



UNIVERSITAT DE BARCELONA

Desenvolupament de nous materials basats en alumina per fabricació additiva mitjançant estereolitografia

Pol Barcelona Pons

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT^{DE}
BARCELONA

Programa de doctorat en Enginyeria i Ciències Aplicades

DESENVOLUPAMENT DE NOUS MATERIALS
BASATS EN ALÚMINA PER A FABRICACIÓ
ADDITIVA MITJANÇANT ESTEREOLITOGRAFIA

Pol Barcelona Pons

Directors:

Elena Xuriguera Martín

José Antonio Padilla Sánchez

Departament de Ciència de Materials i Química Física

Sic parvis magna

RESUM

La recerca i innovació en fabricació additiva, coneguda habitualment com impressió 3D, ha experimentat un creixement exponencial des de l'any 2000. Tot i ser tecnologies desenvolupades per a uns pocs materials polimèrics i metàl·lics, en els últims anys s'ha aconseguit desenvolupar tecnologies capaces d'aconseguir imprimir gairebé qualsevol tipus de material.

La estereolitografia (SLA) és la primera de les tecnologies de fabricació additiva desenvolupada i fou patentada el 1986 per Charles W. Hull. Aquesta consisteix en la fotopolimerització d'una resina líquida per capes mitjançant la irradiació selectiva de l'àrea que formarà part de l'objecte 3D. Normalment, es coneix com SLA la tecnologia que utilitza un làser per a irradiar la resina escombrant la superfície a polimeritzar. Tot i així, amb el temps, s'han desenvolupat altres processos més econòmics amb diferents fonts d'energia i sistemes d'emascarat, que han permès l'arribada d'aquesta tecnologia al públic general. Aquestes tecnologies basades en SLA són les que s'empraran en aquesta tesi doctoral. Depenen del sistema d'emascarat i font d'irradiació, aquestes tecnologies poden rebre diferents noms, concretament, s'utilitzaran en el present treball dos equips diferents; un, basat en un sistema de projecció *Digital Light Processing* (DLP), i un segon, que utilitza una font de LEDs UV i un sistema d'emascarat per pantalla *Liquid-Crystal Display* (LCD).

La SLA, tot i ser una tecnologia desenvolupada per a la fabricació d'objectes a partir de polímers fotosensibles, majoritàriament acrílics, s'utilitza també per a l'obtenció de materials compostos i ceràmics. La metodologia és a nivell

teòric senzilla; utilitzar una suspensió estable de partícules embegudes en una matriu polimèrica fotosensible. En el cas dels materials compostos, s'obté directament el material final. Per a els materials ceràmics, s'utilitzen suspensions molt més concentrades, i s'utilitza el polímer com aglomerant que després s'eliminarà en tractaments tèrmics posteriors, obtenint així la peça ceràmica final.

Tot i així, existeixen problemàtiques habituals associades a la tecnologia. La SLA requereix de suspensions molt fluides, que permetin un bon anivellament de la suspensió i el correcte flux d'aquesta. Per contra, el processat ceràmic necessita de suspensions amb concentracions molt elevades per a assegurar una correcta densificació de la peça i evitar l'aparició de defectes. Ambdós requisits són contradictoris i, per tant, és necessari arribar a un compromís entre el dos. L'eliminació de la part polimèrica, requerirà de tractaments tèrmics curosos i controlats per a evitar l'aparició d'esquerdes a les peces finals. Aquest segueix sent en l'actualitat una de les principals problemàtiques de l'obtenció de ceràmics per estereolitografia.

En aquest treball s'ha utilitzat la incorporació de PEG 200 com a diluent no reactiu per millorar l'eliminació de la part orgànica. S'ha aconseguit una suspensió estable al 77,5 % d'alúmina en pes, imprimible per SLA-DLP i que pot ser tractada tèrmicament per a l'obtenció de un material ceràmic amb velocitats d'escalfament més ràpides de les habituals.

Pel que fa al desenvolupament de materials compostos, l'interès es genera a causa de les baixes propietats mecàniques que presenten les resines acríliques. Aquesta falta de propietats en limita un ús més generalitzat, d'aquí que desenvolupar millors materials estigui en el punt de mira dels investigadors.

