

Aditivos para fabricação por manufatura aditiva de pós-cerâmicos pela técnica de filamento fundido: uma breve revisão

Additives for additive manufacturing of ceramic powders using the fused filament technique: a short review

Aditivos para fabricación por manufatura aditiva de polvos cerámicos por técnica de filamento fundido: una breve revisión

Resumo


A fabricação por filamento fundido (FFF) é um dos métodos de fabricação amplamente utilizado por manufatura aditiva por ser simples e barato. Esta técnica de fabricação é muito usada para obtenção de objetos de materiais poliméricos com formas geométricas complexas, mas que, quando aplicada na fabricação de peças cerâmicas a partir de pós, esbarra na dificuldade de encontrar formulações adequadas, que permitam a impressão de peças com boa qualidade que ainda passarão por tratamentos térmicos posteriores, o que em geral acaba gerando defeitos, principalmente na etapa de remoção dos ligantes usados na moldagem. Assim, neste trabalho foi realizada uma breve revisão das principais técnicas de manufatura aditiva, que são utilizadas para materiais metálicos, poliméricos, cerâmicos e compósitos, para a fabricação de peças com alta complexidade geométrica. Por ser um processo de fabricação que pode ser aplicado para pós-cerâmicos, o método de *fabricação por filamento fundido* e as possíveis formulações que podem ser utilizadas para a impressão de peças foram o foco da revisão, em especial, a obtenção de fios por extrusão, bem como as dificuldades que normalmente ocorrem nos processos pós-moldagem, como por exemplo, na decomposição do veículo orgânico. Compreende-se, então, que estes defeitos não são eliminados totalmente na etapa de sinterização, o que reduz a resistência mecânica das peças obtidas por este método.


Palavras-chave: Manufatura aditiva. Pós-cerâmicos. Fabricação com filamento fundido.


Abstract

Fused Filament Fabrication (FFF) is one of the manufacturing methods widely used by additive manufacturing because it is simple and cheap. This manufacturing technique is widely used to obtain objects from polymeric materials with complex geometric shapes, but when applied in the manufacture of ceramic pieces from powders, it comes up against the difficulty of finding suitable formulations that allow the printing of pieces with good quality that will still undergo further heat treatments, which in general ends up causing defects, especially in the step of removing the binders used in the molding. Thus, in this work, a brief review of the principal additive manufacturing techniques was carried out, which are used for metallic, polymeric, ceramic, and composite materials for the parts manufacture with high geometric complexity. As it is a manufacturing process that can be applied to ceramic powders, the fused filament manufacturing method and the possible formulations that can be used for printing parts were the focus of the review, in particular, obtaining wires by extrusion, as well as the difficulties that normally occur in post-molding processes, such as the decomposition of the organic vehicle. Then, we understood that these defects are not eliminated in the sintering stage reduce the mechanical strength of the parts obtained by this method.

Keywords: Additive manufacturing. Ceramic powders. Fused filament fabrication.

Maira Faccio 
mfaccio1@ucs.br
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Jadna Catafesta 
jcatafes@ucs.br
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Janete E. Zorzi 
jezorzi@ucs.br
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Resumen

La fabricación por filamento fundido (FFF) es uno de los métodos de fabricación ampliamente utilizado por manufactura aditiva por ser sencillo y barato. Esta técnica de fabricación es muy utilizada para obtención de objetos de materiales poliméricos con formas geométricas complejas, pero que, cuando aplicadas en la fabricación de piezas cerámicas a partir de polvos, choca con la dificultad de encontrar formulaciones adecuadas, que permitan la impresión de piezas con buena calidad que todavía pasarán por tratamientos térmicos posteriores, lo que en general resulta en defectos, especialmente en la etapa de remoción de aglutinantes utilizados en el moldeo. Así, en este trabajo se realizó una breve revisión de las principales técnicas de manufactura aditiva, que son utilizadas para materiales metálicos, poliméricos, cerámicos y composites, para la fabricación de piezas con alta complejidad geométrica. Por ser un proceso de fabricación que puede ser aplicado para polvos cerámicos, el método de fabricación por filamento fundido y las posibles formulaciones que pueden ser utilizadas para la impresión de piezas fueron el enfoque de la revisión, en especial, la obtención de hilos por extrusión, como también las dificultades que normalmente ocurren en los procesos post-moldeo, como por ejemplo, en la descomposición del vehículo orgánico. Se comprende, entonces, que estos defectos no son eliminados totalmente en la etapa de sinterización, lo que reduce la resistencia mecánica de las piezas obtenidas por este método.

Palabras-clave: *Manufactura aditiva. Polvos cerámicos. Fabricación con filamento fundido.*

1 Introdução

O processo de manufatura aditiva (AM), também chamado de impressão 3D, tem sido uma alternativa para o processamento de materiais, uma vez que permite a fabricação de estruturas metálicas, poliméricas, cerâmicas e de materiais compósitos com alta complexidade geométrica (BOSE *et al.*, 2018).

Segundo a *International Organization for Standardization* (ISO) e *American Society for Testing and Materials* (ASTM), a AM é definida como processo de união de materiais para obtenção de peças a partir de dados computacionais (modelo 3D), camada por camada. São técnicas com capacidade de imprimir peças com geometrias complexas de alta qualidade, com os tamanhos mais diversos, variando de micro a macro escalas, além de ter menor desperdício de materiais e liberdade de *design*, com custos mais baixos. Porém, as limitações na obtenção de materiais podem dificultar a utilização de algumas das técnicas, sendo necessário retrabalho com pós-processamento, como a sinterização e acabamentos superficiais, por exemplo (GONZÁLEZ-GUTIÉRREZ *et al.*, 2018; NGO *et al.*, 2018).

