseado em uma luz UV de comprimento de onda de aproximadamente 405 nm, materiais com picos de absorção próximo a essa faixa, absorvem grande parte da luz incidida que estaria disponível para promover a fotopolimerização da resina. Assim, com menos luz UV disponível, um maior tempo de exposição é necessário para que a taxa de conversão de polimerização seja atingida.

A cor da suspensão também pode ser um fator que limita a profundidade de cura. Por exemplo, Li *et al.* [183] investigaram a profundidade de cura de suspensões de ZrO_2 pura e com pigmentos inorgânicos azul, amarelo e vermelho. Por meio de análises de absorvância, os autores verificaram picos de absorções próximo ao comprimento da luz UV do equipamento utilizado (405 nm). De forma geral, os pigmentos diminuíram a profundidade de cura em comparação com a ZrO_2 pura. Por exemplo, a suspensão azul apresentou maior profundidade de cura e o maior espalhamento de luz, sendo tais características atribuídas a baixa absorção da luz pelas partículas devido a significativa absorção deste pigmento no intervalo de 500 – 700 nm. Por outro lado, a suspensão

amarela exibiu a menor profundidade de cura em função da grande absorção verificada na região de 405 nm.

Conseqüentemente, a cor escura das suspensões contendo MnO_2 e TiO_2 pode ter contribuído para a pior performance quanto a profundidade de cura (Figura 4.17). Um estudo de Liu *et al.* [184] corrobora tal afirmação. Tais autores reportaram que na avaliação de diferentes suspensões fotopolimerizáveis contendo Si_3N_4 , a mais escura apresentou profundidade de cura aproximadamente três vezes menor que a de coloração branca.

4.4.3 Pós-processamento e caracterizações das amostras produzidas

Algumas amostras com diferentes geometrias são apresentadas na Figura 4.18. É interessante notar que foi possível fabricar peças com um elevado nível de detalhes e com estruturas com espessuras de parede muito estreitas a partir da técnica DLP.

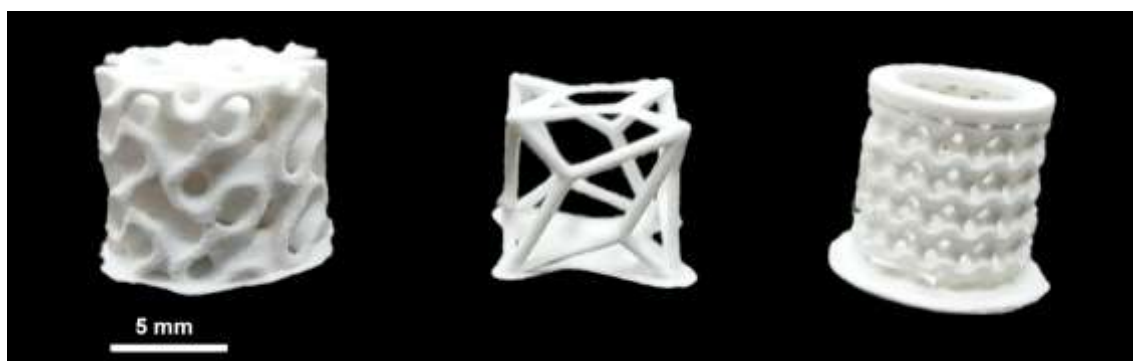


Figura 4.18: Amostras cerâmicas obtidas a partir da suspensão contendo 4,5 %-p de Nb_2O_5 e após sinterização a 1600 °C durante 2 horas. Fonte: Próprio autor.

Após as etapas de *debinding* e sinterização a 1600 °C, algumas peças foram selecionadas e caracterizadas a partir de ensaios de difração de raios X, visando identificar as fases geradas na microestrutura. A Figura 4.19 indica a presença da fase AlNbO_4 nas composições contendo Nb_2O_5 , conforme previsto pelo diagrama de fases deste sistema (Figura 4.11). No caso das amostras contendo MnO_2 e TiO_2 , a fase MnTiO_3 foi gerada durante o tratamento térmico, sendo que apenas o pico principal desta foi detectável devido a sua reduzida quantidade presente na composição. Vale lembrar que os átomos de Ti^{+4} podem se difundir na rede da alumina e não reagir com o MnO_2 , o que pode ter contribuído para a baixa intensidade dos picos referentes a fase MnTiO_3 .

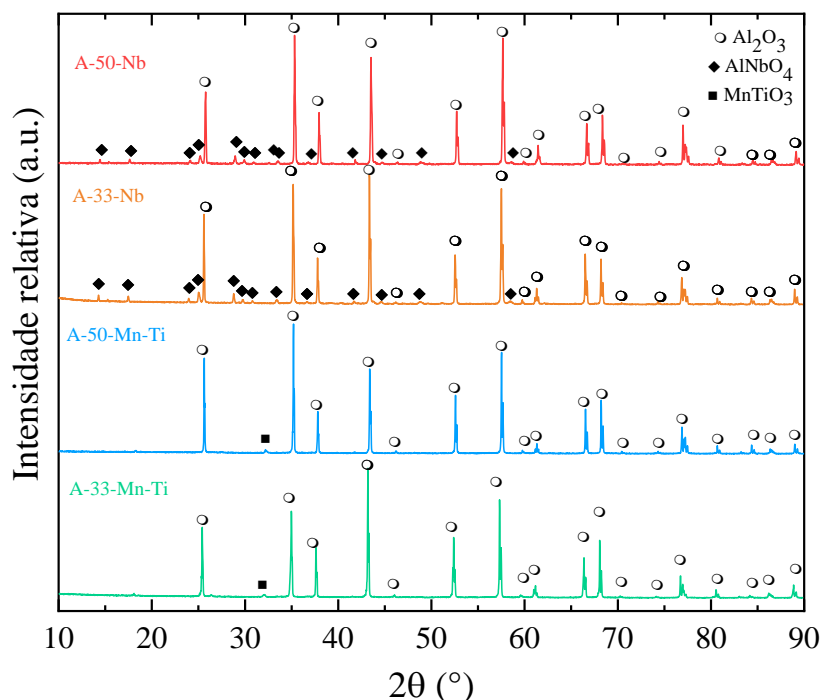


Figura 4.19: Difractogramas de raios X das amostras contendo 33,3 e 50 %-vol. de sólidos e seus respectivos aditivos sinterizantes. Fases identificadas e seus respectivos códigos ICSD: Al₂O₃ (ICSD 9770), AlNbO₄ (ICSD 82987) e MnTiO₃ (ICSD 44407).

Além disso, a fase Al₂TiO₅ esperada pelo diagrama de fases não foi detectada, dessa forma duas proposições podem ser levantadas. A primeira que ela foi formada, depois foi decomposta e os átomos Ti⁺⁴ se difundiram na rede da Al₂O₃ e foram consumidos para formar MnTiO₃. A segunda é que o equilíbrio termodinâmico na foi atingido e ela não foi formada.

Após a sinterização das amostras em 1600 °C com patamar de 2 horas, elas foram caracterizadas segundo suas propriedades físicas (i.e. retração linear, porosidade aparente, densidade aparente e densidade relativa). O aditivo de sinterização Nb₂O₅ se mostrou menos efetivo no favorecimento da densificação das amostras, sendo obtidos valores de densidade relativa de no máximo 87,8% para a composição A-50-Nb. Destaca-se que este valor é ligeiramente menor do que o obtido para a composição de referência A-50 (Tabela 4.7). Ambas as composições contendo Nb₂O₅ (33,3 e 50 %-vol.) tiveram densidades similares ou um pouco menores quando comparadas com as composições puras, i.e., contendo apenas alumina. Embora a quantidade de fase líquida tenha sido estimada para gerar o mesmo volume, a densificação da amostra de Nb₂O₅ não foi

otimizada. Isso provavelmente ocorreu porque a viscosidade da fase líquida foi maior do que a da formulação contendo MnO_2 e TiO_2 , o que impediu sua distribuição eficaz entre os grãos.

Tabela 4.7: Propriedades físicas das amostras cerâmicas obtidas após sinterização a $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Composições	Retração linear XY [%]	Porosidade aparente [%]	Densidade aparente [g/cm^3]	Densidade relativa [%]
A-33	$23,0 \pm 1,1$	$8,3 \pm 1,6$	$3,33 \pm 0,10$	$84,0 \pm 2,5$
A-33-Nb	$25,3 \pm 0,2$	$13,0 \pm 1,3$	$3,26 \pm 0,12$	$81,9 \pm 3,1$
A-33-Mn-Ti	$25,0 \pm 0,3$	$5,4 \pm 0,4$	$3,62 \pm 0,03$	$90,9 \pm 0,9$
A-50	$16,6 \pm 1,3$	$7,6 \pm 2,1$	$3,59 \pm 0,12$	$90,1 \pm 2,9$
A-50-Nb	$14,7 \pm 0,6$	$7,0 \pm 3,0$	$3,49 \pm 0,03$	$87,8 \pm 0,8$
A-50-Mn-Ti	$17,6 \pm 1,0$	$0,1 \pm 0,3$	$3,82 \pm 0,04$	$95,9 \pm 1,1$

Para a combinação de aditivos MnO_2 e TiO_2 a quantidade de fase líquida formada foi suficiente para densificar as amostras cerâmicas, já que a amostra com menor quantidade de sólidos (A-33-Mn-Ti) se mostrou tão densa quanto a amostra de referência contendo 50 %-vol. de sólidos (A-50). A formulação A-50-Mn-Ti apresentou densidade relativa de $95,9 \pm 1,1$ %, a maior obtida nesse estudo. As amostras contendo Nb_2O_5 (A-33-Nb e A-50-Nb) apresentaram menor densificação em comparação com as amostras A-33 e A-50, devido à maior porosidade aparente (Tabela 4.7). A elevada porosidade observada foi consequência da menor densificação das amostras, o que resultou em uma estrutura mais porosa. Essa característica se deve, em parte, às diversas trincas superficiais presentes nas amostras sinterizadas (Figura 4.20). Essas trincas não apenas comprometeram a densificação final, mas também impactaram negativamente o módulo de ruptura desses materiais.

O módulo de ruptura, obtido a partir de testes de resistência a flexão 3-pontos, das peças sinterizadas está apresentada na Figura 4.21. Para as formulações contendo Nb_2O_5 (A-33-Nb e A-50-Nb) não houve diferença significativa entre os valores de resistência mecânica mensurados, apesar das densidades finais terem sido distintas. Provavelmente tal fato se deve a quantidade apreciável de porosidade aparente e de trincas superficiais que impactaram negativamente o valor do módulo de ruptura. Como discutido

anteriormente, a amostra A-33 exibiu trincas superficiais e delaminações que também impactaram em seu desempenho, enquanto ambos os defeitos não foram notados na A-50.



Figura 4.20: Trincas superficiais aparente na amostra A-50-Nb sinterizada em 1600°C/2h.

O uso dos aditivos sinterizantes não trouxe benefício para a resistência mecânica das formulações A-33-Nb e A-33-Mn-Ti (Figura 4.21). Já a amostra A-50-Mn-Ti apresentou maior densidade aparente e menor porosidade aparente, o que contribuiu para a obtenção de um maior módulo de ruptura.

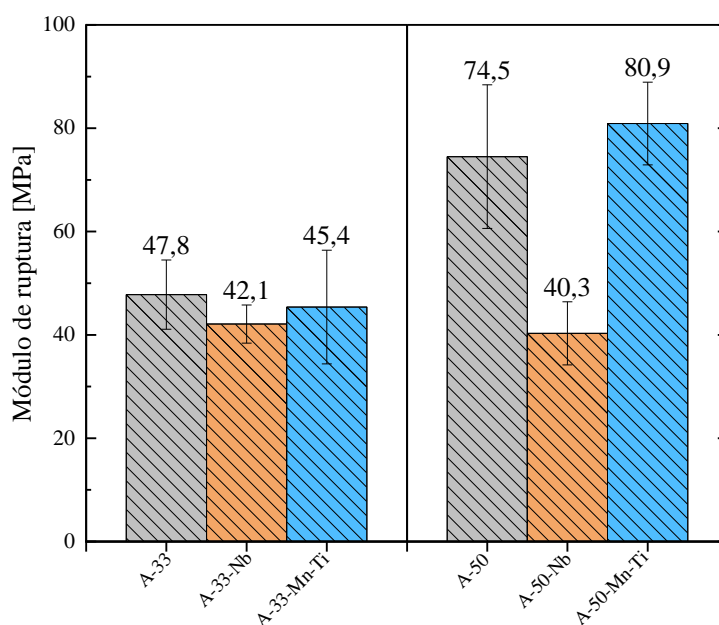


Figura 4.21: Resistência mecânica das amostras sinterizadas a 1600 °C/2h e obtidas a partir das suspensões contendo 33,3 e 50 %-vol. de sólidos e os aditivos sinterizantes (MnO₂, TiO₂ e Nb₂O₅).