L'objectiu d'aquesta tesi en aquest sentit és formular i caracteritzar diferents suspensions ceràmiques poc concentrades en partícules, per a obtenir materials compostos amb propietats millorades respecte la resina base. S'ha seleccionat l'alúmina com a material ceràmic de reforç. Els materials s'imprimiran mitjançant els dos sistemes basats en SLA comentat, SLA-DLP i SLA-LCD. S'estudia la diferència en quant a propietats mecàniques finals, de les resines impreses amb cadascun dels dos sistemes, destacant diferències molt notables en quant a mòduls elàstics i graus de conversió assolits.

Per tal de determinar l'efecte únicament de l'addició de partícules i no diferències en el grau de curat, s'ha emprat un model matemàtic de fotopolimerització frontal per predir el temps d'exposició necessari per a cada tinta. El model ha funcionat correctament pel sistema d'impressió per SLA-DLP, però no pel sistema SLA-LCD.

Un dels punts clau d'aquesta tesi ha estat la formulació de suspensions suficientment estables per utilitzar-se com a tintes per la impressió de compòsits. Per fer-ho, s'han estudiat diferents sistemes dispersants en funció de la resina base i el tipus de partícula emprada. Les suspensions s'han caracteritzat reològicament per determinar l'efecte de les partícules en la viscositat i comportament viscoelàstic en el material resultant, així com la seva estabilitat. L'estabilitat també s'ha avaluat per assajos de velocitat de sedimentació.

S'han obtingut suspensions de diferents alúmines amb una concentració màxima del 15 % en pes de pols ceràmica, que presenten mòduls elàstic superiors a la resina base en el rang entre el 5 i el 10 % d'alúmina. Les millores són més notables en les provetes fabricades mitjançant l'equip SLA-DLP, passant de 220 MPa per la resina base a 600 MPa per les provetes reforçades

RESUM

amb un 10 % d'alúmina, que per les provetes fabricades amb l'equip SLA-LCD, que s'aconsegueix un augment de 750 MPa per la resina base fins 890 MPa de mòdul elàstic màxim per les provetes reforçades amb un 5 % d'alúmina.

Addicionalment, s'han estudiat sistemes duals epòxid-acrílic com a resina base per la incorporació de partícules de reforç. Aquests sistemes presenten un curat tèrmic addicional a la fotopolimerització inicial, que en millora la rigidesa, augmentant el mòdul elàstic final. Les resines híbrides impreses arriben a mòduls elàstics de 2 GPa. L'addició de partícules en les resines híbrides aporta una lleugera millora en el mòdul elàstic dels materials formulats.

AGRAÏMENTS

Per a poder arribar a acabar aquesta tesi, ha fet falta que moltes persones hagin passat per la meua vida aquets últims anys. Tots heu estat important i necessaris per a arribar fins aquí.

En primer lloc, m'agradaria agrair a la meua directora de tesi, Dra. Elena Xuriguera, i el meu director de tesi, Dr. José Antonio Padilla, tant l'oportunitat de portar a terme aquesta tesi, com tot el procés que em passat junts tots aquets anys des de que l'Elena em va proposar fer aquesta tesi.

Dedicar-li a l'Adela i Sergio, em estat companys de carrera, de doctorat, de pis i de vida.

També m'agradaria agrair a tot el grup d'investigació DIOPMA que encara que molts fem coses molt diferents, sempre s'ajuda tothom amb tot el que és pot. Tant a tots els companys de laboratori: Rebeca, Jofre, Anna, Marc M., Adrià, Quim, Eli, Marc N. i Camilo. Com a tots els professors que conformen aquest meravellós grup de recerca i sempre estan disposats a donar un cop de mà: Inés, Mercè, Chimenos, Mònica, Joan, Esther, Jessica, Alejandro i Camila. Tampoc em puc oblidar de la Joana, Alex i Jaume; encara que ja no esteu al grup físicament, sempre sereu del grup.