A utilização de materiais cerâmicos na AM tem sido cada vez mais explorada, devido à possibilidade de moldagem de formas complexas, que não seriam possíveis por outras técnicas de fabricação. Para a otimização do projeto de AM de peças cerâmicas, se faz necessária a seleção do pó com propriedades adequadas, a utilização de ligantes – como veículo orgânico para o transporte das partículas do pó cerâmico – e um tratamento subsequente – como a sinterização, que permite a remoção dos ligantes, o coalescimento das partículas, para aumento da densificação e a obtenção da peça final (MAMATHA *et al.*, 2018).

Uma das tecnologias dentro da AM que tem se destacado nos últimos anos é a deposição por filamento termoplástico (FDM) ou fabricação com filamento fundido (FFF) (BOSE *et al.*, 2018). Este artigo tem como objetivo fazer uma breve revisão das diferentes formulações para manufatura aditiva de cerâmicas, em especial para a fabricação de fios por extrusão, de diversos materiais cerâmicos e poliméricos, para posterior impressão de peças cerâmicas pela técnica de fabricação com filamento fundido (FFF). Também serão abordados os tratamentos pós-impressão para a consolidação das peças impressas, além de seus principais defeitos.

2 Manufatura Aditiva

A manufatura aditiva (AM) é um conjunto de técnicas de fabricação “sem molde”. Entre estas técnicas, as mais conhecidas são a impressão 3D, fabricação de forma livre sólida (SFF) e fabricação em camadas (LM) ou prototipagem rápida (RP), que vêm sendo desenvolvidas desde meados de 1980, devido à grande versatilidade de processamento rápido e obtenção de produtos sem a necessidade de ferramentas ou matrizes específicas.

A primeira máquina comercial de AM foi vendida em 1988 pela 3D Systems, porém os principais precursores da técnica antecedem cerca de 30 anos, com fabricação litográfica em escala humana em meados do século XIX. Mas foi a partir de 2009 em West Conshohocken, Pensilvânia, que a AM ganhou mais visibilidade devido ao término das patentes dos fabricantes, proliferação de impressoras de baixo custo e o interesse governamental na divulgação da técnica (BOURELL *et al.*, 2017; BOURELL, 2016).

A impressão 3D consiste na impressão de artefatos tridimensionais de diversos formatos por sucessivas camadas, em que a peça desejada é projetada inicialmente por um *software* de desenho, auxiliado por computador, como por exemplo, AutoCAD e Solidworks. O arquivo tridimensional desenhado é dividido em um ambiente virtual em camadas 2D, no qual a máquina de impressão 3D projeta e cria o caminho nas direções X e Y para a fabricação direta da peça desejada, sendo aplicada posteriormente, em forma tridimensional, uma camada sobre a outra nas orientações X, Y e Z (BOSE *et al.*, 2018).

A técnica apresenta características que a tornam excelente, devido à facilidade de fabricar uma ampla variedade de formatos de peças, diversidade de estruturas geométricas, características tridimensionais complexas, baixo custo – sem desperdícios e sem custos com mão de obra –, além da liberdade de customização, flexibilidade de *design* e personalização, tudo com a máxima economia de material possível. Os principais polímeros utilizados para impressão 3D são o ácido polilático (PLA) e o acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) na forma de filamentos e, em menor escala, outros materiais como metais, cerâmicos e os demais polímeros (NGO *et al.*, 2018).

A manufatura aditiva permite a obtenção de uma peça multifuncional em pouco tempo e, em geral, sem a necessidade de pós-processamento. Já os demais processos tradicionais necessitam de reprocesso e passam por diversas etapas fundamentais para sua conclusão, resultando em um custo maior, consumo excessivo de material e a necessidade de mão de obra para obtenção do produto final (BEKAS *et al.*, 2019).

2.1 Tipos de manufatura aditiva

Diferentes processos podem ser utilizados para produção de peças por manufatura aditiva (AM), sendo que os mais utilizados atualmente são a fabricação com filamento fundido (*fused filament fabrication* – FFF), sinterização seletiva a laser (*selective laser sintering* – SLS), fusão seletiva a laser (*selective laser fused* – SLM), estereolitografia (*stereolithography apparatus* – SLA), deposição de energia direta (*direct energy deposition* – DED) e fabricação de objetos laminados (*laminated object manufacturing* – LOM). Mais recentemente tem se destacado a técnica de processamento digital por luz (*digital light processing* – DLP). Cada técnica possui características particulares de aplicabilidade, estado físico (líquido, pó ou sólido) e materiais utilizados para cada processo (JIAO *et al.*, 2020; NGO *et al.*, 2018).

Estas técnicas inovadoras são apresentadas na Tabela 1, destacando as principais características, vantagens, desvantagens e princípios básicos de cada técnica, como forma de propor uma revisão básica destes principais processos utilizados na AM.

A fabricação com filamento fundido é uma das técnicas mais utilizadas e que será caracterizada, uma vez que permite utilizar formulações com diferentes polímeros altamente preenchidos com pó cerâmico.

Tabela 1 – Principais tecnologias e descrições de manufatura aditiva (AM)/impressão 3D.

Técnica	Tipo de material	Descrição	Vantagens/Desvantagens	Ref.
<i>Fused filament fabrication (FFF) e Fused deposition modeling (FDM™)</i>	Polímeros, compósitos, polímeros com metais ou cerâmicas, tintas altamente preenchidas contendo uma cerâmica ou pó metálico.	Utiliza um filamento contínuo de polímero termoplástico, e este é extrudado seletivamente através de um bico ou orifício.	- Boas propriedades mecânicas, facilidade de utilização, peças multimateriais, processo mais rápido, baixo custo. - Possível degradação térmica, superfície mais áspera, anisotropia de propriedades, problemas de encolhimento e colagem de camada.	(BEKAS <i>et al.</i> , 2019; MOTA <i>et al.</i> , 2012; SHAKOR <i>et al.</i> , 2019)

Tabela 1 – Principais tecnologias e descrições de manufatura aditiva (AM)/impressão 3D. (continuação)