A Figura 4.22 apresenta as micrografias obtidas por MEV para as amostras obtidas após a sinterização a 1600 °C. Em geral, a utilização dos aditivos escolhidos levou a formação de fase líquida em alta temperatura, favorecendo a formação de fases secundárias, o crescimento anormal dos grãos da alumina e a obtenção de uma distribuição larga de tamanhos destes grãos. O tamanho médio dos grãos de alumina nas amostras com Nb₂O₅ foram de aproximadamente 27,6 μm e 15,8 μm para as composições A-33-Nb e A-50-Nb, respectivamente. Por outro lado, os grãos de Al₂O₃ presentes nas composições com MnO₂ e TiO₂ possuíam tamanhos equivalentes a A-33-Mn-Ti = 16,8 μm e A-50-Mn-Ti = 15,9 μm.

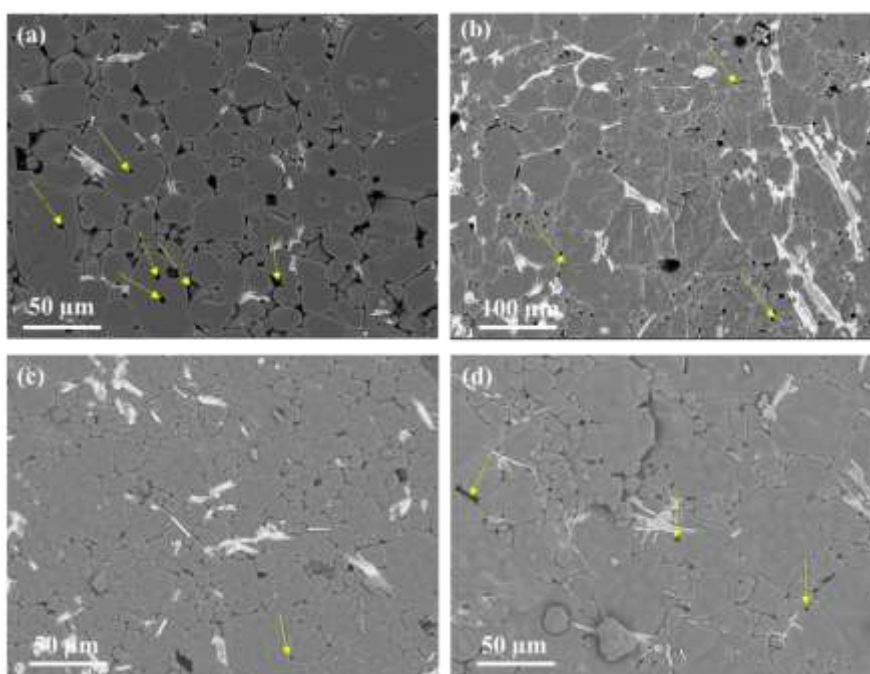


Figura 4.22: Micrografias obtidas no modo de elétrons retroespalhados (BSE) das amostras cerâmicas produzidas com suspensões de alumina contendo os aditivos sinterizantes:(a) A-33-Nb, (b) A-33-Mn-Ti, (c) A-50-Nb e (e) A-50-Mn-Ti. As setas amarelas destacam a presença de poros nas microestruturas.

As setas amarelas na Figura 4.22 destacam a presença de poros associada a cada composição avaliada. As amostras com 33 %-vol. de sólidos continham maior porosidade, sendo que a A-33-Nb ainda exibiu poros intragranulares, os quais não podem ser detectados pelas medidas de porosidade aparente, mas influenciam o comportamento mecânico destes materiais. Como esperado, as composições com maior teor de sólidos, A-50-Nb e A-50-Mn-Ti, continham um menor nível de porosidade em suas estruturas

(Figura 4.22). As micrografias obtidas no modo de elétrons retroespalhados (BSE) indicaram uma distinção entre as fases presentes nas amostras contendo os aditivos sinterizantes. Dessa forma, as regiões de cor mais clara e contida nas imagens da Figura 4.22, correspondem as fases AlNbO_4 e MnTiO_3 formadas nas composições contendo Nb_2O_5 e $\text{MnO}_2\text{-TiO}_2$, respectivamente.

As camadas das amostras empacotadas também foram caracterizadas por MEV no modo BSE e tiveram sua espessura avaliada. As amostras A-33-Nb e A-50-Nb (Figuras 4.23a e 4.23c) exibiram espessuras de camada de 26,3 μm e 121,9 μm , respectivamente. Por outro lado, as composições contendo MnO_2 e TiO_2 tiveram espessuras de camadas de 13,4 μm (A-33-Mn-Ti, Figura 4.23b) e 330,05 μm (A-50-Mn-Ti, Figura 4.23d). Nota-se que as suspensões que continham uma maior quantidade de sólidos contribuíram para a formação de camadas mais interconectadas e com menos trincas. Destaca-se que as amostras contendo MnO_2 e TiO_2 apresentaram camadas praticamente homogêneas e em um corpo completamente sólido. Por sua vez, as amostras com menor quantidades de sólidos exibiram micro descolamento entre as camadas, o que prejudicou a integridade das peças.

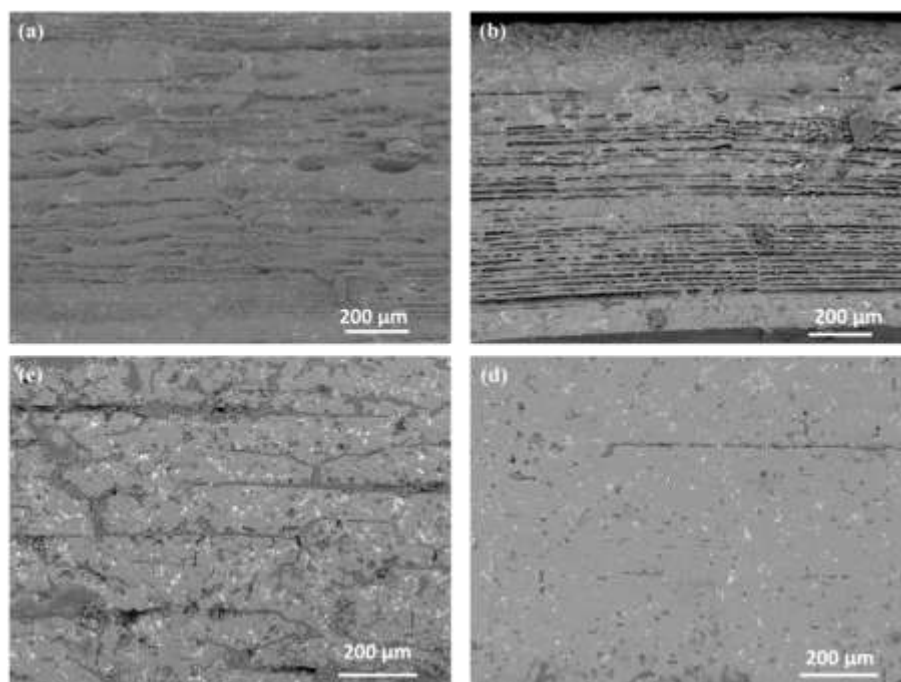


Figura 4.23: Micrografias obtidas no modo de elétrons retroespalhados (BSE) das camadas das amostras cerâmicas produzidas com suspensões contendo os aditivos de sinterização, sendo elas (a) 33,3 %-vol. Nb_2O_5 , (b) 33,3 %-vol. MnO_2 e TiO_2 , (c) 50 %-vol. Nb_2O_5 e (d) 50 %-vol. MnO_2 e TiO_2 .

Para verificar a distribuição dos aditivos na microestrutura das composições foram realizados mapeamentos utilizando a técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). As imagens da amostra contendo o aditivo Nb_2O_5 indicaram que parte da fase líquida foi exsudada para a superfície (Figura 4.24). Adicionalmente, as imagens contidas nas Figuras 4.24 e 4.25 indicaram que a fase líquida se distribuiu ao longo da microestrutura, favorecendo a formação das fases secundárias AlNbO_4 e MnTiO_3 principalmente nas regiões dos contornos de grão da alumina. A fase AlNbO_4 apresentou crescimento de seus cristais na forma de bastões, como evidenciado na Figura 4.24b. Por sua vez, a fase MnTiO_3 apresentou-se bem distribuída ao longo da microestrutura das composições estudadas, a qual também apresentou cristais com formatos alongados (Figura 4.24b).

4.5 Conclusões

Este capítulo abordou o efeito da incorporação de aditivos sinterizantes (Nb_2O_5 , MnO_2 e TiO_2) no processo de fabricação e nas propriedades de peças de alumina produzidas via fotopolimerização em cuba. A seleção de tais materiais teve como intuito favorecer a sinterização via fase líquida dos corpos de prova produzidos, promover uma maior densificação da microestrutura e minimizar defeitos de delaminação proveniente do processamento *layer-by-layer* característico do processo de manufatura aditiva. Com base nos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

- Suspensões formuladas com 33,3 e 50 %-vol. de sólidos e contendo os aditivos sinterizantes foram desenvolvidas e avaliadas quanto ao seu comportamento reológico. Em geral, as suspensões preparadas demonstraram viscosidades menores em comparação com a composição de referência (contendo apenas Al_2O_3), exceto para a A-50-Nb. As partículas maiores dos aditivos utilizados promoveram um melhor escoamento das suspensões, contribuindo para a redução de sua viscosidade final;

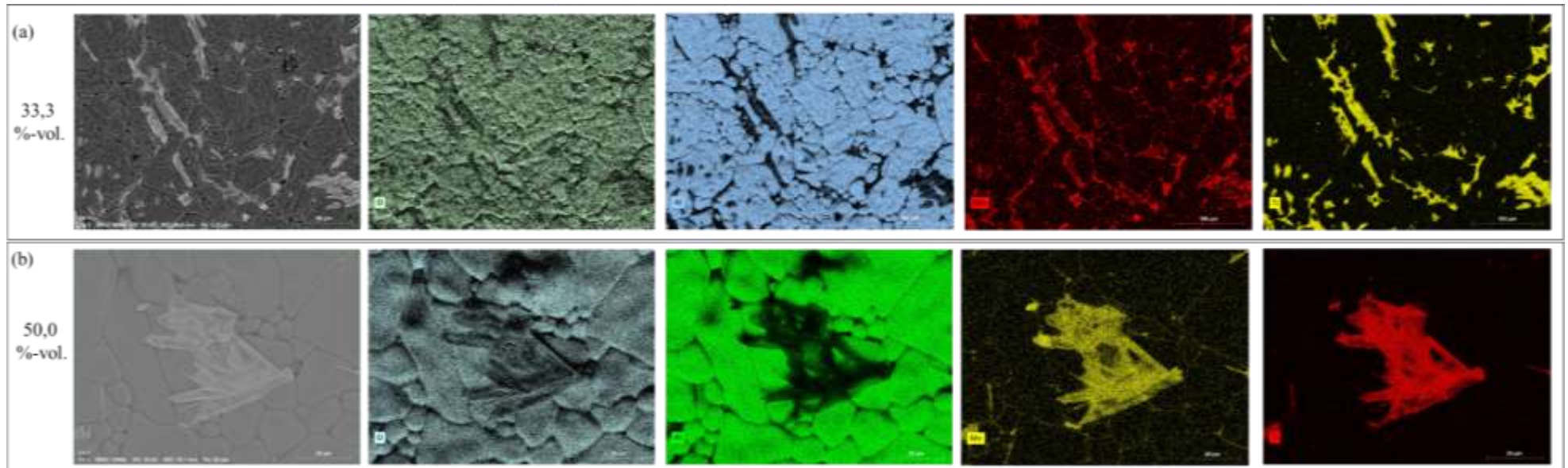


Figura 4.25: Mapeamento dos elementos químicos contidos na microestrutura das amostras cerâmicas produzidas com as suspensões (a) A-33-Mn-Tt e (b) A-50-Mn-Ti e submetidas a sinterização a 1600 °C.