Durant el treball he après a utilitzar molts equips que no tenim en el departament, no hauria pogut fer el mateix treball sense que molta gent de fora m'hagués ajudat. Des de la UB a la Dra. Carme Gonzalez, per deixar-me sempre els equips que he necessitat i la seva plena confiança en mi, així com al

AGRAÏMENTS

Dr. Jordi Ortín per donar-me via lliure d'utilitzar el seu reòmetre. Tampoc oblidar-me del Dr. Jordi Bonada i Dr. Xavier Ramis de la UPC. La seva col·laboració ha estat imprescindible i he après molt d'ells.

Agrair també a la gent de Steelceram per la cessió de material que em utilitzat en aquest treball. Agrair també a la gent de Comindex per la seva predisposició sempre en fer-nos arribar els additius que podíem necessitar.

També, dedicar-li a tots els meus amics, tant els de tota la vida: David, Alex, Josep, Joel, Xavi, Joan, Alba, Quim, Ari, Judit, Gemma, Laia, Maite P., Anna, Jesús, Heidi, Maite M. i Antonio; com els de Barcelona: Xavi, Xavs, Jordi, Samu, Marc, Jacki i Lidia. I en especial agrair a la Laia, per la portada tant genial.

Finalment, a la meva família, sense ells no hauria pogut fer res. I a Jaume.

Taula de continguts

RESUM.....	i
AGRAÏMENTS.....	v
Taula de continguts.....	vii
Abreviatures.....	xii
CAPÍTOL 1 INTRODUCCIÓ.....	- 1 -
1.1 Introducció	- 3 -
1.2 Tecnologies de fabricació additiva	- 7 -
1.3 Estereolitografia	- 9 -
1.4 Fabricació additiva de ceràmics	- 13 -
CAPÍTOL 2 FONAMENTS TEÒRICS	- 17 -
2.1 Propietats viscoelàstiques. Reologia	- 19 -
2.1.1 Propietats mecàniques, comportament elàstic.....	- 19 -
2.1.2 Materials viscosos, comportament reològic	- 22 -
2.1.3 Esforços oscil·latoris i viscoelasticitat.....	- 28 -
2.1.4 Assajos mecànics dinàmics	- 30 -
2.1.5 Reologia de resines i suspensions ceràmiques.....	- 32 -
2.1.6 Viscoelasticitat en polímers i compostos	- 34 -
2.2 Sistemes polimèrics fotosensibles	- 37 -
2.2.1 Mecanismes de fotopolimerització	- 37 -

Taula de continguts

2.2.2	Fotoiniciadors.....	- 39 -
2.3	Suspensions ceràmiques.....	- 40 -
2.3.1	Característiques de les suspensions.....	- 40 -
2.3.2	Suspensions poc concentrades per reforç mecànic	- 43 -
2.3.3	Suspensions molt concentrades per obtenció de ceràmics	- 44 -
CAPÍTOL 3	OBJECTIUS	- 47 -
3.1	Motivació	- 49 -
3.2	Objectius	- 50 -
CAPÍTOL 4	MATERIALS, PROCESSOS I EQUIPS DE FABRICACIÓ ADDITIVA	- 53 -
4.1	Introducció.....	- 55 -
4.2	Materials	- 56 -
4.2.1	Resines acríliques	- 56 -
4.2.2	Pols ceràmica d'alúmina	- 63 -
4.2.3	Additius	- 75 -
4.3	Preparació de les tintes.....	- 76 -
4.4	Metodologia i equips de fabricació additiva.....	- 79 -
4.4.1	Sistema DLP.....	- 79 -
4.4.2	Sistema LCD.....	- 81 -
CAPÍTOL 5	RESINES ACRÍLIQUES IMPRESSES PER SLA-DLP	- 83 -
5.1	Introducció.....	- 85 -
5.2	Fotopolimerització frontal de resines acríliques.....	- 86 -
5.2.1	Paràmetres rellevants	- 86 -
5.2.2	Model de fotopolimerització frontal.....	- 88 -