<i>Selective laser sintering (SLS) e Direct metal laser sintering (SLM)</i>	Polímeros, metais, cerâmicas e compósitos.	Processo no qual a energia térmica funde regiões de um leito de pó. Fusão e sinterização para união das partículas em uma plataforma, onde o pó, em finas camadas, é espalhado e compactado.	- Reutilização do pó sem perda de propriedades, alto nível de complexibilidade, superfície suave. - Baixa precisão dimensional e a qualidade superficial das peças, degradação do polímero, necessário pós-processamento, custo maior.	(DIZON <i>et al.</i> , 2018; MOTA <i>et al.</i> , 2012; OLAKANMI; COCHRANE; DALGARNO, 2015; UMARAS; TSUZUKI, 2017)
<i>Stereolithographic apparatus (SLA)</i>	Resinas, hidrogel, polímero.	Baseia-se na solidificação de uma resina líquida por fotopolimerização. A resina líquida é curada seletivamente por polimerização ativada por luz UV.	- Versatilidade, acabamento de superfície lisa, alta precisão e resolução de impressão (20 µm). - Número limitado de materiais, necessidade de remoção de resina não polimerizada, pós-processamento necessário e alto custo.	(GONZÁLEZ-GUTIÉRREZ <i>et al.</i> , 2018; HU <i>et al.</i> , 2019; WANG <i>et al.</i> , 2016)
<i>Laminated object manufacture (LOM)</i>	Papel, folhas de plástico, folhas / fitas de metal, tecidos, compósitos.	Consiste na obtenção de peças produzidas por camadas e mais camadas de folhas laminadas, revestido com cola na parte inferior que é ativada por aquecimento.	- Baixo custo com ferramentas, tempos rápidos de fabricação, obtenção de estruturas grandes. - Baixa qualidade superficial, necessário pós-processamento, materiais limitados, menor precisão dimensional, acabamento pobre.	(GEBHARDT; KESSLER; THURN, 2019; GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015; PARANDOUSH; LIN, 2017)
<i>Direct Energy Deposition (DED)</i>	Polímeros, cerâmicas e compósitos, com matriz de metal, pó metálico.	Permitem a criação de peças por meio da fusão do material à medida que ele é depositado, utilizando uma fonte de energia térmica.	- Redução de tempo e custos de fabricação, boas propriedades mecânicas. - Presença de pó não fundido, porosidade entre camadas, menor qualidade de superfície, fabricação de peças menos complexas e menor precisão.	(GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015; WOLFF <i>et al.</i> , 2017)
<i>Digital Light Processing (DLP)</i>	Polímeros, cerâmicas	Utiliza resina líquida por fotopolimerização, curada seletivamente por polimerização ativada por luz UV.	- Fabricação rápida, tamanho de poros, alta complexidade de estruturas e flexibilidade. - Limita a impressão de peças com várias propriedades, pois usa um único tanque de resina.	(GU <i>et al.</i> , 2018; JIAO <i>et al.</i> , 2020; KUANG <i>et al.</i> , 2019)

Fonte: Elaboração própria (2020).

2.2 Fabricação com filamento fundido – FFF

A fabricação com filamento fundido (*fused filament fabrication – FFF*) é uma técnica de AM desenvolvida em 1980, com o nome de modelagem de deposição por fusão (*fused deposition modeling – FDM*), tendo sido comercializada e patenteada por Scott Crump, cofundador da empresa Stratasys Inc., dos EUA, no final de 1989 e início de 1990. A técnica utiliza um filamento contínuo de polímero termoplástico, baseado no processo de extrusão em uma plataforma por um bico aquecido, que funde o filamento que é continuamente puxado pelas engrenagens e, após a impressão, solidifica em temperatura ambiente. Os principais parâmetros para o processamento desta técnica são largura, espessura e orientação das camadas de filamentos, bem como o espaço entre elas, na mesma camada ou entre as camadas (BEKAS *et al.*, 2019; DAMINABO *et al.*, 2020; SUBRAMANIYAN *et al.*, 2020)

O processo FFF tem se mostrado muito relevante para as mais diversas áreas, como por exemplo, na medicina, na bioquímica, na eletrônica, na indústria automotiva, na biotecnologia, de produtos farmacêuticos, na engenharia de equipamentos e projetos de reatores químicos. Oferece vantagens que possibilitam adicionar partículas funcionais aos filamentos de polímeros, utilização e variação de diferentes bicos de impressão, impressão de multimateriais ou compósitos, possuindo como limitações, no entanto, a alta porosidade de peças, fraca ligação interfacial, bem como a vedação insatisfatória (BEKAS *et al.*, 2019; GORDEEV; GALUSHKO; ANANIKOV, 2018).

Além do baixo custo, da possibilidade de deposição de diversos materiais simultaneamente, da simplicidade e da alta velocidade de processamento serem os principais benefícios da técnica de FFF, existem limitações nessa técnica, como deformações nas camadas, baixa qualidade superficial e um número limitado de materiais termoplásticos que podem ser usados. Por este motivo, o desenvolvimento de compósitos usando FFF permitiu a melhora das propriedades das peças impressas, mas ainda apresenta como desafio a formação de vazios e a interação (ligação) entre a fibra e a matriz e, entre a carga e a matriz (PARANDOUSH; LIN, 2017; WANG *et al.*, 2017).

3 Impressão 3D de compósitos com matriz polimérica

Materiais poliméricos com baixo ponto de fusão são os mais utilizados para o processo de impressão 3D devido ao baixo custo, peso e flexibilidade de processamento e, uma vez que sejam reforçados com partículas, fibras ou nanomateriais, possibilitaram a obtenção de resultados promissores no desenvolvimento de novos materiais compósitos (WANG *et al.*, 2017).

Muitos filamentos compósitos são reforçados por cargas particuladas, divididas e classificadas em quatro categorias: cargas metálicas (aço inoxidável, aço carbono, partículas de ferro); cargas à base de carbono (negro de fumo, nanotubos de carbono, grafite e grafeno) e cargas cerâmicas (sílica, fibra de vidro, esferas de vidro, argila e óxidos) (YUAN *et al.*, 2019). A utilização do filamento de compósito polimérico, com cargas particuladas de metal ou cerâmica, apareceu pela primeira vez nos anos 90, baseada na tecnologia de modelagem de deposição por fusão (FDM), sendo separadas em fusão de metais (FDMet) e deposição por fusão cerâmica (FDC) (GONZÁLEZ-GUTIÉRREZ *et al.*, 2018; WU *et al.*, 2002).

