



Manufactura de dispositivos de cerámica avanzada

Karla Karina Gómez Lizárraga

María Cristina Piña Barba

Laboratorio de Biomateriales,

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510, CDMX, México.

crispina99@gmail.com

karla.gomez@materiales.unam.mx

Resumen

La tecnología de manufactura aditiva ofrece la posibilidad de construir objetos con geometrías complejas y con aplicaciones en diferentes sectores (educativo, científico, médico e industrial). No obstante, existe el gran reto de la procesabilidad de materiales inorgánicos, específicamente el de los cerámicos avanzados, puesto que se trata de materiales duros y frágiles con altas temperaturas de fusión y baja ductilidad. Lo anterior dificulta enormemente la fabricación de estructuras compactas y densas mediante las tecnologías de manufactura aditiva. Existe también una baja sinterización del polvo cerámico, derivado de su tamaño de polvo, morfología y fluidez; esto los convierte en un tema de interés científico de actualidad.

Palabras claves

cerámico avanzado, manufactura aditiva, sinterización, estructura compacta.

Introducción

Las cerámicas representan algunos de los materiales más antiguos hechos por el ser humano. Se trata de arcillas a las que se les da la forma requerida y, una vez conseguido esto, se cuecen a elevadas temperaturas (alcanzables en hornos arcaicos). Las más antiguas conocidas a la fecha provienen del sur de China y datan de hace 20.000 años (Pantić, M., 2021).

Las cerámicas tradicionales hechas a partir de arcillas tienen gran número de aplicaciones. Se utilizan en instrumentos de cocina, para confeccionar objetos de adoración (esculturas de dioses), en los pisos y hasta en las paredes. El barro es un tipo de arcilla, la cual es pasada por un tamiz y remojada por varios días. Esto la convierte en un polvo fino (que sigue utilizándose hasta la fecha en todo el mundo).

Desde el periodo neolítico hasta la actualidad, todas las culturas alrededor del globo han utilizado cerámicas y esto es debido a

sus múltiples aplicaciones. Con el desarrollo de nuevas tecnologías, la cerámica también ha evolucionado y sus aplicaciones se han multiplicado enormemente.

Clasificación

Como todos los materiales, las cerámicas tienen diferentes clasificaciones (y esto es dependiendo de aquello que más interese a quien las clasifica).

- **Por sus propiedades:** mecánicas, térmicas, eléctricas, magnéticas.
- **Por sus aplicaciones:** culinarias, aeroespaciales, médicas, en la construcción de viviendas.
- **Por sus componentes:** asociadas a metales, materiales orgánicos, materiales inorgánicos.
- **Por su densidad:** porosas, de baja, mediana o alta densidad.



Figura 1. Cabeza griega hecha con cerámica de grano grueso y porosa un gato egipcio hecho de cerámica de grano fino y densa

Gracias al desarrollo tecnológico fue posible obtener polvos cerámicos cada vez más finos, con granos que llegan al orden de nanómetros. Estos son recocidos a altas temperaturas (mayores a 1800° C) una o varias veces. Y es así como surgieron las cerámicas avanzadas. Las porcelanas son cerámicas hechas a partir de polvos de grano muy fino y elevadas temperaturas de cocción.

Impresión 3D

La tecnología de manufactura aditiva (conocida también como impresión 3D) ha ganado popularidad en la actualidad. Los diferentes tipos de procesamiento para cerámicos incluyen: la impresión de inyección de tinta, estereolitografía, escritura directa de tinta, sinterización selectiva por láser, deposición fundida de cerámica (una versión adaptada de la fabricación de modelado por fundido), fabricación de objetos laminados e inyección con aglomerante. El fenómeno de adhesión entre las partículas del cerámico puede deberse a diferentes fenómenos, dando lugar a diferentes procesos: a) a la incidencia de calor producida por la luz láser del equipo utilizado, b) al agente aglutinante y su posterior sinterización y c) por fotopolimerización y calentamiento en ausencia de oxígeno (pirólisis). El procesamiento de las cerámicas con este tipo de tecnologías está asociado a la obtención de dos tipos de estructuras, las porosas y las completamente densas. Las estructuras densas (aún en proceso de investigación) son aquellas sin porosidad residual. El primer tipo de estructura está enfocada en la creación de poros de tamaño específico (microporo, mesoporo o macroporo) (Zhang et al., 2022) y con interconectividad entre ellos. Las estructuras porosas tienen aplicaciones en la fabricación de andamios en el campo de la ingeniería de tejidos para regeneración de tejido óseo (Michna et al., 2005), en la fabricación de filtros, soportes catalíticos (Konegger et al., 2015) y en la construcción de objetos donde se requiere de materiales que sean ligeros en peso. Mientras que, por otro lado, las estructuras densas se emplean en la industria aeroespacial.