5.3	Optimització de la impressió i caracterització mecànica de la resina base impresa	- 91 -
5.3.1	Paràmetres d'impressió.....	- 91 -
5.3.2	Propietats mecàniques a compressió.....	- 98 -
5.4	Formulació, impressió i caracterització mecànica de la resina reforçada impresa	- 103 -
5.4.1	Formulació de la suspensió	- 103 -
5.4.2	Propietats mecàniques a compressió.....	- 111 -
5.4.3	Efecte de l'altura de capa	- 115 -
5.5	Conclusions	- 116 -
CAPÍTOL 6	RESINES ACRÍLIQUES IMPRESSES PER SLA-LCD	- 119 -
6.1	Introducció	- 121 -
6.2	Impressió i caracterització mecànica de la resina base impresa	- 122 -
6.2.1	Paràmetres d'impressió.....	- 122 -
6.2.2	Propietats mecàniques	- 126 -
6.2.3	Propietats viscoelàstiques	- 139 -
6.3	Formulació de les tintes de resina reforçada	- 148 -
6.3.1	Selecció de l'alúmina i el dispersant.....	- 148 -
6.3.2	Optimització i caracterització de les suspensions	- 157 -
6.4	Caracterització mecànica i viscoelàstica de la resina reforçada impresa.....	- 167 -
6.4.1	Propietats mecàniques	- 167 -
6.4.2	Grau de conversió i propietats viscoelàstiques	- 176 -

Taula de continguts

6.5	Conclusions	- 184 -
CAPÍTOL 7	RESINES HÍBRIDES EPOXI-ACRÍLIQUES IMPRESES PER SLA-LCD	- 189 -
7.1	Resines híbrides	- 191 -
7.2	Caracterització de les resines híbrides base: HT60 i E60	- 193 -
7.3	Formulació de les suspensions amb resines híbrides	- 201 -
7.4	Propietats mecàniques	- 206 -
7.5	Propietats viscoelàstiques	- 210 -
7.6	Conclusions	- 221 -
CAPÍTOL 8	DESENVOLUPAMENT DE SUSPENSIONS CONCENTRADES D'ALÚMINA PER SLA-DLP	- 225 -
8.1	Introducció	- 227 -
8.2	Formulació de suspensions concentrades	- 228 -
8.2.1	Selecció i optimització del dispersant	- 229 -
8.2.2	Optimització del contingut en alumina	- 236 -
8.3	Impressió i tractaments tèrmics	- 238 -
8.3.1	Impressió per SLA-DLP	- 238 -
8.3.2	Tractaments tèrmics	- 241 -
8.3.3	Caracterització de les peces ceràmiques	- 249 -
8.4	Millora del cremat de la part orgànica per addició de PEG	- 258 -
8.4.1	Formulació de suspensions concentrades amb PEG	- 258 -
8.4.2	Impressió per SLA-DLP	- 264 -
8.4.3	Tractaments tèrmics	- 266 -
8.4.4	Caracterització de les peces ceràmiques	- 272 -

8.5	Conclusions	- 278 -
CAPÍTOL 9	CONCLUSIONS	- 283 -
	Referencies.....	- 297 -

Abreviatures

3D – Tridimensional

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

ATR – Reflectància total atenuada

BET – Teoria de Brunauer-Emmett-Teller

d – Dosi energètica

d₁₀ – Percentil 10 de distribució de mida de partícula

d₅₀ – Percentil 50 de distribució de mida de partícula

d₉₀ – Percentil 90 de distribució de mida de partícula

DG – Èter diglicidil de bisfenol-A

DGMA – Mescla de DG i HMPA

DIC - Correlació d'imatge digital

DIW – Impressió directa de tinta o robocasting

DLP – Processat digital d'imatge

DMA – Assaig mecànic dinàmic

DMAP – 4-(dimetilamino)piridina

DMD – Dispositiu de micromiralls digital

D_p – Constant de profunditat de penetració de la llum

DSC – Calorimetria d'escombrat diferencial

DTMA – Assaig mecànics dinàmics amb escombrat de temperatura.