A adição de partículas melhorou o processo de impressão, evitando ou reduzindo a distorção das peças finais impressas, causada pela expansão do polímero após o aquecimento. Os filamentos são extrudados, impressos de acordo com o método escolhido e, em seguida, o polímero é removido usando um catalisador, solventes, ou ainda, por decomposição térmica, obtendo-se por fim um componente cerâmico totalmente densificado por processo de sinterização (GONZÁLEZ-GUTIÉRREZ *et al.*, 2017; HWANG *et al.*, 2015).

A etapa de preparação dos pós para misturas compósitas com matriz polimérica é a etapa que determina a morfologia, a distribuição e o tamanho das partículas na matriz. Esses fatores têm influências significativas no comportamento do pó durante a etapa de impressão, alterando fatores como a fluidez, propriedades térmicas, reológicas e superficiais (YUAN *et al.*, 2019).

4 Aditivos para o processamento cerâmico

Para o processamento por FFF, alguns parâmetros são fatores fundamentais que influenciam na qualidade do produto final, considerando: concentração, tipo de material, viscosidade, tamanho do pó, diferença de fusão e adesão de cada material, morfologia, rugosidade da superfície e molhabilidade entre o pó e os ligantes poliméricos. As propriedades fundamentais dos produtos são determinadas (ISO/ASTM, 2015; LIN *et al.*, 2019):

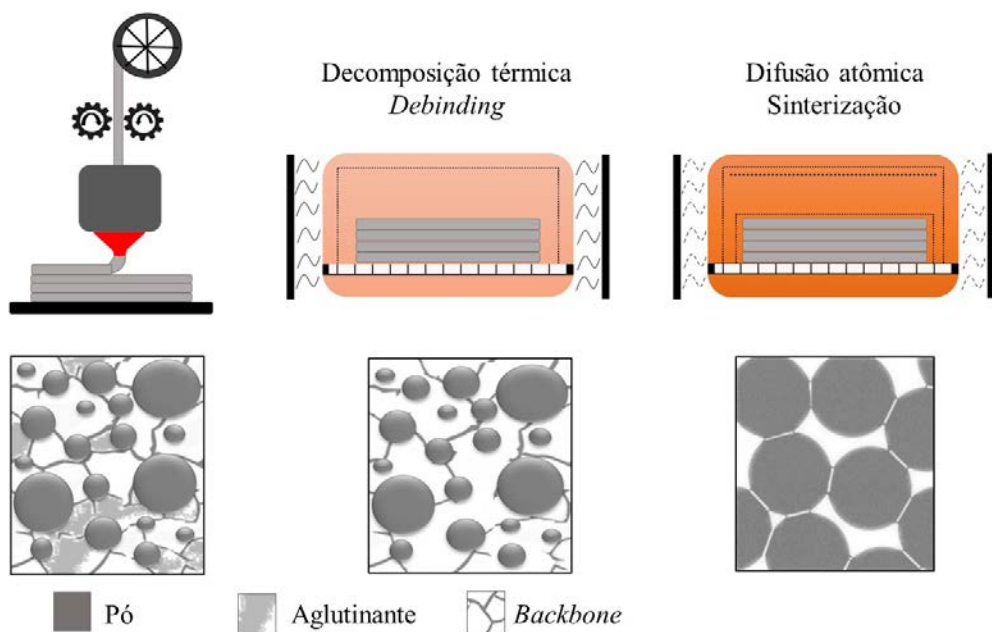
- a) pelo tipo de material utilizado (polímero, metal, cerâmica ou compósito);
- b) pelo princípio aplicado para fusão ou ligação (fusão, cura, sinterização, etc.);
- c) pela forma como a matéria-prima que é usada para adicionar material (líquido, pó, suspensão, filamento, etc.);
- d) como o material é reunido, ou seja, a arquitetura da máquina.

Durante o processo de preparação das formulações para impressão, o componente polimérico da matéria-prima para produção de filamentos de compósitos polímero/cerâmica é denominado aglutinante, ligante

principal ou primário; presente em maior quantidade, em uma mistura que pode ter vários componentes, e que possui a função de fornecer moldabilidade e transporte do pó cerâmico, melhorar a impressão da peça e a qualidade final após a sinterização (GONZALEZ-GUTIERREZ *et al.*, 2016).

Normalmente o sistema de aglutinantes consiste em diferentes tipos de polímeros, aditivos e ceras presentes em um volume total na mistura que varia entre 50 a 90 % e é caracterizado como: (i) o *backbone*, que é um polímero termoplástico, usado para manter a forma da peça enquanto o principal componente do ligante é removido durante o estágio de decomposição dos ligantes (*debinding*), sendo o *backbone* decomposto termicamente antes da sinterização e representando de 0 a 50 % em volume do sistema total de ligantes (ii) os aditivos que auxiliam na dispersão das partículas de carga no aglutinante polimérico, representando 0 a 10 % em volume do sistema de ligantes; e (iii) as ceras, como parafina e cera de carnaúba, que representam 50 % em volume total do sistema, com baixo ponto de fusão, bem como permitem a melhor fluidez e são removidas nos estágios iniciais de sinterização, deixando poros abertos que permitem a saída dos produtos gasosos do polímero (GONZÁLEZ-GUTIÉRREZ; STRINGARI; EMRI, 2011; ZORZI; PEROTTONI; DA JORNADA, 2004). Vale lembrar que as formulações variam e não necessariamente apresentam todos os componentes citados. Uma representação do processo é apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Representação esquemática das etapas de modelagem, decomposição do veículo orgânico (*debinding*) e sinterização, com as respectivas morfologias do filamento no processo de impressão da peça cerâmica.