- A profundidade de cura foi consideravelmente afetada pela adição dos aditivos sinterizantes às formulações analisadas e em especial para o sistema contendo MnO_2 e TiO_2 . Os óxidos escolhidos possuem picos de absorção de luz UV próximo ao comprimento de onda emitido pelo equipamento DLP. Dessa forma, parte da luz UV incidida foi absorvida e não participou do processo de fotopolimerização. Nesse caso, altos tempos de exposição foram requeridos para propiciar adequada impressão e conexão entre as camadas que formavam as peças;
- A melhor performance foi obtida com as formulações contendo 50 %-vol. de sólidos. As amostras produzidas foram sinterizadas na presença de uma fase líquida, cuja geração está associada a presença dos agentes sinterizantes utilizados. Após sinterização a $1600\text{ }^\circ\text{C}$, as peças contendo Nb_2O_5 atingiram uma densidade de 87,8 %, enquanto a presença de MnO_2 e TiO_2 levou a um melhor desempenho, com valores de densidade de até 95,2 %. As peças produzidas apresentaram ainda fases secundárias (AlNbO_4 e MnTiO_3), poros intragranulares e crescimento anormal de grãos.
- As análises da microestrutura indicaram que as camadas formadas nas peças preparadas com as composições contendo os aditivos sinterizantes se mostraram mais conectadas e sem a incidência de defeitos. O aumento do teor de sólidos (até 50 %-vol.) resultou em uma maior homogeneidade da microestrutura, dificultando até mesmo distinguir a distribuição das camadas existentes. Os grãos de alumina das amostras contendo Nb_2O_5 ou MnO_2 e TiO_2 apresentaram geometrias típicas da sinterização via fase líquida, ou seja, grãos facetados devido ao rearranjo das partículas e a solubilização e precipitação. A combinação dos aditivos MnO_2 e TiO_2 se mostrou mais efetiva. Porém, em geral, os aditivos selecionados se mostraram eficientes para minimizar o efeito

CAPÍTULO 5 – DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi realizado uma análise dos efeitos da concentração de sólidos, do empacotamento de partículas e dos aditivos de sinterização nas formulações de suspensões fotossensíveis para a obtenção de cerâmicas.

O método de manufatura aditiva empregado, processamento digital de luz com projeção de imagem via LCD, se mostrou eficaz para a obtenção de amostras cerâmicas a partir de suspensões a base de alumina e com variadas concentrações de sólidos (28 a 50 %-vol.). A seleção dos materiais propostos permitiu produzir suspensões com estabilidade e reologia adequadas para o processamento via DLP. Porém, confirmou-se que a elaboração de suspensões com elevada concentração de sólidos é primordial para garantir a obtenção de peças de melhor qualidade. A suspensão contendo 50 %-vol. de alumina se mostrou estável e com uma viscosidade adequada para a confecção de amostras com geometrias complexas, sendo obtidas peças com densidade final de aproximadamente 90,1 % e módulo de ruptura de 74,5 MPa após sinterização a 1600 °C. Atenção especial deve ser dada ao processo de debinding das amostras produzidas por fotopolimerização. Constatou-se que, mesmo com o uso de taxas lentas de aquecimento, a atmosfera oxidante utilizada durante os tratamentos induziu a degradação abrupta da matéria orgânica e liberação de grandes volumes de fases gasosas. Esses gases, ao serem expelidos, contribuíram para o surgimento de defeitos como delaminações e trincas superficiais nos corpos de prova produzidos.

A teoria do empacotamento de partículas, mais precisamente o modelo empacotamento de Alfred, foi aplicado no desenvolvimento de suspensões fotossensíveis para fotopolimerização em cuba. Destaca-se que não foi encontrado na literatura relatos do uso desta metodologia para a preparação de composições para tal aplicação. As formulações tiveram tamanho de partículas variando de 0,18 μm a 44 μm e tais características favoreceram o desenvolvimento de suspensões com menor viscosidade (redução de 77%), quando comparada àquela sem o design de empacotamento. No entanto, um efeito adverso da presença de partículas com tamanhos distintos foi a dificuldade para se obter uma profundidade de cura homogênea ao longo da camada formada durante o processo de impressão. Consequentemente, as amostras produzidas a partir das suspensões com empacotamento otimizado apresentaram trincas e delaminações, resultando em densidade relativa de até 87,6%. Os resultados

comprovaram o potencial do aprimoramento da distribuição de tamanho de partículas para a elaboração de suspensões fotossensíveis com maiores concentrações de sólidos e otimizada reologia, o que pode vir a auxiliar na obtenção de peças cerâmicas via manufatura aditiva com melhores propriedades e desempenho. Porém, novos testes, considerando, por exemplo, a utilização de uma faixa mais estreita de tamanho de partículas, podem ser mais interessantes e facilitar a obtenção de peças mais homogêneas.

Finalmente, os aditivos de sinterização formadores de fase líquida demonstraram ser eficazes na redução de defeitos gerados durante o pós-processamento das peças obtidas via DLP. No contexto do processamento por manufatura aditiva, não foram encontrados estudos na literatura que utilizem MnO_2 e TiO_2 como aditivos de sinterização. Mesmo fora do âmbito da manufatura aditiva, a aplicação desses aditivos e a compreensão de seus efeitos na sinterização ainda foram pouco explorados.

A formulação contendo 50 %-vol. de sólidos e os aditivos MnO_2 e TiO_2 apresentou o melhor resultado, atingindo densidade relativa de 95,2 %, porosidade aparente praticamente nula e módulo de ruptura de 80,9 MPa. Porém, algumas dificuldades atreladas a suspensão foram encontradas durante a fabricação das peças. Por exemplo, a profundidade de cura foi afetada pela coloração da suspensão devido a absorção parcial da radiação pelas partículas dos aditivos.

Portanto, essa tese contribui para o entendimento:

- (i) dos desafios na confecção de suspensões cerâmicas para uso em um equipamento DLP e a influência das etapas de pós-processamento nas características das peças produzidas;
- (ii) do efeito do ajuste do empacotamento de partículas, usando o modelo de Alfred e considerando uma larga faixa de tamanhos, utilizadas na elaboração de suspensões fotossensíveis de alumina para o processamento de peças cerâmicas via fotopolimerização em cuba;
- (iii) da atuação de aditivos sinterizantes (Nb_2O_5 , MnO_2 e TiO_2) no favorecimento da formação de fase líquida e densificação da microestrutura de peças produzidas via manufatura aditiva, levando a minimização de defeitos associados ao processamento por DLP, tais como delaminações entre camadas.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Esta seção apresenta algumas sugestões para a continuidade de pesquisas voltadas a esse tema de pesquisa, as quais podem abordar:

- O uso de resinas a base d'água e a otimização da distribuição de tamanho de partículas de compostos cerâmicos para otimizar a elaboração de suspensões com reologia adequada para uso em equipamentos de fotopolimerização em cuba e permitir a diminuição do valor agregado das cerâmicas obtidas;
- A influência de diferentes atmosferas (oxidante, inerte, redutora) para aplicação na etapa de *debinding* dos corpos de prova produzidos por fotopolimerização em cuba. Tal tema é importante para auxiliar no melhor entendimento da evolução das transformações microestruturais nesta etapa e para se obter um melhor controle da saída dos compostos orgânicos das amostras cerâmicas, minimizando o surgimento de defeitos;
- A viabilidade da remoção dos compostos orgânicos (*debinding*) com o uso de tratamentos térmicos via micro-ondas, a fim de se reduzir o tempo dispendido nesta etapa e verificar as possíveis mudanças microestruturais associadas a este procedimento;
- A combinação de outros aditivos sinterizantes e a otimização da quantidade deles a ser usado em suspensões fotossensíveis, visando o uso destas composições na fabricação de peças cerâmicas em equipamentos comerciais de manufatura aditiva ou aqueles voltados ao processamento específico de cerâmicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kocovic, P., 3D Printing and Its Impact on the Production of Fully Functional Components, IGI Global, Hershey, 2017.
- [2] Allen, A.J. et al., Materials research & measurement needs for ceramics additive manufacturing, *Journal of the American Ceramic Society* 103 (2020) 6055–6069. <https://doi.org/10.1111/jace.17369>.
- [3] Ligon, S.C. et al., Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing, *Chemical Reviews* 117 (2017) 10212–10290. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00074>.
- [4] Ngo, T.D. et al., Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, *Composites Part B: Engineering* 143 (2018) 172–196. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>.
- [5] Zhao, Z. et al., Engineering materials with light: Recent progress in digital light processing based 3D printing, *Journal of Materials Chemistry C* 8 (2020) 13896–13917. <https://doi.org/10.1039/d0tc03548c>.
- [6] Pagac, M. et al., A review of vat photopolymerization technology: Materials, applications, challenges, and future trends of 3d printing, *Polymers* 13 (2021) 1–20. <https://doi.org/10.3390/polym13040598>.
- [7] Zakeri, S. et al., A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography, *Additive Manufacturing* 35 (2020) 101177. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101177>.
- [8] Oezkan, B. et al., A systematic study of vat-polymerization binders with potential use in the ceramic suspension 3D printing, *Additive Manufacturing* 47 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102225>.
- [9] Bae, C.J. et al., Ceramic stereolithography: Additive manufacturing for 3D complex ceramic structures, *Journal of the Korean Ceramic Society* 54 (2017) 470–477. <https://doi.org/10.4191/kcers.2017.54.6.12>.
- [10] Chong, J.S. et al., Rheology of concentrated suspensions, *Journal of Applied Polymer Science* 15 (1971) 2007–2021.

- <https://doi.org/10.1002/app.1971.070150818>.
- [11] Pednekar, S. et al., Bidisperse and polydisperse suspension rheology at large solid fraction, *Journal of Rheology* 62 (2018) 513–526. <https://doi.org/10.1122/1.5011353>.
- [12] Zhou, S. et al., Thermal debinding for stereolithography additive manufacturing of advanced ceramic parts: A comprehensive review, *Materials and Design* 238 (2024) 112632. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2024.112632>.
- [13] Alves, P.L.A. et al., Impact of debinding atmosphere and sintering additives on the fabrication of alumina ceramics via vat photopolymerization, *Ceramics International* (2024). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.12.336>.
- [14] Zhang, L. et al., Effects of debinding condition on microstructure and densification of alumina ceramics shaped with photopolymerization-based additive manufacturing technology, *Ceramics International* (2022) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.288>.
- [15] Chen, S. et al., Effects of particle size distribution and sintering temperature on properties of alumina mold material prepared by stereolithography, *Ceramics International* 48 (2022) 6069–6077. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.145>.
- [16] Qian, C. et al., Effect of sintering aids on mechanical properties and microstructure of alumina ceramic via stereolithography, *Ceramics International* 49 (2023) 17506–17523. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.118>.
- [17] Volpato, N., *Manufatura Aditiva. Tecnologias e aplicações da impressão 3D*, Blucher, São Paulo, 2017.
- [18] Ford, S., Despeisse, M., Additive manufacturing and sustainability: an exploratory study of the advantages and challenges, *J. Clean Prod* 137 (2016) 1573–1587. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.150>.
- [19] Fayed, E.M. et al., Characterization of direct selective laser sintering of alumina, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 94 (2018) 2333–2341. <https://doi.org/10.1007/s00170-017-0981-y>.
- [20] Huang, S. et al., Additive manufacturing of thin alumina ceramic cores using

- binder-jetting, *Additive Manufacturing* 29 (2019) 100802. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100802>.
- [21] Peng, E. et al., Ceramic Robocasting: Recent Achievements, Potential, and Future Developments, *Advanced Materials* 30 (2018) 1–14. <https://doi.org/10.1002/adma.201802404>.
- [22] Mamatha, S. et al., 3D printing of complex shaped alumina parts, *Ceramics International* 44 (2018) 19278–19281. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.153>.
- [23] Camargo, I.L. de et al., A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization, *Ceramics International* 47 (2021) 11906–11921. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.031>.
- [24] Wang, L. et al., Partially stabilized zirconia moulds fabricated by stereolithographic additive manufacturing via digital light processing, *Materials Science and Engineering A* 770 (2020) 138537. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138537>.
- [25] Qi, S. et al., Digital light processing of rare earth oxide doped natural color zirconia denture for customized aesthetic properties, *Open Ceramics* 20 (2024) 100670. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2024.100670>.
- [26] Yu, Y. et al., Rheological behavior and curing deformation of paste containing 85 wt% Al₂O₃ ceramic during SLA-3D printing, *Ceramics International* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.099>.
- [27] Truxova, V. et al., Ceramic 3d printing: Comparison of SLA and DLP technologies, *MM Science Journal* 2020 (2020) 3905–3911. https://doi.org/10.17973/MMSJ.2020_06_2020006.
- [28] Zhang, K. et al., High solid loading, low viscosity photosensitive Al₂O₃ slurry for stereolithography based additive manufacturing, *Ceramics International* 45 (2019) 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.152>.
- [29] Santoliquido, O. et al., 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* 39 (2019) 2140–2148.