E – Mòdul elàstic

E* – Mòdul complex (a tracció, compressió o flexió)

E' – Mòdul d'emmagatzematge (a tracció, compressió o flexió)

E'' – Mòdul de pèrdues (a tracció, compressió o flexió)

E60 – Mescla de resina SPOT-E al 60 % amb DGMA al 40 %

E_c – Energia crítica de curat

FDC – Deposició fosa de ceràmics

FPP – Fotopolimerització frontal

FT-IR – Espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier

f – Freqüència

G – Mòdul de cisallament

G* – Mòdul complex de cisallament

G' – Mòdul d'emmagatzematge de cisallament

G'' – Mòdul de pèrdues de cisallament

GRA_A – Alúmina GRANALOX NM 9970 F (atomitzada)

GRA_D – Alúmina GRANALOX NM 9970 F (desagregada)

HMPA – Anhídrid hexahidro-4-metilftàlic

HT60 - Mescla de resina SPOT-HT al 60 % amb DGMA al 40 %

I – Intensitat lumínica

J – Compliància

K – Taxa efectiva de conversió

LAOS – *Low angle oscillation amplitud*

LCD – Monitor per cristall líquid

LDPE – Polietilè de baixa densitat

LED – Díode emissor de llum

LUP – LUPEROX 531M60

LVE – zona de viscoelasticitat lineal

M' – Mòdul d'emmagatzematge

M'' – Mòdul de pèrdues

MIP-SLA – Projecció d'imatge emmascarada basada en estereolitografia

P – Porositat

PEG – Polietilenglicol

PSD – Distribució de mida de partícula

R+D – Recerca i desenvolupament

SAOS – *Small angle oscillation amplitude*

SCHAR – Alúmina Scharlab AL08301000

SEM – Microscòpia electrònica d'escombrat

SLA – Estereolitografia

SLA-DLP – Estereolitografia per DLP

SLA-LCD – Estereolitografia per LCD

T_{endset} – Temperatura de transició en el final de la caiguda de propietats

T_g – Temperatura de transició vítria

TGA – Anàlisi termogravimètric

T_{loss} – Temperatura de transició en el valor màxim del mòdul de pèrdues

T_{onset} – Temperatura de transició en l'inici de la caiguda de propietats

TT – Tractament tèrmic

T_{tan} – Temperatura de transició en el valor màxim de $\tan \delta$

UV – Ultraviolat/da

z_f – Profunditat de curat

γ – Deformació de cisallament

$\dot{\gamma}$ – Velocitat de deformació de cisallament

δ – Angle de desfasament entre el mòdul d'emmagatzematge i el de pèrdues

ϵ – Deformació

η – Viscositat dinàmica

η^* – Viscositat complexa

θ – Coeficient de Poisson

μ – Factor d'atenuació del material

ρ_V – Densitat per volum

ρ_a – Densitat aparent

σ – Tensió

σ_E – Límit elàstic

τ – Tensió de cisallament

χ – Conversió polimèrica

ω – Velocitat angular

ϕ – Factor adimensional de conversió

CAPÍTOL 1

INTRODUCCIÓ

La impressió tridimensional (3D) o fabricació additiva ha estat en expansió durant els últims temps. Noves tecnologies i materials s'han anat desenvolupant i molts d'ells han arribat al mercat. Dos tecnologies destaquen especialment donada la seva versatilitat i baix cost associat. Les primeres són les que funcionen amb un sistema d'extrusió del material i, les segones, les que funcionen sobre un bany de resina líquida que fotopolimeritza de forma localitzada. Aquest treball es centrarà en l'obtenció de materials millorats per a fabricació additiva basada en aquesta última tecnologia. En aquest capítol s'introduiran les tecnologies de fabricació additiva, el seu funcionament, característiques i possibilitats.

1.1 Introducció

La fabricació additiva o impressió 3D és una tecnologia de fabricació relativament nova. Tot i basar-se en anteriors tecnologies, no és fins 1986 que apareix la primera tecnologia d'impressió 3D moderna, la estereolitografia (SLA) [1]. Tot i tenir una història de menys de 40 anys, l'interès en aquest tipus de fabricació ha augmentat de forma exponencial a partir dels anys 2000, Figura 1-1. La quantitat de documents publicats fent referència a aquestes tecnologies cada cop és més gran, indicant el creixement en l'interès tant d'organismes d'investigació com a nivell industrial.