Fonte: Adaptado de GONZÁLEZ-GUTIÉRREZ *et al.*, 2018.

O teor de pó geralmente varia de 45 a 60 % em volume, o que garante a forma para etapa de remoção dos ligantes e sinterização, resultando em peças altamente densificadas e de alta qualidade, embora existam estudos que viabilizam formulações comerciais otimizadas nas quais até mais de 80 % são usados. Se o teor de pó for inferior a 50 % em volume, a capacidade de sinterização da matéria-prima e a densidade final da peça são significativamente reduzidas (CONZELMANN *et al.*, 2020; ENRÍQUEZ *et al.*, 2020).

Normalmente os ligantes orgânicos utilizados nas formulações podem danificar as peças no processo de impressão, a alta viscosidade pode resultar em um bloqueio do bico ou empenamento do filamento, como também a dificuldade de remoção durante a sinterização, com decomposição e emissão de gases que podem causar defeitos superficiais, como bolhas e rachaduras na peça impressa (GORJAN *et al.*, 2019). A separação do pó e do aglutinante é identificada como uma das principais causas de defeitos, neste caso, o tamanho das partículas do pó e sua distribuição são fundamentais para permitir um fluxo suave de partículas, como também um ligante ideal caracteriza uma boa fluidez no processo de impressão, interação com a partícula e facilidade de remoção (LIN *et al.*, 2019; POH *et al.*, 2018).

5 Formulações de ligantes

O processo de FFF para cerâmicas oferece vantagens no processamento do filamento, tendo como característica a possibilidade de adição de um percentual significativo de carga, como também, a flexibilidade do filamento. Mas a grande dificuldade surge na etapa necessária de remoção dos componentes do ligante polimérico da peça, sendo esta etapa tipicamente complexa e limitada a uma espessura de parede máxima, antes da sinterização final (CONZELMANN *et al.*, 2020; ZOCCA; LIMA; GÜNSTER, 2017).

Os materiais podem ser preparados em três estados – pó seco, líquido/pasta e estado sólido –, sendo possível depositar mais que um material em uma única camada, como é o caso de cerâmica/polímero no processo FFF. A geometria e o tamanho das partículas podem afetar diretamente a qualidade da peça final, pois as partículas finas preenchem os espaços vazios, produzindo peças a verde de alta densidade, antes da etapa de sinterização, portanto, a quantidade de material ligante também é um parâmetro chave para peças de alta densidade (WANG; DOMMATI; HSIEH, 2019). Mas, se a peça impressa estiver muito compactada, com pós muito finos, a dificuldade de remoção do veículo orgânico (*debinding*) será ainda maior.

Então, um sistema de ligantes multicomponentes deve ser composto por um polímero, por aditivos e ceras, que permitam melhor desempenho no processo *debinding*, com remoção total do ligante antes do processo final de sinterização. O ligante deve ter eficiência suficiente para decompor e evaporar sem danificar a amostra, dar estabilidade a estrutura e formar uma rede que resista à ruptura (GORJAN *et al.*, 2018).

Wang, Dommati e Hsieh (WANG; DOMMATI; HSIEH, 2019) caracterizam que para matéria-prima à base de alumina e os componentes do ligante líquido são removidos inicialmente por forças capilares a menos de 200 °C, seguido por aquecimento acima de 200 °C, sendo o resíduo restante removido por evaporação e decomposição, seguido de sinterização para densificação total da peça a temperaturas de 1600 a 1650 °C.

Na Tabela 2 são apresentadas algumas das principais formulações de um sistema de ligantes (veículo orgânico), utilizados para processamento de pós-cerâmicos pela técnica de FFF, e que também pode ser utilizado na moldagem por injeção de pós.

Tabela 2 – Exemplos de composição de sistema de aglutinante utilizadas na FFF

Teor de pó (45 – 60 % vol.)	Ceras (0 – 50 % vol.)	Backbone (0 – 50 % vol.)	Aditivos (1 – 10 % vol.)	Ref.
Al ₂ O ₃	-	Acetato de vinila (EVA)	Ácido esteárico	(CONZELMANN <i>et al.</i> , 2020)
Al ₂ O ₃	Cera de parafina e carnaúba	Polietileno (PE)	Ácido oleico	(OURIQUE; CRUZ; ZORZI, 2015)
Nitreto de alumínio (AlN)	Cera de parafina	Polietileno de alta densidade (HDPE) e Polipropileno (PP)	Ácido esteárico	(QIN <i>et al.</i> , 2019)
ZrO ₂	Cera de parafina	EVA	Ácido esteárico	(LIU <i>et al.</i> , 2015)
ZrO ₂	Cera de parafina	HDPE e polietileno de baixa densidade (LDPE)	Ácido esteárico	(DENG <i>et al.</i> , 2019)
Al ₂ O ₃	Cera de parafina	LDPE	Ácido esteárico	(FILIP; HAUSNEROVA, 2019)
ZrO ₂	Cera de parafina	HDPE e PP	Ácido esteárico	(HE <i>et al.</i> , 2018)
Al ₂ O ₃	-	EVA	Ácido esteárico	(GORJAN <i>et al.</i> , 2020)
Al ₂ O ₃	Cera de parafina	LDPE e poliácido láctico (PLA)	Anidrido maleico	(ARNESANO <i>et al.</i> , 2020)
ZrO ₂	Cera de parafina	HDPE e Estireno – etileno/butileno – estireno (SEBS)	Ácido esteárico	(CANO <i>et al.</i> , 2019)
ZrO ₂	-	Elastômero termoplástico (TPE)	Ácido esteárico	(KUKLA <i>et al.</i> , 2019)

Fonte: Elaboração própria (2020).