Aglutinantes

Una buena alternativa para procesar cerámicos es a partir de materiales compuestos, es decir, una mezcla física de al menos dos componentes. Es el caso de la manufactura aditiva de inyección de aglomerante (Figura 2), en donde una cama de polvo de cerámica se deposita sobre la plataforma de construcción seguida de la adición de un agente aglutinante (generalmente un polímero). Los aglutinantes en líquido de uso común contienen un agente reticulante orgánico, como el polivinil butiral (resina), polivinilos, polisiloxanos, ácido poliacrílico, por mencionar algunos, pero también hay aglutinantes de base acuosa que funcionan como pegamento para mantener juntas a las partículas de cerámica. El proceso se repite de manera consecutiva entre la adición de polvo de cerámica y aglutinante

hasta su terminación. El polímero se elimina por degradación térmica en un tratamiento posterior a la fabricación, y la densificación del objeto se logra por sinterización.

Si se lleva a cabo una revisión bibliográfica con relación a los sistemas de cerámicos y su respectivo aglutinante, no se tiene una significativa información, pues hoy en día, todavía se siguen estudiando las características físicas y químicas que empaten con las características de los diversos tipos de cerámicos. A continuación, en la Tabla 1, se presentan algunos sistemas cerámicos/aglutinante reportados en la literatura.

Esta tecnología fue desarrollada en 1993 por Emanuel Sachs, en el Instituto Tecnológico de Massachussets (MIT, por sus siglas en inglés), usando un sistema de un polvo de yeso y, como aglutinante, una solución de glicerina y agua.

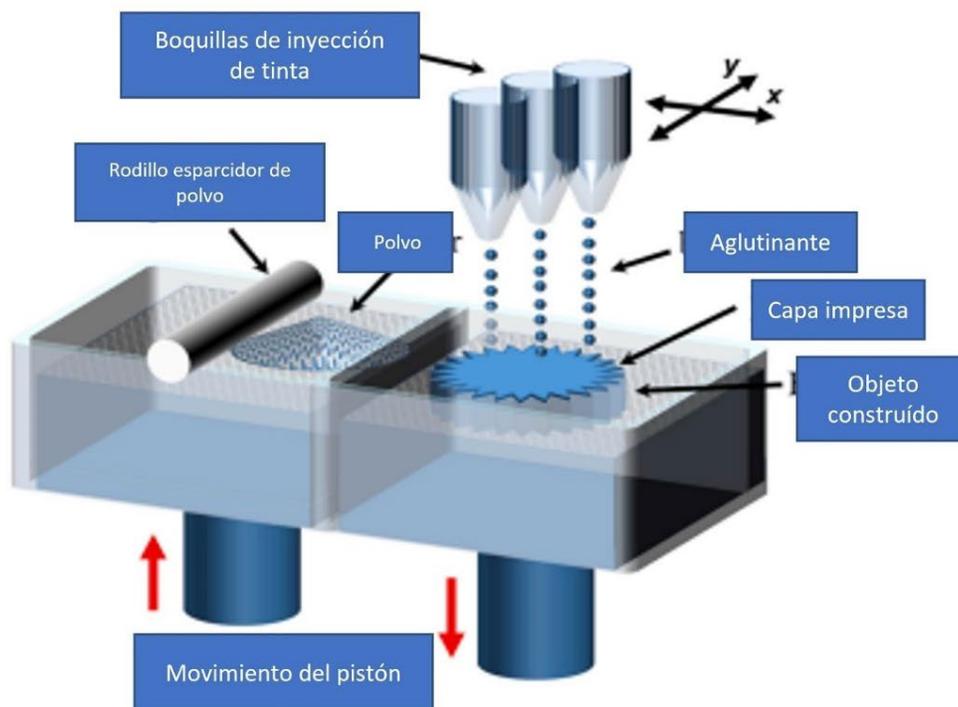


Figura 2. Descripción del funcionamiento de la tecnología de manufactura aditiva de inyección con aglutinante (Zhang et al., 2022)