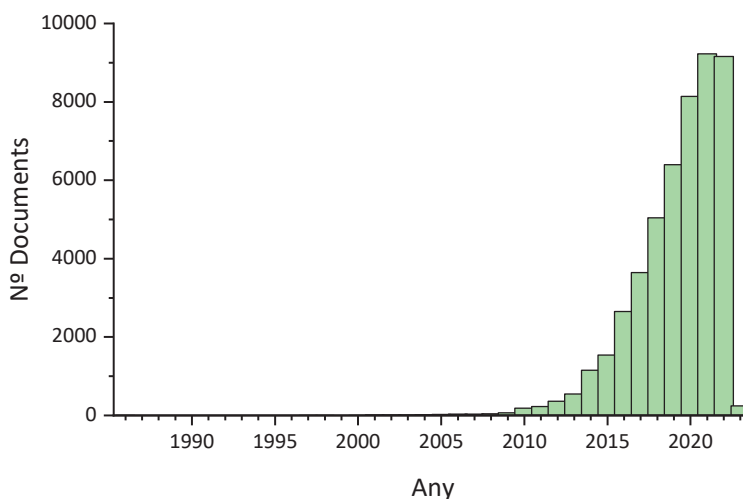


Figura 1-1 Evolució amb els anys del nombre de documents indexats recollits per Scopus amb el terme "additive manufacturing". Dades fins el 19/11/2022.

La fabricació additiva es defineix com el procés d'unir material, normalment en forma de capes, per tal d'obtenir un objecte tridimensional, de forma oposada a la fabricació sostractiva [2]. La fabricació sostractiva és aquella que es defineix com la producció d'objectes a través de la sostracció de material en forma de pols, ferritja o encenalls d'un bloc de material base, per a donar-li la forma final. Moltes operacions d'acabat d'objectes es basen en operacions de sostracció.

Existeixen moltes diferències entre la fabricació tradicional per emmotllat, la fabricació sostractiva i la fabricació additiva, Figura 1-2.

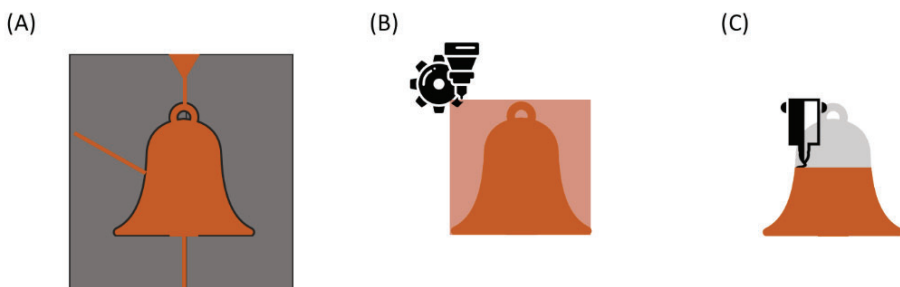


Figura 1-2 Diferències entre fabricació per emmotllat, sostractiva o additiva.

Els avantatges de la fabricació sostractiva i additiva respecte la fabricació per emmotllament és el clar estalvi econòmic en la fabricació de peces de fabricació, com el propi motlle. Un equip de fabricació additiva, igual que un de fabricació substractiva, utilitza les mateixes eines per a fabricar qualsevol tipus d'objecte. La fabricació de motlles específics fa que l'inici d'una producció per emmotllament tingui un cost elevat, mentre per a les altres tecnologies, el cost de producció d'una peça és sempre constant. Un cop es produeixen series del producte molt grans, el cost del motlle s'amortitza i el cost de producció és molt menor que per a les altres. Per tant, per a series de producció petites, la fabricació additiva o sostractiva és idònia. Per contra, per a series mitjanes o

grans, l'emmotllament és més econòmic. Al tractar-se d'una producció peça a peça, els objectes fabricats amb les tecnologies de sostracció o addició, també permeten la personalització de productes, ja que el cost associat no canvia. En canvi, per a un producte obtingut per emmotllat, el cost es dispararia.