Para a obtenção de peças pelo processo FFF, as matérias-primas devem apresentar alguns requisitos mínimos: o filamento deve apresentar rigidez e ser forte o suficiente para evitar o cisalhamento e empenamento

durante o processo de extrusão, em que as rodas de alimentação são tracionadas, transmitindo força ao filamento; alta resistência em temperatura ambiente para boa estabilidade do filamento e do objeto impresso; molhamento completo das partículas com os ligantes para melhor desaglomeração. Além disso, uma viscosidade adequada, para a resistência ao fluxo, e uma boa adesão são necessárias entre as camadas impressas na plataforma de construção, para que os defeitos de descolamento e flambagem não ocorram (KUKLA *et al.*, 2019; NÖTZEL; EICKHOFF; HANEMANN, 2018).

Finalmente, um sistema de ligantes multicomponentes permite alcançar propriedades em uma matéria-prima para o processo FFF. Como a alumina, outras cerâmicas podem ser utilizadas, onde apenas os parâmetros de impressão e de sinterização devem ser adaptados, sendo possível gerar protótipos de forma simples e econômica.

6 Defeitos na impressão e na pós-moldagem

O processo FFF permite produzir peças de alta complexibilidade, porém a qualidade dos impressos é um desafio devido aos defeitos que surgem durante o processo, prejudicando o componente.

Os principais defeitos que ocorrem são vazios, preenchimento excessivo e insuficiente, *over-filler* (excesso de enchimento) e *under-filler* (subpreenchimento) que causam falhas, prejudicando a resistência interna, estrutural e a qualidade da superfície, podendo ser identificadas visualmente. Assim, estas são caracterizadas pelo processo variado de impressão como geometrias transversais e interação entre camadas consecutivas, sendo necessário um planejamento ideal do experimento, alterações de parâmetros da máquina, variáveis de processamento, pós-processamento (polimento e usinagem), de modo a minimizar estes defeitos (LIU *et al.*, 2019).

Outro defeito identificado no processo FFF é o empenamento da peça devido às tensões transmitidas dentro do componente da peça. Este defeito pode ser explicado pela distribuição inconsistente de temperatura, que cria tensões residuais dentro da peça, pois ao depositar o filamento fundido camada por camada, a energia térmica é dissipada pela superfície superior, já estando frias as camadas anteriores, provocando o encolhimento e gerando tensões de tração (BÄHR; WESTKÄMPER, 2018). A diferença de temperatura do filamento e da mesa de impressão também é um fator causador de tensões térmicas adicionais e empenamento. Neste caso, uma maneira de minimizar o problema é submeter a mesa ao aquecimento (PENUMAKALA; SANTO; THOMAS, 2020).

No processo FFF, é necessário o controle dos parâmetros dos materiais, não esquecendo que os parâmetros de impressão e da impressora são realmente importantes, de modo a evitar os defeitos descritos acima, pois são eles que apresentam um impacto dominante nas características da peça construída, propriedades e eficiência. Para isto os principais fatores efetivos de processo são: diâmetro do bico, velocidade de impressão, orientação de construção, ângulo de varredura, espessura da camada, padrão de preenchimento e temperatura de extrusão (PENUMAKALA; SANTO; THOMAS, 2020; SOLOMON; SEVELL; GUNASEKARAN, 2020). Assim, com parâmetros otimizados, é possível atender às necessidades de acordo com a personalização desejada.

7 Conclusão

Encontrar uma formulação que seja adequada para FFF, para a impressão de pós-cerâmicos, é uma tarefa complexa e exige muitos testes, muitas vezes não sendo claramente encontrada em documentos publicados. O objetivo desta formulação é obter misturas que possam ser utilizadas para imprimir objetos em 3D com facilidade, qualidade e com boas propriedades em geral.

A fabricação por filamento fundido é uma alternativa acessível que permite a produção de objetos de diferentes formatos e tamanhos, utilizando multimateriais para a produção de filamentos compósitos com cargas particuladas – como cerâmica e polímero –, que contribuem para o avanço nas mais diversas áreas, como na medicina, na engenharia automotiva e de equipamentos.

Para que uma formulação para produção de filamentos seja adequada, se faz necessária a escolha de uma combinação de ligantes com características fundamentais. É o sistema ligante que garante a pré-sinterização e sinterização adequadas. Ele deve decompor e evaporar sem danificar a amostra, dar estabilidade à estrutura

e formar uma rede que resista à ruptura, como também manter propriedades mecânicas, garantindo assim a concepção da peça final.

Não só os parâmetros referentes aos materiais, como também parâmetros de impressão e de máquina são realmente importantes, de modo a evitar a formação de defeitos na impressão e na pós-moldagem, pois são eles que garantem as características da peça construída, propriedades e eficiência. A qualidade dos impressos é um desafio que necessita adequação de parâmetros vitais com o objetivo de garantir a qualidade da peça impressa.

Assim, esta revisão apresentou o processo de impressão por filamento fundido, um processo amplamente utilizado, caracterizando os filamentos de acordo com sua matéria-prima, utilização de cargas cerâmicas e ligantes, diferentes formulações que podem ser desenvolvidas, parâmetros de impressão e defeitos presentes, a fim de obtermos peças cerâmicas sinterizadas com propriedades estruturais, como também mecânicas para diversas aplicações.