- <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.044>.
- [30] Lovo, J.F.P. et al., Vat photopolymerization additive manufacturing resins: Analysis and case study, *Materials Research* 23 (2020) 0–10. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0010>.
- [31] Griffith, M.L., Halloran, J.W., Freeform fabrication of ceramics via stereolithography, *Journal of the American Ceramic Society* 79 (1996) 2601–2608. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb09022.x>.
- [32] Chaudhary, R. et al., Additive manufacturing by digital light processing: a review, *Progress in Additive Manufacturing* (2022). <https://doi.org/10.1007/s40964-022-00336-0>.
- [33] Liu, X. et al., Area-Exposure Additive Manufacturing Techniques and Devices: A Mini-Review, *Additive Manufacturing Frontiers* 3 (2024) 200171. <https://doi.org/10.1016/j.amf.2024.200171>.
- [34] Abbas, S. et al., Flashing Light Curing Strategy for Shape Fidelity Improvement in Photopolymerization-Based Ceramic Additive Manufacturing, (2024). <https://doi.org/10.2139/ssrn.5036380>.
- [35] Vidler, C. et al., Ultra-resolution scalable microprinting, *Microsystems and Nanoengineering* 9 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41378-023-00537-9>.
- [36] Nam, J., Kim, M., Advances in materials and technologies for digital light processing 3D printing, *Nano Convergence* 11 (2024). <https://doi.org/10.1186/s40580-024-00452-3>.
- [37] O'Halloran, S. et al., Two-Photon Polymerization: Fundamentals, Materials, and Chemical Modification Strategies, *Advanced Science* 10 (2023) 1–18. <https://doi.org/10.1002/advs.202204072>.
- [38] Harinarayana, V., Shin, Y.C., Two-photon lithography for three-dimensional fabrication in micro/nanoscale regime: A comprehensive review, *Optics and Laser Technology* 142 (2021) 107180. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107180>.
- [39] Bachmann, J. et al., Cavity vat photopolymerisation for additive manufacturing of polymer-composite 3D objects, *Communications Materials* 2 (2021) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s43246-021-00211-5>.

- [40] Maines, E.M. et al., Sustainable advances in SLA/DLP 3D printing materials and processes, *Green Chemistry* 23 (2021) 6863–6897. <https://doi.org/10.1039/d1gc01489g>.
- [41] Camargo, I.L. de et al., Impressão 3D De Cerâmica Avançada Por Fotopolimerização Em Cuba: Comparação Entre Equipamento Comercial E Protótipo, *Anais Do 5º Simpósio Do Programa de Pós-Graduação Em Engenharia Mecânica Da EESC-USP (SIPGEM)* (2021) 6.
- [42] Rodríguez-Pombo, L. et al., Volumetric 3D printing for rapid production of medicines, *Additive Manufacturing* 52 (2022) 102673. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102673>.
- [43] Shusteff, M. et al., One-step volumetric additive manufacturing of complex polymer structures, *Science Advances* 3 (2017). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aao5496>.
- [44] Loterie, D. et al., High-resolution tomographic volumetric additive manufacturing, *Nature Communications* 11 (2020) 1–6. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14630-4>.
- [45] Bernal, P.N. et al., Volumetric Bioprinting of Complex Living-Tissue Constructs within Seconds, *Advanced Materials* 31 (2019). <https://doi.org/10.1002/adma.201904209>.
- [46] Regehly, M. et al., Xolography for linear volumetric 3D printing, *Nature* 588 (2020) 620–624. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-3029-7>.
- [47] Stüwe, L. et al., Continuous Volumetric 3D Printing: Xolography in Flow, *Advanced Materials* 36 (2024) 1–10. <https://doi.org/10.1002/adma.202306716>.
- [48] König, N.F. et al., Xolography for 3D Printing in Microgravity, *Advanced Materials* 2413391 (2024) 1–10. <https://doi.org/10.1002/adma.202413391>.
- [49] Guo, N., Leu, M.C., Additive manufacturing: technology, applications and research needs, *Front. Mech. Eng.* 8 (2013) 215–243. <https://doi.org/10.1007/s11465-013-0248-8>.
- [50] Alam, F. et al., Microarchitected 3D printed polylactic acid (PLA) nanocomposite scaffolds for biomedical applications, *Journal of the Mechanical Behavior of*

- Biomedical Materials 103 (2020) 103576.
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.103576>.
- [51] Esteves, A.V.M. et al., Additive manufacturing of ceramic alumina/calcium phosphate structures by DLP 3D printing, *Materials Chemistry and Physics* 276 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125417>.
- [52] Chartrain, N.A. et al., A review on fabricating tissue scaffolds using vat photopolymerization, *Acta Biomaterialia* 74 (2018) 90–111.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.05.010>.
- [53] Hong, H. et al., Digital light processing 3D printed silk fibroin hydrogel for cartilage tissue engineering, *Biomaterials* 232 (2020) 119679.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2019.119679>.
- [54] Yuan, J. et al., Vat photopolymerization 3D printing of NiO-YSZ anode for solid oxide fuel cells, *Journal of the European Ceramic Society* 44 (2024) 5068–5079.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.02.020>.
- [55] Andreu, A. et al., 4D printing materials for vat photopolymerization, *Additive Manufacturing* 44 (2021) 102024. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102024>.
- [56] Paral, S.K. et al., A Review of Critical Issues in High-Speed Vat Photopolymerization, *Polymers* 15 (2023).
<https://doi.org/10.3390/polym15122716>.
- [57] Chekkaramkodi, D. et al., Review of vat photopolymerization 3D printing of photonic devices, *Additive Manufacturing* 86 (2024) 104189.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2024.104189>.
- [58] Zhang, F. et al., The recent development of vat photopolymerization: A review, *Additive Manufacturing* 48 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102423>.
- [59] Yee, D.W. et al., Hydrogel-Based Additive Manufacturing of Lithium Cobalt Oxide, *Advanced Materials Technologies* 6 (2021) 1–8.
<https://doi.org/10.1002/admt.202000791>.
- [60] de Camargo, I.L. et al., Additive manufacturing of electrofused mullite slurry by digital light processing, *Journal of the European Ceramic Society* 41 (2021) 7182–7188. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.005>.

- [61] Zeng, Y. et al., Fabrication of alumina ceramics with functional gradient structures by digital light processing 3D printing technology, *Ceramics International* 48 (2022) 10613–10619. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.275>.
- [62] Wang, D. et al., Optimization of UV-curable alumina suspension for digital light processing of ceramic membranes, *Journal of Membrane Science* 643 (2022) 120066. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.120066>.
- [63] Liu, Z. et al., Additive manufacturing of hydroxyapatite bone scaffolds via digital light processing and in vitro compatibility, *Ceramics International* 45 (2019) 11079–11086. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.195>.
- [64] Sun, Y. et al., High-Quality Translucent Alumina Ceramic Through Digital Light Processing Stereolithography Method, *Advanced Engineering Materials* 23 (2021) 1–7. <https://doi.org/10.1002/adem.202001475>.
- [65] Zhao, P. et al., Effect of organic fibers addition on digital light processing for Al₂O₃ porous ceramics, *Ceramics International* 47 (2021) 23144–23152. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.028>.
- [66] OLIVEIRA, I.R. et al., *Dispersão e Empacotamento de Partículas - Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico.*, 2001.
- [67] Birdi, K.S., *Surface and colloid chemistry : principles and applications*, CRC Press, Boca Raton, 2010.
- [68] Polte, J., Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective, *CrystEngComm* 17 (2015) 6809–6830. <https://doi.org/10.1039/C5CE01014D>.
- [69] Piacenza, E. et al., Stability of biogenic metal(loid) nanomaterials related to the colloidal stabilization theory of chemical nanostructures, *Critical Reviews in Biotechnology* 38 (2018) 1137–1156. <https://doi.org/10.1080/07388551.2018.1440525>.
- [70] Hotze, E.M. et al., Nanoparticle Aggregation: Challenges to Understanding Transport and Reactivity in the Environment, *Journal of Environmental Quality* 39 (2010) 1909–1924. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0462>.
- [71] Rahaman, M.N., *Ceramic Processing, Second*, CRC Press, Boca Raton, 2017.

- [72] Sharaf, O.Z. et al., On the colloidal and chemical stability of solar nanofluids: From nanoscale interactions to recent advances, *Physics Reports* 867 (2020) 1–84. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2020.04.005>.
- [73] Dalmaschio, C.J. et al., Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism, *Nanoscale* 2 (2010) 2336–2345. <https://doi.org/10.1039/c0nr00338g>.
- [74] Moore, T.L. et al., Nanoparticle colloidal stability in cell culture media and impact on cellular interactions, *Chemical Society Reviews* 44 (2015) 6287–6305. <https://doi.org/10.1039/c4cs00487f>.
- [75] Leite, E.R., Ribeiro, C., *Crystallization and Growth of Colloidal Nanocrystals*, Springer New York, New York, NY, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1308-0>.
- [76] Bishop, K.J.M. et al., Nanoscale Forces and Their Uses in Self-Assembly, *Small* 5 (2009) 1600–1630. <https://doi.org/10.1002/smll.200900358>.
- [77] Boles, M.A. et al., The surface science of nanocrystals, *Nature Materials* 15 (2016) 141–153. <https://doi.org/10.1038/nmat4526>.
- [78] Heuer-Jungemann, A. et al., The Role of Ligands in the Chemical Synthesis and Applications of Inorganic Nanoparticles, *Chemical Reviews* 119 (2019) 4819–4880. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00733>.
- [79] Ayres, N., Polymer brushes: Applications in biomaterials and nanotechnology, *Polymer Chemistry* 1 (2010) 769–777. <https://doi.org/10.1039/b9py00246d>.
- [80] Shrestha, S. et al., Nanoparticle processing: Understanding and controlling aggregation, *Advances in Colloid and Interface Science* 279 (2020) 102162. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102162>.
- [81] Zhang, J., Zeng, H., Intermolecular and Surface Interactions in Engineering Processes, *Engineering* 7 (2021) 63–83. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.08.017>.
- [82] González García, Á. et al., Polymer-mediated colloidal stability: on the transition between adsorption and depletion, *Advances in Colloid and Interface Science* 275 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102077>.