Actualment, els objectes fabricables per fabricació additiva es poden obtenir per fabricació sostractiva i viceversa. La principal diferència entre una tecnologia i l'altra és el consum de material. En fabricació sostractiva, es parteix d'un bloc de material i es genera un residu del material sobrant per a la fabricació del objecte desitjat. Aquest residu no es reincorpora al procés tal qual, i s'ha de gestionar adequadament. En canvi, en fabricació additiva, el materials emprat és únicament el que forma l'objecte i, en alguns casos, materials de suport. La resta de material base no utilitzat és pot reutilitzar sense problema. Aquest fet fa que la fabricació additiva sigui preferible en termes d'economia verda i circular sobre la sostractiva. Tot i així, alguns productes produïts per tecnologies de fabricació additiva requereixen d'un acabat per mètodes sostractius [3].

Així doncs, la fabricació additiva es basa en la superposició de capes del material per a formar l'objecte final desitjat. El procés s'inicia amb la realització del disseny 3D de l'objecte mitjançant un software de disseny. Aquest disseny es passa a través d'un segon software encarregat de laminar el disseny 3D en capes d'un gruix establert. El gruix depèn de cada tecnologia i material, però és normalment un paràmetre que es pot consignar i modificar. Un cop formades les capes d'impressió, l'equip de fabricació additiva construeix l'objecte creant cada capa una sobre l'altra, Figura 1-3.



Figura 1-3 Esquema de treball de les tecnologies de fabricació additiva.

Els principals avantatges de la fabricació additiva són:

- Sèries de producció curtes són econòmicament viables.
- Possibilita canvis ràpids en el disseny de la peça, facilitant el desenvolupament del producte i reduint el temps entre desenvolupament i producció de mercat.
- Es poden produir objectes personalitzats a un cost raonable.
- Possibilita la reducció de residus de material respecte altres tipus de fabricació.
- Facilita la fabricació d'objectes de geometria complexa, sense penalitzar el temps ni el cost de fabricació.
- Introdueix la possibilitat de fabricació al moment, facilitant la cadena de producció de components, ajudant a la reducció d'estoc i temps d'entrega. Per exemple, si la producció de recanvis es pot fabricar mitjançant fabricació additiva, no fa falta tenir un estoc de peces de recanvi, només farà falta fabricar-les en el moment que es requereixin.

1.2 Tecnologies de fabricació additiva

Amb el pas del temps, s'han desenvolupat diferents tecnologies de fabricació additiva. Aquestes, s'han agrupat per famílies sota la normativa ASTM F2792. Aquesta normativa divideix les tecnologies de fabricació additiva en 7 grups: dipòsit de material, dipòsit d'aglutinant, fusió de llit en pols, dipòsit directe, laminat per fulls, extrusió de material i bany fotopolimeritzable.

Dipòsit de material, conegut com *material jetting*, es basa en el dipòsit de gotes d'un material que són dipositades una a una i per capes per a formar l'objecte tridimensional.

El dipòsit d'aglutinant, coneguda com *binder jetting*, es diposita gotes d'un material aglutinant, normalment de caràcter polimèric, sobre un llit de pols del material. L'aglutinant manté les partícules de la capa unida, i forma l'objecte tridimensional, afegint una capa de pols sobre l'altra.

La fusió de llit en pols, o *powder bed fusion*, utilitza un làser per a fondre el material en una capa en pols punt a punt. Un cop finalitzada una capa, l'equip cobreix la capa anterior amb una nova capa de material en pols on s'imprimirà la forma de la següent capa. Un cop el material refreda i solidifica després de fondre, forma un objecte sòlid i continu. Existeix una variant d'aquesta tecnologia on el material no acaba de fondre si no que simplement sinteritza a causa de les altes temperatures.