Referências

- ARNESANO, A. *et al.* Fused deposition modeling shaping of glass infiltrated alumina for dental restoration. **Ceramics International**, [s. l.], v. 46, n. 2, p. 2206–2212, 2020.
- BÄHR, F.; WESTKÄMPER, E. Correlations between influencing parameters and quality properties of components produced by fused deposition modeling. **Procedia CIRP**, [s. l.], v. 72, p. 1214–1219, 2018.
- BEKAS, D. G. *et al.* 3D printing to enable multifunctionality in polymer-based composites: a review. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 179, p. 1-13, 2019.
- BOSE, S. *et al.* Additive manufacturing of biomaterials. **Progress in Materials Science**, [s. l.], v. 93, p. 45–111, Apr. 2018.
- BOURELL, D. *et al.* Materials for additive manufacturing. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, [s. l.], v. 66, n. 2, p. 659–681, 2017.
- BOURELL, D. L. Perspectives on Additive Manufacturing. **Annual Review of Materials Research**, [s. l.], v. 46, n. 1, p. 1–18, 2016.
- CANO, S. *et al.* Additive manufacturing of zirconia parts by fused filament fabrication and solvent debinding: Selection of binder formulation. **Additive Manufacturing**, [s. l.], v. 26, p. 117–128, 2019.
- CONZELMANN, N. A. *et al.* Manufacturing complex Al₂O₃ ceramic structures using consumer-grade fused deposition modelling printers. **Rapid Prototyping Journal**, [s. l.], v. 26, n. 6, p. 1035–1048, 2020.
- DAMINABO, S. C. *et al.* Fused deposition modeling-based additive manufacturing (3D printing): techniques for polymer material systems. **Materials Today Chemistry**, [s. l.], v. 16, p. 1–23, 2020.
- DENG, L. *et al.* Injection molding, debinding and sintering of ZrO₂ ceramic modified by silane coupling agent. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 40, p. 1566–1573, 2019.
- DIZON, J. R. C. *et al.* Mechanical characterization of 3D-printed polymers. **Additive Manufacturing**, [s. l.], v. 20, p. 44–67, Mar. 2018.
- ENRÍQUEZ, E. *et al.* Ceramic Injection Moulding of engineered glass-ceramics: Boosting the rare-earth free photoluminescence. **Ceramics International**, [s. l.], v. 46, n. 7, p. 9334–9341, 2020.
- FILIP, P.; HAUSNEROVA, B. Master flow curves as a tool to modelling ceramic injection molding. **Ceramics International**, [s. l.], v. 45, n. 6, p. 7468–7471, 2019.
- GEBHARDT, A.; KESSLER, J.; THURN, L. **3D Printing Understanding Additive Manufacturing**. 2.ed. Ohio: Hanser Publications, 2019.
- GIBSON, I.; ROSEN, D.; STUCKER, B. **Additive Manufacturing Technologies**. 2.ed. New York: Springer, 2015.

- GONZALEZ-GUTIERREZ, J. *et al.* Models to predict the viscosity of metal injection molding feedstock materials as function of their formulation. **Metals**, [s. l.], v. 6, n. 6, p.1-17, 2016.
- GONZALEZ-GUTIERREZ, J. *et al.* Shaping, Debinding and Sintering of Steel Components Via Fused Filament Fabrication. **INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE ON PRODUCTION ENGINEERING - CIM2017**, 16., 2017, Zadar, Croácia. **Anais** [...]. Zadar, Croácia: Croatian Association of Production Engineering, 2017. p. 99–104.
- GONZÁLEZ-GUTIÉRREZ, J. *et al.* Additive manufacturing of metallic and ceramic components by the material extrusion of highly-filled polymers: a review and future perspective. **Materials**, [s. l.], v. 11, p. 1–36, 2018.
- GONZÁLEZ-GUTIÉRREZ, J.; STRINGARI, G. B.; EMRI, I.. Powder Injection Molding of Metal and Ceramic Parts. In: WANG, J. (ed.). **Some Critical Issues for Injection Molding**. Londres: IntechOpen. 2012. p. 65–88.
- GORDEEV, E. G.; GALUSHKO, A. S.; ANANIKOV, V. P. Improvement of quality of 3D printed objects by elimination of microscopic structural defects in fused deposition modeling. **PLOS ONE**, [s. l.], v. 13, n. 6, p. 1–19, 2018.
- GORJAN, L. *et al.* Ethylene vinyl acetate as a binder for additive manufacturing of tricalcium phosphate bio-ceramics. **Ceramics International**, [s. l.], v. 44, n. 13, p. 15817–15823, 2018.
- GORJAN, L. *et al.* Fused deposition modeling of mullite structures from a preceramic polymer and γ -alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 39, n. 7, p. 2463–2471, 2019.
- GORJAN, L. *et al.* Effect of stearic acid on rheological properties and printability of ethylene vinyl acetate based feedstocks for fused filament fabrication of alumina. **Additive Manufacturing**, [s. l.], v. 36, p. 1-9, Dec. 2020.
- GU, B. K. *et al.* 3D Bioprinting Technologies for Tissue Engineering Applications. In: CHUN, H. J. **Cutting-Edge Enabling Technologies for Regenerative Medicine**. Springer: New York City, 2018. p. 15–28.
- HE, J. *et al.* Investigation of inhomogeneity in powder injection molding of nano zirconia. **Powder Technology**, [s. l.], v. 328, p. 207–214, Apr. 2018.
- HU, G. *et al.* Optimizing the hardness of SLA printed objects by using the neural network and genetic algorithm. **Procedia Manufacturing**, [s. l.], v. 38, p. 117–124, 2019.
- HWANG, S. *et al.* Thermo-mechanical Characterization of Metal/Polymer Composite Filaments and Printing Parameter Study for Fused Deposition Modeling in the 3D Printing Process. **Journal of Electronic Materials**, [s. l.], v. 44, n. 3, p. 771–777, 2015.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **ISO/ASTM 52900:2015 (E)**: Additive manufacturing: General principles: Terminology. Geneve, Switzerland: ISO, 2015.
- JIAO, C. *et al.* Preparation of Al₂O₃-ZrO₂ scaffolds with controllable multi-level pores via digital light processing. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 40, n. 15, p. 6087–6094, 2020.
- KUANG, X. *et al.* Grayscale digital light processing 3D printing for highly functionally graded materials. **Science Advances**, [s. l.], v. 5, n. 5, p. 1–10, 2019.
- KUKLA, C. *et al.* Debinding behaviour of feedstock for material extrusion additive manufacturing of zirconia. **Powder Metallurgy**, [s. l.], v. 62, n. 3, p. 196–204, 2019.
- LIN, K. *et al.* 3D printing of bioceramic scaffolds-barriers to the clinical translation: From promise to reality, and future perspectives. **Materials**, [s. l.], v. 12, n. 7, p. 1–20, 2019.
- LIU, C. *et al.* Image analysis-based closed loop quality control for additive manufacturing with fused filament fabrication. **Journal of Manufacturing Systems**, [s. l.], v. 51, p. 75–86, Apr. 2019.