- [83] Kurihara, K., Vincent, B., The discovery of the depletion force, *Journal of Chemical Physics* 154 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0052306>.
- [84] Agmo Hernández, V., An overview of surface forces and the DLVO theory, *ChemTexts* 9 (2023) 1–16. <https://doi.org/10.1007/s40828-023-00182-9>.
- [85] HORN, R.G., Surface Forces and Their Action in Ceramic Materials, *ChemInform* 21 (1990). <https://doi.org/10.1002/chin.199033318>.
- [86] Jabbari, M. et al., Ceramic tape casting: A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* 212 (2016) 39–61. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.07.011>.
- [87] Richardson, j. F., CHHABRA, R.P., *Non-Newtonian Flow and Applied Rheology, Non-Newtonian Flow and Applied Rheology: Engineering Applications* 2 (1999) 1–523.
- [88] Mewis, J., Wagner, N.J., *Colloidal Suspension Rheology*, Cambridge University Press, United Kingdom, 2012.
- [89] Guazzelli, É., Pouliquen, O., Rheology of dense granular suspensions, *Journal of Fluid Mechanics* 852 (2018) P1. <https://doi.org/10.1017/jfm.2018.548>.
- [90] del-Mazo-Barbara, L., Ginebra, M.P., Rheological characterisation of ceramic inks for 3D direct ink writing: A review, *Journal of the European Ceramic Society* 41 (2021) 18–33. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.031>.
- [91] Mewis, J., Wagner, N.J., Thixotropy, *Advances in Colloid and Interface Science* 147–148 (2009) 214–227. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.005>.
- [92] De Camargo, I.L. et al., 3Y-TZP DLP additive manufacturing: Solvent-free slurry development and characterization, *Materials Research* 24 (2021) 2–9. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0457>.
- [93] Li, Y. et al., Research on the effects of surface modification of ceramic powder on cure performance during digital light processing (DLP), *Ceramics International* 48 (2022) 3652–3658. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.146>.
- [94] Lin, L. et al., Effect of monomers with different functionalities on stability, rheology, and curing behavior of ceramic suspensions, *Materials Chemistry and*

- Physics 275 (2022) 125243. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125243>.
- [95] He, C. et al., Digital light processing of complex-shaped 3D-zircon ($ZrSiO_4$) ceramic components from a photocurable polysiloxane/ ZrO_2 slurry, *Ceramics International* 47 (2021) 32905–32914. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.189>.
- [96] Liu, X. et al., Aluminum borate whisker-based lattices with a hierarchical pore structure obtained via digital light processing, *Ceramics International* 48 (2022) 23024–23032. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.280>.
- [97] Krieger, I.M., Dougherty, T.J., A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres, *Transactions of the Society of Rheology* 3 (1959) 137–152. <https://doi.org/10.1122/1.548848>.
- [98] Shen, Y. et al., Effect of debinding and sintering profile on the optical properties of DLP-3D printed YAG transparent ceramic, *Ceramics International* 48 (2022) 21134–21140. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.323>.
- [99] Shen, M. et al., Effects of exposure time and printing angle on the curing characteristics and flexural strength of ceramic samples fabricated via digital light processing, *Ceramics International* 46 (2020) 24379–24384. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.220>.
- [100] Sun, J. et al., 3D printing of zirconia via digital light processing: optimization of slurry and debinding process, *Journal of the European Ceramic Society* 40 (2020) 5837–5844. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.079>.
- [101] Wu, H. et al., Effect of the particle size and the debinding process on the density of alumina ceramics fabricated by 3D printing based on stereolithography, *Ceramics International* 42 (2016) 17290–17294. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.024>.
- [102] Coppola, B. et al., Digital light processing stereolithography of zirconia ceramics: Slurry elaboration and orientation-reliant mechanical properties, *Journal of the European Ceramic Society* 42 (2022) 2974–2982. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.01.024>.
- [103] Li, H. et al., Influence of debinding holding time on mechanical properties of 3D-

- printed alumina ceramic cores, *Ceramics International* 47 (2021) 4884–4894. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.061>.
- [104] de Camargo, I.L. et al., Digital light processing additive manufacturing of in situ mullite-zirconia composites, *Journal of the European Ceramic Society* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.042>.
- [105] Xu, X. et al., Inter-particle interactions of alumina powders in UV-curable suspensions for DLP stereolithography and its effect on rheology, solid loading, and self-leveling behavior, *Journal of the European Ceramic Society* 41 (2021) 2763–2774. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.12.004>.
- [106] Herschel, W.H., Bulkley, R., Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen, *Kolloid-Zeitschrift* 39 (1926) 291–300. <https://doi.org/10.1007/BF01432034>.
- [107] Kim, J. et al., Effect of dispersants on structural integrity of 3D printed ceramics, *International Journal of Applied Ceramic Technology* 19 (2022) 968–978. <https://doi.org/10.1111/ijac.13965>.
- [108] Xing, Z. et al., Efficient cleaning of ceramic green bodies with complex architectures fabricated by stereolithography-based additive manufacturing via high viscoelastic paste, *Additive Manufacturing* 55 (2022) 102809. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102809>.
- [109] Zhang, K. et al., Photosensitive ZrO₂ suspensions for stereolithography, *Ceramics International* 45 (2019) 12189–12195. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.123>.
- [110] Camargo, I.L. de et al., A review on the ceramic additive manufacturing technologies and availability of equipment and materials, *Cerâmica* 68 (2022) 329–347. <https://doi.org/10.1590/0366-69132022683873331>.
- [111] Xu, X. et al., Relationship between the adhesion properties of UV-curable alumina suspensions and the functionalities and structures of UV-curable acrylate monomers for DLP-based ceramic stereolithography, *Ceramics International* 47 (2021) 32699–32709. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.166>.
- [112] Halloran, J.W., Ceramic Stereolithography: Additive Manufacturing for Ceramics by Photopolymerization, *Annual Review of Materials Research* 46 (2016) 19–40.

- <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-031841>.
- [113] Jin, F. et al., Optimisation and application of high solid loading stereolithography 3D printing ceramic cores slurry, *Ceramics International* 50 (2024) 3574–3583. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.107>.
- [114] Mu, Y. et al., Defect control in digital light processing of high-solid-loading ceramic core, *Ceramics International* 48 (2022) 28739–28744. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.141>.
- [115] Lee, J.H. et al., Cure depth in photopolymerization: Experiments and theory, *Journal of Materials Research* 16 (2001) 3536–3544. <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0485>.
- [116] Liu, X. et al., The preparation of ZrO₂-Al₂O₃ composite ceramic by SLA-3D printing and sintering processing, *Ceramics International* 46 (2020) 937–944. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.054>.
- [117] Zhou, M. et al., Preparation of a defect-free alumina cutting tool via additive manufacturing based on stereolithography – Optimization of the drying and debinding processes, *Ceramics International* 42 (2016) 11598–11602. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.050>.
- [118] Varghese, G. et al., Fabrication and characterisation of ceramics via low-cost DLP 3D printing, *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 57 (2018) 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2017.09.004>.
- [119] Qi, G. et al., Preparation of porous SnO₂-based ceramics with lattice structure by DLP, *Ceramics International* 48 (2022) 14568–14577. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.350>.
- [120] Santoliquido, O. et al., The influence of topology on DLP 3D printing, debinding and sintering of ceramic periodic architectures designed to replace bulky components, *Open Ceramics* 5 (2021) 100059. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100059>.
- [121] Hsiang, H.I. et al., Polycrystalline alumina ceramic fabrication using digital stereolithographic light process, *Ceramics International* 47 (2021) 33815–33826. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.293>.

- [122] Yared, W., Gadow, R., Elimination of delamination cracks in ceramics manufactured using LCD stereolithography, *Open Ceramics* 17 (2024) 100531. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100531>.
- [123] Zhang, K. et al., A review of defects in vat photopolymerization additive-manufactured ceramics: Characterization, control, and challenges, *Journal of the European Ceramic Society* 44 (2024) 1361–1384. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.10.067>.
- [124] Xing, Z. et al., Effect of plasticizer on the fabrication and properties of alumina ceramic by stereolithography-based additive manufacturing, *Ceramics International* 44 (2018) 19939–19944. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.259>.
- [125] Kim, J. et al., Effect of non-reactive diluent on defect-free debinding process of 3D printed ceramics, *Additive Manufacturing* 67 (2023) 103475. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103475>.
- [126] Nie, J. et al., The role of plasticizer in optimizing the rheological behavior of ceramic pastes intended for stereolithography-based additive manufacturing, *Journal of the European Ceramic Society* 41 (2021) 646–654. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.013>.
- [127] Kothari, N.C., The effect of particle size on sintering kinetics in alumina powder, *Journal of Nuclear Materials* 17 (1965) 43–53. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(65\)90146-7](https://doi.org/10.1016/0022-3115(65)90146-7).
- [128] German, R.M., Prediction of packing and sintering density for bimodal powder mixtures, *Advances in Powder Metallurgy* 3 (1992) 1–15. [https://doi.org/10.1016/0026-0657\(93\)92034-3](https://doi.org/10.1016/0026-0657(93)92034-3).
- [129] Greco, A. et al., Stereolithography of ceramic suspensions, *Journal of Materials Science* 36 (2001) 99–105. <https://doi.org/10.1023/A:1004899027360>.
- [130] Roquier, G., A century of granular packing models, *Powder Technology* 441 (2024) 119761. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2024.119761>.
- [131] Feng, M. et al., Effect of bimodal particle size distribution on the performance of SiC slurry for maskless vat photopolymerization, *Journal of the European Ceramic*

- Society 43 (2023) 7296–7305.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.08.030>.
- [132] Qian, C. et al., The effect of particle size distribution on the microstructure and properties of Al₂O₃ ceramics formed by stereolithography, *Ceramics International* 48 (2022) 21641–21650. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.133>.
- [133] Zheng, J. et al., Effect of ternary particles size distribution on rheology of slurry and microstructure of DLP printed ZTA ceramic, *Materials Chemistry and Physics* 269 (2021) 124656. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124656>.
- [134] Hafid, H. et al., Effect of particle morphological parameters on sand grains packing properties and rheology of model mortars, *Cement and Concrete Research* 80 (2016) 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.11.002>.
- [135] Smith, P.A., Haber, R.A., Effect of Particle Packing on the Filtration and Rheology Behavior of Extended Size Distribution Alumina Suspensions, *Journal of the American Ceramic Society* 78 (1995) 1737–1744. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08883.x>.
- [136] Lin, T. et al., Rheology, packing and sintering behavior in dense suspension of multimodal spherical silica, *Ceramics International* 46 (2020) 25097–25105. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.296>.
- [137] Xing, H. et al., Effect of particle size distribution on the preparation of ZTA ceramic paste applying for stereolithography 3D printing, *Powder Technology* 359 (2020) 314–322. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.09.066>.
- [138] Huang, S. et al., Cure behaviour and mechanical properties of Si₃N₄ ceramics with bimodal particle size distribution prepared using digital light processing, *Ceramics International* 49 (2023) 12166–12172. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.12.068>.
- [139] Lin, L. et al., Effect of particle size on rheology, curing kinetics, and corresponding mechanical and thermal properties of aluminum nitride (AlN) ceramic by digital light processing (DLP)-based vat photopolymerization, *Journal of the European Ceramic Society* 44 (2024) 184–192. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.08.048>.

- [140] Zhou, Z. et al., The yield stress of concentrated flocculated suspensions of size distributed particles, *Journal of Rheology* 43 (1999) 651–671. <https://doi.org/10.1122/1.551029>.
- [141] Li, L. et al., Influence of SiO₂ addition on the sintering behavior and kinetics of fine-sized α -Al₂O₃ nanoparticles. *Ceram Int.* 2023;49(13):22187-22196. doi:10.1016/j.ceramint.2023.04.047. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.047>.
- [142] Qian, C. et al., The effect of light scattering in stereolithography ceramic manufacturing, *Journal of the European Ceramic Society* 41 (2021) 7141–7154. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.017>.
- [143] German, R.M. et al., Review: Liquid phase sintering, *Journal of Materials Science* 44 (2009) 1–39. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3008-0>.
- [144] Sutorik, A.C. et al., The Effect of Varied Amounts of LiF Sintering Aid on the Transparency of Alumina Rich Spinel Ceramic with the Composition MgO · 1.5 Al₂O₃, *Journal of the American Ceramic Society* 95 (2012) 1807–1810. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05217.x>.
- [145] Li, H. et al., Enhanced mechanical properties of 3D printed alumina ceramics by using sintering aids, *Ceramics International* 49 (2023) 24960–24971. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.025>.
- [146] Fang, Z.Z., *Sintering of Advanced Materials*, 2010. <https://doi.org/10.1533/9781845699949>.
- [147] Brook, R.J., Sintering: An Overview, *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials* (1991) 438–440. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-034720-2.50121-0>.
- [148] Suk-Joong L. Kang, *Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure*, First, Elsevier, 2005.
- [149] Kingery, W.D. et al., *Introduction to Ceramics*, Second Edi, John Wiley & Sons, Ltd, Cambridge, 1975.
- [150] German, R.M., *Liquid Phase Sintering*, Springer US, Boston, MA, 1985. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3599-1>.