Cerámico (Polvo)	Aglutinante	Referencia
Mezcla de polvos: silica (50 %p/p) + Feldespato de potasio (25 % p/p) + caolinita (25 %p/p)	Comercial: TB-31N clear binder (MicroJet Technology Co.), a base de dietilenglicol, agua y surfactante	Moghadasi, M. et al. (2020)
Alúmina (α -Al ₂ O ₃)	Comercial: a base de agua, denominado BA-005	Mariani M. et al. (2021)
Mezcla de polvos: Hidroxiapatita y maltodextrina	Aglutinante a base de agua	Suwanprateeb, J. (2008)

Tabla 1. Sistemas existentes de la tecnología de manufactura aditiva de inyección de aglutinante en cerámicos

Algunas de las aplicaciones de las piezas manufacturadas utilizando esta tecnología están dirigidas a la industria electroquímica, dispositivos electrónicos, celdas de combustible de óxido sólido, construcción de hormigón y, en aplicaciones en medicina, para la construcción de andamios a base de cerámicos y sistemas de liberación de fármacos.

Un ejemplo muy significativo en el campo de la medicina es la fabricación de la primera pastilla hecha con manufactura aditiva por inyección aglutinante, denominada *Spritam* (West T.G. and Bradbury, 2018), que logró la aprobación de la Administración de Drogas y Alimentos (FDA, por sus siglas en inglés) en 2015. La pastilla puede liberar Paracetamol de manera dosificada gracias al enriquecimiento del aglutinante con un retardante de liberación (etilcelulosa) y adecuando el espesor de la pastilla para dicho fin. El control de estos permite tener pastillas con un alto porcentaje de porosidad y una desintegración oral rápida.

Manufactura aditiva de extrusión

Mediante la tecnología de manufactura aditiva de extrusión (Figura 3), es posible procesar cerámicos. Es a partir de un sistema

conformado por una pasta o un compuesto acuoso (denominado *slurry*, en la literatura), un aglutinante orgánico y dispersantes, que es posible obtener una suspensión coloidal con las partículas de cerámica. La función del aglutinante orgánico es dar consistencia a la pasta y permitir su procesabilidad, mientras que el dispersante tiene la función de facilitar la distribución homogénea de las partículas, evitando aglomeraciones que puedan tapar la boquilla por la que sale el material. Una vez más, el polímero es considerado un material de sacrificio, puesto que una vez construido el objeto, este se elimina por acción térmica.

Un nuevo diseño correspondiente al método de extrusión del material fue desarrollado por Ghazanfari A. y colaboradores (2016), denominado método de extrusión de cerámica bajo demanda (CODE, por sus siglas en inglés). Este consiste en mantener al constructo sumergido en aceite, evitando así la evaporación del agua que conforma a la pasta extruida para luego tener un secado controlado del mismo, utilizando radiación infrarroja (Figura 4).

Otra manera de procesar cerámicos mediante este tipo de tecnologías es a través del proceso de pirólisis de polímero me-