- LIU, L. *et al.* Mouldability of various zirconia micro gears in micro powder injection moulding. **Jornal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 35, n.1, p. 171–177, Jan. 2015.
- MAMATHA, S. *et al.* 3D printing of complex shaped alumina parts. **Ceramics International**, [s. l.], v. 44, n. 16, p. 19278–19281, Nov.2018.
- MOTA, C. *et al.* Additive manufacturing techniques for the production of tissue engineering constructs. **Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine**, [s. l.], v.9, n.3, p. 174-190, Mar. 2015.
- NGO, T. D. *et al.* Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 143, p. 172–196, Jun. 2018.
- NÖTZEL, D.; EICKHOFF, R.; HANEMANN, T. Fused filament fabrication of small ceramic components. **Materials**, [s. l.], v. 11, n. 8, p. 1–10, 2018.
- OLAKANMI, E. O.; COCHRANE, R. F.; DALGARNO, K. W. A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure, and properties. **Progress in Materials Science**, [s. l.], v. 74, p. 401–477, Oct. 2015.
- OURIQUE, P. A.; CRUZ, R. C. D.; ZORZI, J. E. Influência da cera de carnaúba no comportamento reológico de misturas usadas na moldagem por injeção em baixa pressão. **Cerâmica**, [s. l.], v. 61, n.357, p. 71–76, 2015.
- PARANDOUSH, P.; LIN, D. A review on additive manufacturing of polymer-fiber composites. **Composite Structures**, [s. l.], v. 182, p. 36–53, 2017.
- PENUMAKALA, P. K.; SANTO, J.; THOMAS, A. A critical review on the fused deposition modeling of thermoplastic polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 201, p. 1-28, Jul. 2020.
- POH, L. *et al.* Powder distribution on powder injection moulding of ceramic green compacts using thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. **Powder Technology**, [s. l.], v. 328, n. 1, p. 256–263, 2018.
- QIN, M. *et al.* Powder injection molding of complex-shaped aluminium nitride ceramic with high thermal conductivity. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 39, n. 4, p. 952–956, 2019.
- SHAKOR, P. *et al.* Review of emerging additive manufacturing technologies in 3d printing of cementitious materials in the construction industry. **Frontiers in Built Environment**, [s. l.], v. 4, Artigo 85, p. 1-17, Jan. 2019.
- SOLOMON, I. J.; SEVELL, P.; GUNASEKARAN, J. A review on the various processing parameters in FDM. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 37, part. 2, p. 509-514, 2021.
- SUBRAMANIYAN, M. *et al.* State of art on fusion deposition modeling machines process parameter optimization on composite materials. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 45, part. 2, p. 820-827, 2021.
- UMARAS, E.; TSUZUKI, M. S. G. Additive Manufacturing - Considerations on Geometric Accuracy and Factors of Influence. **IFAC**, [s. l.], v. 50, n. 1, p. 14940–14945, Jul. 2017.
- WANG, J. *et al.* Stereolithographic (SLA) 3D printing of oral modified-release dosage forms. **International Journal of Pharmaceutics**, [s. l.], v. 503, n. 1–2, p. 1–20, 2016.
- WANG, J. C.; DOMMATI, H.; HSIEH, S. J. Review of additive manufacturing methods for high-performance ceramic materials. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, [s. l.], v. 103, n. 5–8, p. 2627–2647, 2019.
- WANG, X. *et al.* 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 110, p. 442–458, 2017.
- WOLFF, S. J. *et al.* A framework to link localized cooling and properties of directed energy deposition (DED)-processed Ti-6Al-4V. **Acta Materialia**, [s. l.], v. 132, p. 106–117, 2017.

WU, G. *et al.* Solid freeform fabrication of metal components using fused deposition of metals. **Materials and Design**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 97–105, 2002.

YUAN, S. *et al.* Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: Materials and applications. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 91, p. 141–168, 2019.

ZOCCA, A.; LIMA, P.; GÜNSTER, J. LSD-based 3D printing of alumina ceramics. **Journal of Ceramic Science and Technology**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 141–148, 2017.

ZORZI, J. E.; PEROTTONI, C. A.; DA JORNADA, J. A. H. Moldagem por injeção em baixa pressão de peças complexas de cerâmicas avançadas produzidas com pós submicrométricos. **Cerâmica**, [s. l.], v. 50, p. 202–208, 2004.

Sobre os autores

Máira Faccio

Mestranda em Engenharia e Ciência dos Materiais na Universidade de Caxias do Sul. Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade de Caxias do Sul (2018).

Jadna Catafesta

Doutora em Ciência dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2011). Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade de Caxias do Sul (2007). Bacharel em Engenharia Química pela Universidade de Caxias do Sul (2004). Atualmente é membro do corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais e do Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, ambos da Universidade de Caxias do Sul. Tem experiência na área de Engenharia de Materiais, com ênfase em Cerâmicos, atuando principalmente nos seguintes temas: materiais com expansão térmica negativa, transformação de fases em materiais em condições extremas de pressão. Tem experiência em diferentes técnicas de análise de materiais, dentre elas, difração de raios x de pó, além de técnicas espectroscópicas como absorção no infravermelho e Raman.

Janete E. Zorzi

Doutora em Ciência dos Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2001). Mestre em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (1996). Bacharel em Engenharia Química pela Universidade de Caxias do Sul (1993). Atualmente é membro do corpo docente permanente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais e do Programa de Pós Graduação em Ciências da Saúde, ambos da Universidade de Caxias do Sul. Tem experiência na área de Engenharia de Materiais, com ênfase em materiais cerâmicos, atuando principalmente nos seguintes temas/materiais: alumina, zircônia, carboneto de boro, moldagem por injeção em baixa pressão, propriedades e conformação de cerâmicas em geral.

Recebido em: 7.12.2020

Aceito em: 22.12.2021