- [151] Yang, Z. et al., Effect of sintering aids on microstructure and properties of textured SiC ceramics prepared in 6 T, *Journal of Asian Ceramic Societies* 9 (2021) 62–72. <https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1848035>.
- [152] Chen, K. et al., Screening sintering aids for (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 98 (2015) 1698–1701. <https://doi.org/10.1111/jace.13583>.
- [153] Kacimi, L. et al., Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity, *Cement and Concrete Research* 39 (2009) 559–565. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.02.004>.
- [154] Wu, J.F. et al., Effect of sintering aids on the densification of andalusite ceramics, *Advanced Materials Research* 842 (2014) 78–82. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.842.78>.
- [155] Viswanathan, V.N., Ghosh, S.N., Mineralizers and Fluxes in Clinkerization, in: *Adv. Cem. Technol.*, Elsevier, 1983: pp. 177–202. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-028670-9.50011-9>.
- [156] ROY, S.K., COBLE, R.L., Solubilities of Magnesia, Titania, and Magnesium Titanate in Aluminum Oxide, *Journal of the American Ceramic Society* 51 (1968) 1–6. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1966.tb13316.x-i1>.
- [157] Miller, L. et al., Solubility limit of MgO in Al₂O₃ at 1600°C, *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006) 350–353. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00674.x>.
- [158] Bale, C.W. et al., FactSage thermochemical software and databases, 2010-2016, *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 54 (2016) 35–53. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.05.002>.
- [159] Yang, S. et al., Effects of MgO doping concentration on densification and microstructure of flash sintered α -Al₂O₃ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 44 (2024) 4210–4215. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.01.030>.
- [160] Zuo, F. et al., Comparison of the Microwave and Conventional Sintering of Alumina: Effect of MgO Doping and Particle Size,

- Journal of the American Ceramic Society 96 (2013) 1732–1737.
<https://doi.org/10.1111/jace.12320>.
- [161] BERRY, K.A., HARMER, M.P., Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al₂O₃, Journal of the American Ceramic Society 69 (1986) 143–149. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb04719.x>.
- [162] Lahiri, S. et al., Rationalizing the role of magnesia and titania on sintering of α -alumina, Ceramics International 42 (2016) 15405–15413. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.189>.
- [163] Hsu, Y.F., Influence of Nb₂O₅ additive on the densification and microstructural evolution of fine alumina powders, Materials Science and Engineering: A 399 (2005) 232–237. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.03.101>.
- [164] Suryanarayana, K. V. et al., Effects of niobia and vanadia additions on the mechanical properties of alumina, Ceramics International 20 (1994) 419–424. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(94\)90029-9](https://doi.org/10.1016/0272-8842(94)90029-9).
- [165] Serrazina, R. et al., Mechanism of densification in low-temperature FLASH sintered lead free potassium sodium niobate (KNN) piezoelectrics, Journal of Materials Chemistry C 7 (2019) 14334–14341. <https://doi.org/10.1039/c9tc03117k>.
- [166] Hsu, Y.F. et al., Effect of niobium doping on the densification and grain growth in alumina, Ceramics International 34 (2008) 1183–1187. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.02.010>.
- [167] Daniel Barros, M. et al., Dopant diffusion at the interface of TiO₂-MnO-doped alumina/alumina layers in sintered laminates, International Journal of Ceramic Engineering and Science 3 (2021) 105–112. <https://doi.org/10.1002/ces2.10090>.
- [168] Moreira, M.C., Segadães, A.M., Phase Equilibrium Relationships in the System Al₂O₃-TiO₂-MnO, Relevant to the Low-Temperature Sintering of Alumina, Journal of the European Ceramic Society 16 (1996) 1089–1098. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(96\)00024-6](https://doi.org/10.1016/0955-2219(96)00024-6).
- [169] Zeng, Y. et al., Effect of different sintering additives type on Vat photopolymerization 3D printing of Al₂O₃ ceramics, Journal of Manufacturing

- Processes 83 (2022) 414–426. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.09.022>.
- [170] Wang, R. et al., Effect of TiO₂ Addition on Properties of Al₂O₃ Ceramics Prepared by Digital Light Printing (DLP), China's Refractories 32 (2023) 35–39. <https://doi.org/10.19691/j.cnki.1004-4493.2023.01.007>.
- [171] Zheng, J. et al., Solid-state reaction studies in Al₂O₃-TiO₂ system by diffusion couple method, ISIJ International 57 (2017) 1762–1766. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-042>.
- [172] Moreira, M.C. et al., Relações de compatibilidade no sistema Al₂O₃-TiO₂-MnO e a sua relevância na sinterização da alumina a baixas temperaturas, Cerâmica 34 (1988).
- [173] Ding, G. et al., Stereolithography-based additive manufacturing of gray-colored SiC ceramic green body, Journal of the American Ceramic Society 102 (2019) 7198–7209. <https://doi.org/10.1111/jace.16648>.
- [174] Martinez, A.C. et al., Additive manufacturing of LiCoO₂ electrodes via vat photopolymerization for lithium ion batteries, Energy Advances 3 (2024) 1009–1018. <https://doi.org/10.1039/d4ya00011k>.
- [175] Motevalli, K. et al., Synthesis of Ag–AgO/Al₂O₃ nanocomposite via a facile two-step method for photodegradation of methylene blue, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 28 (2017) 13024–13031. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7134-9>.
- [176] Mohite, N. et al., Facile synthesis of hollow urchin-like Nb₂O₅ nanostructures and their performance in dye-sensitized solar cells, Journal of Solid State Electrochemistry 24 (2020) 273–281. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04481-5>.
- [177] Li, S. et al., Skin bioinspired anti-ultraviolet melanin/TiO₂ nanoparticles without penetration for efficient broad-spectrum sunscreen, Colloid and Polymer Science 299 (2021) 1797–1805. <https://doi.org/10.1007/s00396-021-04905-7>.
- [178] Huang, K. et al., Enhanced visible-light photocatalytic performance of nanosized anatase TiO₂ doped with CdS quantum dots for cancer-cell treatment, Journal of Nanomaterials 2012 (2012). <https://doi.org/10.1155/2012/720491>.

- [179] Badr, M.H., Abouhaswa, A.S., Effect of MnO₂ doping on the structure and optical properties of rutile TiO₂-based photoanodes, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29 (2018) 11566–11574. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9253-3>.
- [180] Roy, H.S. et al., Poly(vinyl alcohol)–MnO₂ nanocomposite films as UV-shielding materials, *Polymer Bulletin* 75 (2018) 5629–5643. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2355-5>.
- [181] Ma, Z. et al., A dual (colorimetric and fluorometric) detection scheme for glutathione and silver (I) based on the oxidase mimicking activity of MnO₂ nanosheets, *Microchimica Acta* 186 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3613-4>.
- [182] Soldatova, A. V. et al., Biogenic and Synthetic MnO₂ Nanoparticles: Size and Growth Probed with Absorption and Raman Spectroscopies and Dynamic Light Scattering, *Environmental Science and Technology* 53 (2019) 4185–4197. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05806>.
- [183] Li, Y. et al., Cure behavior of colorful ZrO₂ suspensions during Digital light processing (DLP) based stereolithography process, *Journal of the European Ceramic Society* 39 (2019) 4921–4927. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.035>.
- [184] Liu, Y. et al., Effects of particle size and color on photocuring performance of Si₃N₄ ceramic slurry by stereolithography, *Journal of the European Ceramic Society* 41 (2021) 2386–2394. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.11.032>.
- [185] Wu, X. et al., Influence of Al₂O₃ platelets addition on ceramic slurry and local flow induced platelets alignment in ceramic mask stereolithography process, *Ceramics International* 48 (2022) 13134–13143. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.190>.
- [186] Cramer, C.L. et al., Accuracy of stereolithography printed alumina with digital light processing, *Open Ceramics* 8 (2021) 100194. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100194>.

- [187] Li, H. et al., The influence of sintering procedure and porosity on the properties of 3D printed alumina ceramic cores, *Ceramics International* 47 (2021) 27668–27676. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.191>.
- [188] Shah, D.M. et al., Highly filled resins for DLP-based printing of low density, high modulus materials, *Additive Manufacturing* 37 (2021) 101736. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101736>.
- [189] Kim, I. et al., Influence of dispersant concentration toward enhancing printing precision and surface quality of vat photopolymerization 3D printed ceramics, *Additive Manufacturing* 52 (2022) 102659. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102659>.
- [190] Qian, C. et al., Volume shrinkage and conversion rate of Al₂O₃ ceramic stereolithography suspension polymerised by ultraviolet light, *Materials Chemistry and Physics* 267 (2021) 124661. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124661>.
- [191] Wu, Z. et al., Research into the mechanical properties, sintering mechanism and microstructure evolution of Al₂O₃-ZrO₂ composites fabricated by a stereolithography-based 3D printing method, *Materials Chemistry and Physics* 207 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.12.021>.
- [192] Chen, F. et al., Preparation and characterization of ZrO₂-Al₂O₃ bioceramics by stereolithography technology for dental restorations, *Additive Manufacturing* 44 (2021) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102055>.
- [193] Chen, F. et al., Preparation and biological evaluation of ZrO₂ all-ceramic teeth by DLP technology, *Ceramics International* 46 (2020) 11268–11274. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.152>.
- [194] Jiang, C.P. et al., Development of 3d slurry printing technology with submersion-light apparatus in dental application, *Materials* 14 (2021) 1–14. <https://doi.org/10.3390/ma14247873>.
- [195] Liu, C.L. et al., Preparation and properties of 0.79ZnAl₂O₄-0.21TiO₂ microwave dielectric ceramics via digital light processing, *Journal of Alloys and Compounds* 911 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165095>.

- [196] Kim, J. et al., Effect of non-reactive diluent on defect-free debinding process of 3D printed ceramics, *Additive Manufacturing* 67 (2023) 103475. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103475>.
- [197] Hu, B. et al., Enhanced mechanical and sintering properties of MgO-TiO₂ ceramic composite via digital light processing, *Journal of the European Ceramic Society* 42 (2022) 1694–1702. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.016>.
- [198] Chen, X. et al., Effect of the particle size on the performance of BaTiO₃ piezoelectric ceramics produced by additive manufacturing, *Ceramics International* 48 (2022) 1285–1292. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.213>.
- [199] Liu, W. et al., Synergy of solid loading and printability of ceramic paste for optimized properties of alumina via stereolithography-based 3D printing, *Journal of Materials Research and Technology* 9 (2020) 11476–11483. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.08.038>.
- [200] Ozkan, B. et al., 3D printing ceramic cores for investment casting of turbine blades, using LCD screen printers: The mixture design and characterisation, *Journal of the European Ceramic Society* 42 (2022) 658–671. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.10.043>.
- [201] Fu, X. et al., Effect of printing strategies on forming accuracy and mechanical properties of ZrO₂ parts fabricated by SLA technology, *Ceramics International* 45 (2019) 17630–17637. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.328>.
- [202] Chen, Y. et al., Effect of sintering temperature on the microstructures and mechanical properties of ZrO₂ ceramics fabricated by additive manufacturing, *Ceramics International* 50 (2024) 11392–11399. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.039>.
- [203] Zhang, K. et al., Effects of fine grains and sintering additives on stereolithography additive manufactured Al₂O₃ ceramic, *Ceramics International* 47 (2021) 2303–2310. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.071>.
- [204] Xing, H. et al., Preparation and characterization of UV curable Al₂O₃ suspensions applying for stereolithography 3D printing ceramic microcomponent, *Powder*

- Technology 338 (2018) 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.07.023>.
- [205] Chen, H. et al., Fabrication of porous aluminum ceramics beyond device resolution via stereolithography 3D printing, *Ceramics International* 49 (2023) 18463–18469. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.218>.
- [206] Zhang, K. et al., Roles of solid loading in stereolithography additive manufacturing of ZrO₂ ceramic, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 99 (2021) 105604. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105604>.
- [207] Liu, F. et al., Influence of layer thickness on microstructure and dielectric properties of Mg₂TiO₄ microwave ceramics fabricated by vat photopolymerization, *Additive Manufacturing* 63 (2023) 103413. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103413>.
- [208] Canillas, M. et al., Microwave-assisted debinding of Al₂O₃ parts printed by stereolithography, *Ceramics International* 49 (2023) 18343–18352. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.206>.
- [209] Yang, H. et al., Effects of powder morphology on stereolithography additive manufactured Al₂O₃ ceramic, *Journal of Materials Research and Technology* 29 (2024) 504–510. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.01.075>.
- [210] Rosado, E. et al., Manufacture of zircon bulk parts and scaffolds by digital light processing, *Open Ceramics* 17 (2024) 100536. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100536>.
- [211] Ozkan, B. et al., Binder stabilization and rheology optimization for vat-photopolymerization 3D printing of silica-based ceramic mixtures, *Journal of the European Ceramic Society* 43 (2023) 1649–1662. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.11.032>.
- [212] Sun, J. et al., A comprehensive study of dense zirconia components fabricated by additive manufacturing, *Additive Manufacturing* 43 (2021) 101994. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.101994>.
- [213] Liu, C.L. et al., Fabrication and properties of BaTiO₃ ceramics via digital light processing for piezoelectric energy harvesters, *Additive Manufacturing* 56 (2022) 102940. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102940>.