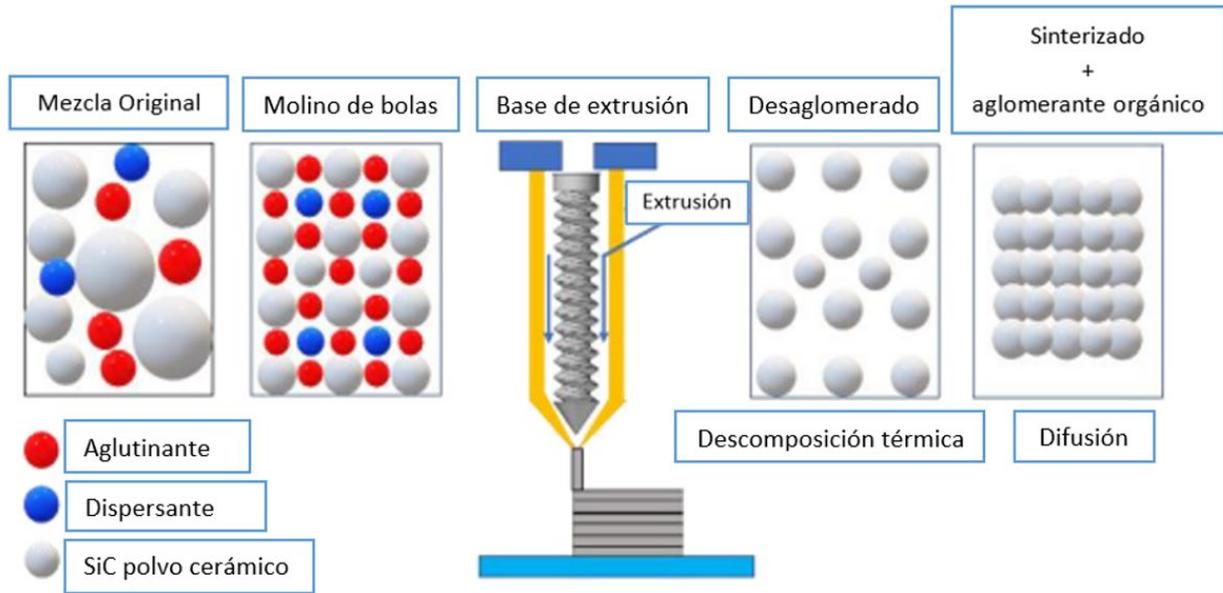


Figura 3. Preparación de Sistema de pastas/slurries de cerámicos, procesabilidad por extrusión y postratamiento por descomposición térmica de los aditivos y densificación por sinterización (Sotov et al., 2022)

diante el Método de Cerámicos Derivados de Polímeros (PDC, por sus siglas en inglés). Se trata de polímeros preparados a partir de monómeros que contienen silicio, tales como compuestos de policarbosilano, polisilazano y polisiloxano. Estos son sometidos a un proceso de degradación térmica a temperaturas mayores a los 1000 °C, en una atmósfera inerte (Rasaki et al., 2021). La tecnología de manufactura

aditiva empleada para este tipo de materiales es la estereolitografía (SLA, por sus siglas en inglés), en donde se emplea luz UV para fotopolimerizar el material con el que se está realizando la construcción del objeto tridimensional.

Aplicaciones y desafíos

Entre las principales aplicaciones asociadas a los cerámicos avanzados por manufactura

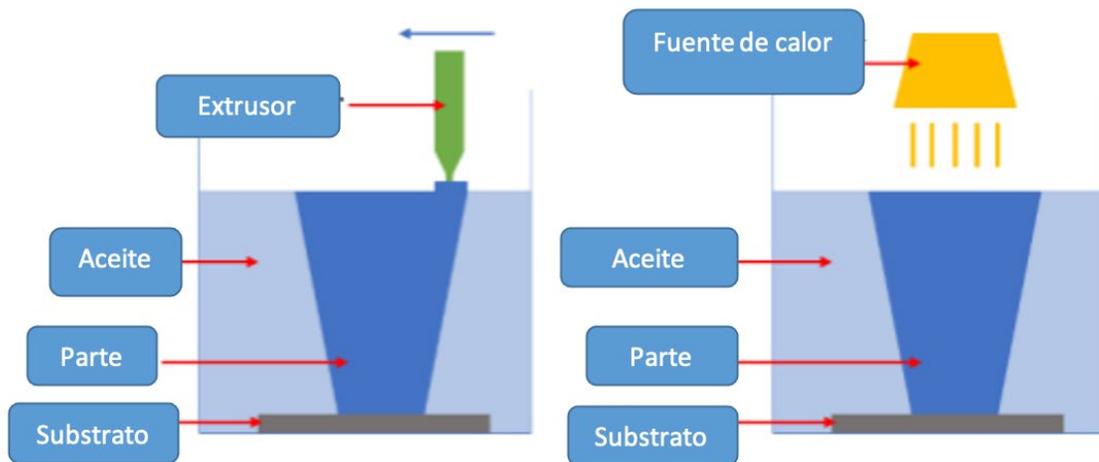


Figura 4. Esquema del proceso CODE (Sotov et al., 2022)

ra aditiva podemos mencionar la construcción de partes para la industria espacial y automotriz (por su resistencia en la relación térmica-peso) y en el área de cuidado de la salud. Esta última incluye la fabricación de prótesis y el diseño de implantes médicos y dentales. En odontología, el salto de las aplicaciones ha sido enorme y hemos podido ver la transición de gente edéntula a gente con dentaduras fijas completas, tal como se ilustra en la Figura 5.