- [214] He, C. et al., Digital light processing fabrication of mullite component derived from preceramic precursor using photosensitive hydroxysiloxane as the matrix and alumina nanoparticles as the filler, *Journal of the European Ceramic Society* 41 (2021) 5570–5577. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.051>.
- [215] Zhang, L. et al., 3D printing of hollow lattice structures of ZrO₂(3Y)/Al₂O₃ ceramics by vat photopolymerization: Process optimization, microstructure evolution and mechanical properties, *Journal of Manufacturing Processes* 83 (2022) 756–767. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.09.047>.
- [216] Liu, K. et al., Influence of particle size on 3D-printed piezoelectric ceramics via digital light processing with furnace sintering, *International Journal of Applied Ceramic Technology* 19 (2022) 2461–2471. <https://doi.org/10.1111/ijac.14074>.
- [217] Rosado, E., Moreno, R., Mullite-silica scaffolds obtained by stereolithography and reaction sintering, *Open Ceramics* 14 (2023) 100361. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100361>.
- [218] Liu, M. et al., Effects of dispersant concentration on the properties of hydroxyapatite slurry and scaffold fabricated by digital light processing, *Journal of Manufacturing Processes* 109 (2024) 460–470. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.12.040>.
- [219] Li, K., Zhao, Z., The effect of the surfactants on the formulation of UV-curable SLA alumina suspension, *Ceramics International* 43 (2017) 4761–4767. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.143>.
- [220] Wu, H. et al., Fabrication of dense zirconia-toughened alumina ceramics through a stereolithography-based additive manufacturing, *Ceramics International* 43 (2017) 968–972. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.027>.
- [221] Gold, V., ed., *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, 2019. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

**APÊNDICE A – TABELA DE ESTUDOS DE MANUFATURA ADITIVA
BASEADA EM FOTOPOLIMERIZAÇÃO EM CUBA**

A Tabela A.1 reúne uma coletânea de trabalhos que ajudaram no decorrer desse trabalho.

Tabela A.1: Coletânea de estudos que abordaram o tema “fotopolimerização em cuba”.

Ref	Resina	Fotoiniciador	Dispersante	Material e d_{50} [μm]	ϕ	D_R [%]	R.M. [MPa]	Debinding
[117]	Acrilamida, MBAM, água	Irgacure 1173	PVP K15	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,2$	30 %-vol.	96,2 (secagem normal) 99,3 (secagem com PEG)	-	i) ar ii) vácuo iii) vácuo + ar
[28]	Comercial	-	KOS110, KOS163, Solsperse 20000	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,34$	30, 40, 50, 60, 65 %-vol.	-	-	-
[101]	Acrilamida, glicerina, MBAM, água	<i>2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-acetone</i>	PVP K15	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 9$ e $0,50$ (1:1)	65 %-p.	Debinding ar: Micro = 65,2 (1750°C/4h) Mistura = 83,2 (1750°C/4h) Nano = 82,2 (1600°C/4h) Debinding vácuo: Micro = 65,7 (1750°C/4h) Mistura = 91,2 (1750°C/4h) Nano = 89,2 (1600°C/4h)	-	i) ar ii) vácuo
[185]	HDDA, OPPEA, ACMO, POE	TPO	-	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,2$ <i>Platelets</i> com diâmetros de 3-11	45, 50, 55 %-vol.	-	-	i) ar
				$\text{SiO}_2 = 0,3$	$\text{SiO}_2 = 1,5$ %-p.			
				CaO	CaO = 1,5 %-p.			
[62]	Comercial	-	Comercial		30 %-p.	-	-	i) ar

				$\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,4 \text{ e } 0,27$ (6:4, 7:3, 8:2, 9:1 e 10:0)			1400 °C (7:3) = 35	
[129]	Acrilato, silicone acrilato	Irgacure 183	-	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,80$	45, 50 e 55 %-vol.	1550°C 45 %-vol. = n.d. 50 %-vol. = 83,2 55 %-vol. = 97,8	1550°C 45 %-vol. = 76,4 50 %-vol. = 143 55 %-vol. = 170	i) ar
[15]	HDDA, PEGDA	Irgacure 184	BYK9076, BYK410	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,81 \text{ e } 1,14$ (10:0, 9:1, 8:2 e 7:3)	55 %-vol.	-	1350°C/2h 10:0 = 22,5 9:1 = 27,5 8:2 = 35 7:3 = 40 1450°C/2h 10:0 = 37,5 9:1 = 47,5 8:2 = 50 7:3 = 65 1550°C/2h 10:0 = 51,94 9:1 = 78,15 8:2 = 85 7:3 = 96,52	i) argônio ii) ar
[186]	Comercial	TPO	-	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,65$	-	> 97	-	i) ar
[187]	Comercial	-	-	Al_2O_3 bimodal 1,0 e 4,0 Agente formador de poro (20 µm)	60 %-vol.	-	-	i) ar
[61]	ETPTA, HDDA	<i>Camphor quinone</i>	-	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,42$	-	-	-	i) ar
[26]	Di-TMPTA, HDDA	Irgacure 651		$\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 - 3$		~ 96,7	-	i) ar

			Uniqperse- 9450/9510/9012/9370		75, 80, 85, 90 %-p (melhor 85 %-p = 62 %- vol.)			
[100]	HDDA, PEGDA	TPO	BYK	3Y TZ = 0,2	83 %-p	99	-	i) ar ii) argônio
[92]	HDDA, PEGDA	PPO	BYK111, BYKW- 969, BYK2001, BYK2155, BYK2158, Triton X- 100	3Y TZ	15, 30, 35, 40 %-vol.	40 %-vol. = 95	-	i) ar
[51]	Comercial	-	BYK194	Al ₂ O ₃ = 10 e 3,4 HA = 10,6 (0, 5, 10 e 15 %-p.)	55 %-p	-	-	i) ar
[14]	Di-TMPTA, HDDA	TPO	-	Al ₂ O ₃ = 0,6	52 %-vol.	Ar = 92,5 Argônio = 97,2 Vácuo = 97,9 Ar + 5% H ₂ = 97,7	-	i) ar ii) argônio iii) vácuo iv) ar + 5 % H ₂
[188]	EPT, BACA	TPO + TBT	BYK w980, BYK2155, BYK2013, BYK111, BYK187	Esferas ocas de vidro	50 %-vol.	-	-	-
[60]	PEGDA 250	PPO	BYK111	Mulita = 0,6	40, 45, 50 %- vol.	40 vol% 1650°C = 92,8 50 vol% 1650°C = 97,7	40 %-vol. 1650°C = 65 50 %-vol. 1650°C = 95,3	i) ar
[189]	PEGDA	PPO	BYK142	PZT = 0,452	80 %-p	-	-	-
[190]	HDDA, PPTTA, resina comercial	TPO	-	Al ₂ O ₃	56 %-vol.	-	-	-

[191]	AM, MBAM, glicerol, água	1173	PVP K15	Al ₂ O ₃ = 0,2 ZrO ₂ = 0,2 (4:1)	60 %-p.	1500°C/1h = 92,5 1550°C/1h = 97,5 1600°C/1h = > 99 1650°C/1h = > 99	-	i) vácuo até 600°C + ar até 1000°C
[192]	HDDA	TPO	Solsperse 41000	3YTZ (80 %-p) + Al ₂ O ₃ (20 %-p)	45 %-vol.	1450°C/3h = 84,5 1500°C/3h = 92 1550°C/3h = 98,2 1600°C/3h = 99,09	-	i) ar
[93]	PPTTA, HDDA, U600 (<i>di-functional aliphatic urethane acrylate</i>), 1-Octanol	-	-	AlN = 0,6 Si ₃ N ₄ = 0,7	35%-vol.	-	-	i) ar
[193]	HDDA	TPO	Solsperse 41000	3YTZ	34, 38, 42 %-vol.	1500°C/3h = 98,02	-	i) ar
[24]	Monômeros acrilatos comerciais	Irgacure 819	Amina quaternária	PSZ = 0,82	53 %-vol.	1480°C/5h = 98,8	1480°C/5h = 803,7	i) ar
[99]	Comercial	-	-	3YTZ	50 %-vol.	1550°C/2h = 99	-	i) ar
[124]	PPTTA, HDDA	Irgacure 184 (1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone)	BYK Alkylamine	Al ₂ O ₃ = 0,43	48 %-vol.	PEG 22 %-p. = 98,49 PEG 24 %-p. = 98,51 PEG 26 %-p. = 98,29 PEG 28 %-p. = 99,01	PEG 22 %-p. = 486 PEG 24 %-p. = 465 PEG 26 %-p. = 447	i) ar

							PEG 28 %-p. = 475	
[102]	Comercial ADMATEC	-	BYK103	3YTZ = 0,5	40,5 e 43,6 %-vol.	40.5 vol% = 99,2 43.6 vol% = 99,3	1550°C/1h 40.5 vol% = 706 43.6 vol% = 751	i) ar
[194]	HDDA	TPO	-	3YTZ = 0,5	50, 60 ,70 %-p	70 %-p = 91,8	70 %-p = 641,04	i) ar
[94]	HDDA, TMPTA, PPTTA	Irgacure 819	KOS110	AlN = 1.2 Al ₂ O ₃ = 0.2 ZrO ₂ = 1 Si ₃ N ₄ = 0.7	AlN = 45 %-vol. Al ₂ O ₃ = 45 %-vol. ZrO ₂ = 40 %-vol. Si ₃ N ₄ = 45 %-vol.	1850°C/4h - AlN = 99,9 1650°C/2h - Al ₂ O ₃ = 972 1600°C/2h - ZrO ₂ = 95,7 1800°C/2h - Si ₃ N ₄ = 97,5	-	i) ar
[133]	<i>Epoxy-acrilic</i> , HDDA, Di-TMPTA	TPO	KH560	Al ₂ O ₃ = 2, 0,2 e 0,05 ZrO ₂ = 0,05	10, 20, 30, 40 e 50 %-vol. (escolhida a de 50 %-vol.)	a0 (grossa) = 93 a3 (grossa/média 75/25) = 96 b2 (grossa/média/fina 67,5/22,5/10) = 99	1550°C/90min a0 = 8,25 a3 = 8,25 b2 = 8,5	i) ar
[95]	Ácido acrílico, resina epóxi de silicone, trietilamina, <i>p-methoxifeno</i> , <i>epoxy-acrilic siloxane</i>	TPOL	-	ZrO ₂ = 0,05 e 2	13,33, 20, 26,67, 33,33 %-p	-	-	i) ar
[104]	PEGDA 250	PPO	BYK111	Al ₂ O ₃ = 0,8 Zr ₂ SiO ₄	40 %-vol.	1600°C/2h = 87,7	1600°C/2h = 84	
[98]	Comercial	TPO	-	Al ₂ O ₃ e Y ₂ O ₃ = 1,0 (5:3) TEOS (2 %-p.)	58 %-vol.	-	-	i) ar rápido e lento ii) 65N ₂ /5H ₂

[65]	HDDA, PPTTA	TPO	-	Al ₂ O ₃ + fibra (5 %-vol.)	47 %-vol.	-	-	i) ar
[96]	Comercial (ETPTA)	Irgacure 184	KOS190	B ₂ O ₃ = 75 Al ₂ O ₃ = 1,0 4:9, 6:9, 8:9	-	Em 1200°C/2h 4:9 = 78,68 6:9 = 72,5 8:9 = 51,04	-	i) ar
[118]	PEGDA	PPO	-	Al ₂ O ₃ 3YSZ e 8YSZ	25, 35, 50, 55, 60, 75%-p	1500°C/6h - Al ₂ O ₃ 25 %-p = 37 35 %-p = 57 50 %-p = 64 55 %-p = 70 60 %-p = 75 75 %-p = 75 1500°C/6h - 3YSZ 25 %-p = 33 35 %-p = 45 50 %-p = 60 55 %-p = 68 60 %-p = 71 75 %-p = 71	-	i) ar para Al ₂ O ₃ e 3YSZ ii) 5% H ₂ /Ar para 8YSZ
[119]	PEGDA, <i>methacrylate</i>	<i>Camphor quinone</i>	Op-10	SnO ₂ = 2 e 200 nm (1:1) ZnO (aditivo sinterização)	51, 57, 65 %-p	57 %-p - 1300°C/2h 0%-p ZnO = 50 0,5%-p ZnO = 80 1%-p ZnO = 85 3,5%-p ZnO = 86 5%-p ZnO = 87 7%-p ZnO = 90	-	i) ar