El procesamiento de materiales cerámicos a través de las tecnologías de manufactura aditiva presenta varios retos, como aquél de la naturaleza frágil de los materiales cerámicos o la imperativa necesidad de fabricar objetos densos. No obstante, la factibilidad de crear estructuras tridimensionales porosas la convierte en una tecnología favorable para emplearse en el campo de la ingeniería de tejidos. Puede concluirse que, actualmente, el proceso de extrusión implementado a la tecnología de manufactura aditiva en cerámicos en forma de pastas *slurries* es el más utilizado. Es necesario realizar más estudios de procesabilidad de cerámicos y de los correspondientes aditivos que permitan su manipulación para diversas aplicaciones.



Figura 5. Se muestra una persona con dentadura completa fija, hecha de zirconia, obtenida por técnicas de manufactura aditiva

Referencias

- 1 Ghazanfari, A., Li, W., Leu, M. C., & Hilmas, G. E. (2016). A novel extrusion-based additive manufacturing process for ceramic parts. *Solid Freeform Fabrication 2016: Proceedings of the 27th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium - An Additive Manufacturing Conference*, SFF 2016, 1509–1529.
- 2 Holland, S., Foster, T., MacNaughtan, W., & Tuck, C. (2018). Design and characterisation of food grade powders and inks for microstructure control using 3D printing. *Journal of Food Engineering*, 220, 12–19. doi:10.1016/j.jfoodeng.2017.06.008
- 3 Konegger, T., Williams, L. F., & Bordia, R. K. (2015). Planar, Polysilazane-Derived Porous Ceramic Supports for Membrane and Catalysis Applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(10), 3047–3053. <https://doi.org/10.1111/jace.13758>
- 4 Mariani, M., Beltrami, R., Brusa, P., Galassi, C., Ardito, R., & Lecis, N. (2021). 3D printing of fine alumina powders by binder jetting. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(10), 5307–5315. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.006
- 5 Michna, S., Wu, W., & Lewis, J. A. (2005). Concentrated hydroxyapatite inks for direct-write assembly of 3-D periodic scaffolds. *Biomaterials*, 26(28), 5632–5639. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.02.040>
- 6 Moghadasi, M., Du, W., Li, M., Pei, Z., & Ma, C. (2020). Ceramic binder jetting additive manufacturing: Effects of particle size on feedstock powder and final part properties. *Ceramics International*. doi:10.1016/j.ceramint.2020.03.280
- 7 Pantić, M. (2021). Advanced Dental Ceramics. *Encyclopedia of Materials: Composites*, Elsevier, 366–377. doi.org/10.1016/B978-0-12-819724-0.00072-0.
- 8 Rasaki, S. A., Xiong, D., Xiong, S., Su, F., Idrees, M., & Chen, Z. (2021). Photopolymerization-based additive manufacturing of ceramics: A systematic review. *Journal of Advanced Ceramics*, 10(3), 442–471. <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0468-z>
- 9 Sotov, A., Kantyukov, A., Popovich, A., & Sufiiarov, V. (2022). A Review on Additive Manufacturing of Functional Gradient Piezoceramic. *Micromachines*, 13(7), 1–12. <https://doi.org/10.3390/mi13071129>
- 10 Suwanprateeb, J., Sanngam, R., & Suwanpreuk, W. (2008). Fabrication of bioactive hydroxyapatite/bis-GMA based composite via three dimensional printing. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19(7), 2637–2645. doi:10.1007/s10856-007-3362-5
- 11 West, T. G., & Bradbury, T. J. (2018). 3D Printing: A Case of ZipDose® Technology - World's First 3D Printing Platform to Obtain FDA Approval for a Pharmaceutical Product. *3D and 4D Printing in Biomedical Applications*, 53–79. doi:10.1002/9783527813704.ch3
- 12 Zhang, F., Li, Z., Xu, M., Wang, S., Li, N., & Yang, J. (2022). A review of 3D printed porous ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 42(8), 3351–3373. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.02.039>