						9%-p ZnO = 92,5 11%-p ZnO = 90 13%-p ZnO = 88		
[195]	HDDA	TPO	Solsperse 41000	$0,79\text{ZnAl}_2\text{O}_4-0,21\text{TiO}_2 = 2,26$	-	1400°C/2h = 90,5 1450°C/2h = 94,5 1500°C/2h = 95,29 1550°C/2h = 92,60	-	i) argônio + ar
[139]	HDDA, <i>ethoxylated pentaerythritol tetraacrylate</i>	TPO	S18	AlN = 250 nm, 1,2 e 5,0 Y ₂ O ₃ = 283 nm (5 %-p)	43 %-vol.	1750°C/2h: 250 nm = 70 1.2 μm = 72 5 μm = 52 1775°C/2h: 250 nm = 80 1.2 μm = 85 5 μm = 58 1800°C/2h: 250 nm = 98 1.2 μm = 98 5 μm = 65 1850°C/2h: 250 nm = 99 1.2 μm = 99 5 μm = 75.8	1850°C/5h: 250 nm: 332 1,2 μm: 306,3	i) ar
[196]	HDDA, TMPTA	Irgacure 819	BYK-111	Al ₂ O ₃ = 0,18 Zr ₂ O ₃ = 0,30 TiO ₂ = 0,30	50 %-vol.	30 5-p PPG + Al ₂ O ₃ 1650°C = 99,2	-	i) N ₂
[132]	HDDA, PPTTA	TPO	-	Al ₂ O ₃ grossa = 30, 20, 10, 5, 3 e 2 Al ₂ O ₃ fina = 0,8, 0,5 e 0.3 (6:4) %-p.	56 %-vol.	Em 1650°C para menores tamanhos de partículas: > 90	Em 1650°C para menores tamanhos de partículas ~240	

[105]	HDDA	TPO	BYK-111, PM1590, OA	Al ₂ O ₃ = 0,4	15, 25, 35, 40, 45, 50 e 55 %-vol.	55 %-vol. = 98,6	-	i) ar
[131]	CPM14, CPM18, CPM25 e CPM31	CP105, CP106 e CP119	CPD07	SiC = 10,5 e 1	55 %-vol.	100:0 = 60,1 90:10 = 64 80:20 = 67,2 70:30 = 69,6 60:40 = 70,4 50:50 = 72	100:0 = 42 90:10 = 65 80:20 = 75 70:30 = 100 60:40 = 134,78 50:50 = 132	i) N ₂
[197]	<i>n</i> -Lauryl acrylate (DPGDA), aliphatic urethane acrylate (PUA), Tricyclodecanediol diacrylate	-	Fotoiniciador BASF	TiO ₂ = 1 MgO = 1 (0, 5, 10 e 15 %-p.)	25 %-vol.	0 %-p. MgO 750°C/40 min = 80 950°C/40 min = 82 1150°C/ 40min = 56 5 %-peso MgO 1150°C/ 40min = 80 1350°C/ 40min = 85 10 %-peso MgO 1150°C/ 40min = 76 15 %-peso MgO 1150°C/ 40min = 76	0 %-p. MgO 750°C/40 min = 11 950°C/40 min = 18 1150°C/ 40min = 24 1350°C/40min = 38 5 %-p. MgO 750°C/40 min = 65 950°C/40 min = 70 1150°C/ 40min = 71,9 1350°C/40min = 62 10 %-p. MgO 750°C/40 min = 59 950°C/40 min =	i) ar

							63 1150°C/ 40min = 55 1350°C/40min = 43 15 %-peso MgO 750°C/40 min = 51 950°C/40 min = 60 1150°C/ 40min = 57 1350°C/40min = 45	
[198]	PEGDA, HDDA	TPO	BYK	BaTiO ₃ = 200, 500 e 600 nm	40 %-vol.	1300°C/3h - 200nm = 98,06 1320°C/3h - 500nm = 96,89 1330°C/3h - 500nm = 95,89	-	i) N ₂
[54]	TMPTA, PEGDA, HDDA	TPO	BYK	NiO e 8YSZ (55/45)	20 %-vol.	-	-	i) N ₂ + ar
[199]	HDDA, <i>ethoxylated pentaerythritol tetraacrylate</i>	Irgacure 184	alkylamine	Al ₂ O ₃ = 0,549	48, 50, 52 e 55 %-vol.	1580°C/2h 48 %-vol.= 98,3 50 %-vol.= 98,7 52 %-vol.= 99 55 %-vol.= 99,1	1580°C/2h 48 %-vol.= 369 50 %-vol.= 409 52 %-vol.= 443 55 %-vol.= 412,5	i) ar
[200]	HDDA, Photocentric 27, NVP, Photocentric 34	Photocentric Initiator 246 + photocentric Activator 7211	AMCOE Disper 110	SiO ₂ = 3,1 ZrSiO ₄ = 2,37 Al ₂ O ₃ = 3,61	SiO ₂ = 60 %-vol. ZrSiO ₄ = 55 %-	-	-	-

					vol. Al ₂ O ₃ = 45 %- vol.			
[201]	Comercial	-	-	ZrO ₂	-	1450°C/2h 160 mw = 97,05 260 mw = 97,55 360 mw = 97,6 460 mw = 97,85	1450°C/2h 160 mw = 1044 260 mw = 1070 360 mw = 1060 460 mw = 1025	i) N ₂
[202]	HDDA, TMPTA	TPO	KOS110	3YSZ = 0,2	40 %-vol.	1400°C/2h = 96,2 1440°C/2h = 96,7 1480°C/2h = 99,5 1520°C/2h = 99,5	1400°C/2h = 234 1440°C/2h = 435 1480°C/2h = 821 1520°C/2h = 458	i) argônio
[203]	HDDA, TMPTA	TPO	KOS110	Al ₂ O ₃ = 10,34 (grossa) e 1,05 (fina) MgO = 60 nm TiO ₂ = 60 nm	50 %-vol.	1600°C/2h Grossa + 4%-p TiO ₂ = 80,75 Grossa + fina + 4%-p TiO ₂ = 84,67 Grossa + fina + 3%-p TiO ₂ + 1%-p MgO = 92,97	1600°C/2h Grossa + 4%-p TiO ₂ = 37,82 Grossa + fina + 4%-p TiO ₂ = 70,17 Grossa + fina + 3%-p TiO ₂ + 1%-p MgO = 178,84	i) ar
[204]	Di-TMPTA, HDDA, ACMO, NPG2PODA	Irgacure 184	KH550, KH560, ácido esteárico	Al ₂ O ₃ = 600 nm	60 %-p.	1600°C/1h = 99,5	1600°C/1h = 554	i) N ₂
[205]	HDDA, TMPTA, NPG2PODA	Irgacure 651	BYK111	Al ₂ O ₃ = 60,85 e 5,10	-	1700°C/1,5h = 46,81	-	i) N ₂

[206]	HDDA, TMPTA	TPO	KOS110	m-ZrO ₂ = 0,2 3YSZ = 0,188 (85:15) MgO (4 %-p.)	45; 47,5; 50; 52,5 e 55 %-vol.	1600°C/2h 45 %-vol. = 90,83 47,5 %-vol. = 93,18 50 %-vol. = 93,72 52,5 %-vol. = 93,4 55 %-vol. = 93,27	1600°C/2h 45 %-vol. = 216,12 47,5 %-vol. = 251 50 %-vol. = 302 52,5 %-vol. = 238 55 %-vol. = 227	i) Ar
[122]	<i>acryloyl morpholine, epoxy methacrylate 97-053</i>	BAPO, TPO, XKM, BP, ITX	BYK-111	Al ₂ O ₃ = 0,3 MgAl ₂ O ₄	50 %-vol.	-	-	i) Ar
[207]	TMPTA, HDDA	TPO	BYK-111, Solsperse 4100, ácido oleico	Mg ₂ TiO ₄	50 %-vol.	1550°C/4h 20 µm = 94 30 µm = 94,6 40 µm = 95,8 50 µm = 96	-	i) Ar
[208]	Comercial	-	-	Al ₂ O ₃ = 1,3	70, 75 e 80 %-p.	(debinding/sinterização) CV = 1690°C/3h MW = 1650°C/20min CV - 96 MWCV - 96 CVMW - 80 MW - 83	-	i) Ar
[209]	HDDA, TMPT	TPO	KOS110	Al ₂ O ₃ esfera = 7 Al ₂ O ₃ laminar = 7 MgO = 3,58 TiO ₂ = 3,84	-	1600°C/4h Al ₂ O ₃ esf = 93,2 Al ₂ O ₃ lam = 91,1	1600°C/4h Al ₂ O ₃ esf = 92,1 Al ₂ O ₃ lam = 165,5	i) Ar
DLP	HDDA, TMPTA	TPO	BYK-111	Cordeirita = 7,41; 3 e 0,35	40, 50 e 60 %-vol.	-	-	-

[210]	MPDDA, BA, CH e <i>polytherpolyol acrylate</i>	TPO	Solsperse 41000	ZrSiO ₄ = 1,1	40 vol%	1600°C/2h => 96	-	i) Ar
[25]	HDDA, PPTTA, PPG 400,	TPO	Hypermer KD-1	YSZ, Er ₂ O ₃ , Pr ₂ O ₃ , CeO ₂	60 %-vol.	1600°C/2h YSZ = 97,79 0,025 %-p. Pr ₂ O ₃ = 98,35 0,8 %-p. Er ₂ O ₃ = 98,43 4,0 %-p. CeO ₂ = 98,26	1600°C/2h YSZ = 685,79 0,025 %-p. Pr ₂ O ₃ = 649,10 0,8 %-p. Er ₂ O ₃ = 587,71 4,0 %-p. CeO ₂ = 520,32	i) Ar ii) argônio
[211]	HDDA, <i>N-vinyl-2- prttolidone</i>	Photocentric 246 e 721	Solsperse 20000, 24000, 86000, Solplus d510 e Efka FA4611	SiO ₂ -ZrSiO ₄	58, 60, 63 e 65 %-vol.	-	1250°C/12h 58 %-vol.= 9,32 60 %-vol.= 9 63 %-vol.= 11 65 %-vol.= 11,6	i) Ar
[212]	Comercial	TPO	-	3YTZP = 0,15 um	-	1480°C/2h = 99,71	1480°C/2h = 1042	i) Ar
[213]	OPPEOA, HDDA, TPGDA e ETPTA,	TPO	Solsperse 41,000	BaTiO ₃ = 600 nm	30 - 40 %-vol.	1320°C/2h 40 %-vol. = 95,4	-	i) Ar
[214]	HPMS-KH570	TPOL	-	Al ₂ O ₃ = 2nm AlF ₃	-	-	-	i) Ar
[215]	HDDA, TMPTA	<i>Camporquinone, 4- dimethylaminobenzoate</i>	BYK	ZrO ₂ = 500 nm Al ₂ O ₃ = 40 nm	40 %-vol.	1600°C/3h = 98,79	-	i) Ar
[173]	HDDA, DVE-3	TPO	KOS 110	SiC = 1, 3, 5, 10 e 15 Al ₂ O ₃ = 10 ZrO ₂ = 10	30, 40 e 50 %- vol.	-	-	-
[216]	ACOMO	TPO, MEHQ	MPDISP, Triton X- 100	BaTiO ₃ = 136, 197, 355 e 993 nm	-	1210 °C/2h 136 nm = 88,2 197 nm = 87,5 1250°C/2h 355 nm = 91,23	-	i) N ₂

						1330°C/2h 997 nm = 95,3 %		
[217]	HDDA, <i>benzyl alcohol</i> e <i>polyetherpolyol acrylate</i>	TPO	Beycostat C213	Al ₂ O ₃ = 13 nm	45 %-vol.	-	-	i) Ar
[218]	HDDA, HEMA, EA	TPO	BYK-111	Hidroxiapatita = 12	30 %-vol.	-	-	i) Ar
[219]	HDDA	TPO	OA, AS e PAA	Al ₂ O ₃ = 400 nm	40 %-vol.	1550°C/2h > 95%	-	i) Ar
[220]	<i>N, N'</i> <i>methylenebisacrylamide</i> , acrilamida, água e glicerina	<i>2-hydroxy-2-methyl-1- phenyl-1-acetone</i>	PVP	Al ₂ O ₃ = 200 nm ZrO ₂ = 200 nm	30 %-vol.	1600°C/4h 99,5	530,25	i) Ar + vácuo