El dipòsit directe d'energia, anomenada en anglès *directed energy deposition*, utilitza una font directa d'energia tèrmica com un làser o feix d'electrons per a fondre el material aportat en forma de pols o filament i dipositar-lo directament. És similar i, en essència, és un procés de soldadura.

El laminat per fulls, o *sheet lamination*, utilitza fulls del material que es tallen en la forma de la capa desitjada i s'uneixen. Presenta una gran pèrdua de material en les parts tallades, però permet la fabricació de materials multicapa amb facilitat.

Existeixen diverses tècniques d'extrusió de material, *materials extrusion*. Aquestes tecnologies utilitzen un sistema de dispensació a través d'una tovera que extrusiona el material i el diposita línia a línia per a formar la capa. El material extrusionat pot ser un material viscos que formi un gel o un material fos que solidifiqui un cop dipositat.

Finalment, les tecnologies de bany fotopolimeritzable, *vat photopolimerization*, utilitzen un polímer líquid fotosensible contingut en una cubeta o contenidor on s'exposa selectivament a una font de llum que polimeritzi el material, per a formar una capa sòlida.

Actualment, per la seva versatilitat i disponibilitat, destaquen sobretot dos d'aquestes tecnologies per a la fabricació de polímers i ceràmics[2,4–6]. Aquestes són les basades en extrusió de material, ja sigui per extrusió d'una pasta o un material en estat fos, i les de bany fotopolimeritzable. Les dues són tecnologies econòmiques i no requereixen de grans instal·lacions. La seva senzillesa d'ús i l'existència de models de baix cost, les han convertit en tecnologies domèstiques. Al mateix temps, la fabricació dels equips com a equips de consum ha fet que aquestes tecnologies es desenvolupin ràpid.

Les tecnologies de bany fotopolimeritzable destaquen sobre les tecnologies d'extrusió presentant una major resolució que permet la fabricació de peces amb un millor acabat. Per contra, és una tecnologia més bruta al treballar amb resina en estat líquid i requereix d'un procés de neteja de la peça acabada. A

més a més, els materials utilitzats solen presentar males propietats mecàniques i un cost més elevat.

El conjunt d'aquest treball utilitza equips basats en les tecnologies de bany fotopolimeritzable, que es coneixen comunament com estereolitografia. Concretament, s'aplica aquesta tecnologia a materials basats en alúmina, tant amb baix contingut per a reforçar la peça final polimèrica com amb elevat contingut per a obtenir una peça final ceràmica.

1.3 Estereolitografia

La estereolitografia (SLA) sorgeix com la primera tecnologia de fabricació additiva quan Charles W. Hull patenta un aparell, amb diverses configuracions, que permet construir un objecte tridimensional a partir d'una font de radiació i un polímer fotosensible al 1986 [1].

El nom de SLA fa referència actualment a els equips de tecnologies de bany fotopolimeritzable que utilitzen un làser com a font de radiació. El làser, escombra la capa de resina a curar selectivament per a polimeritzar el material. Tot i això, aquesta primera patent ja tenia en consideració l'ús d'altres fonts de radiació susceptibles de fotopolimeritzar la capa del material. El làser es pot focalitzar i cura la resina punt per punt, en canvi, altres fonts de radiació com pot ser una bombeta, emeten en totes direccions i requereixen d'una màscara que impedeixi l'arribada de la radiació a les parts que no han de polimeritzar. Aquesta màscara a donat nom a aquest grup de tecnologies, que

s'anomenarà projecció d'imatge emmascarada basada en estereolitografia (MIP-SLA).

Actualment, existeixen diferents mètodes d'emascarar la llum i generar la capa. Els principals són l'ús d'un sistema "processat digital de llum" (*digital light processing, DLP*) i l'ús d'una pantalla "monitor per cristall líquid" (*liquid crystal display, LCD*) [7]. El sistema DLP patentat per Texas Instruments utilitza un dispositiu de micromiralls digital (DMD). Aquest dispositiu consisteix en una màscara dinàmica de miralls de mida micromètrica disposats sobre una matriu d'un xip. Els miralls s'alternen ràpidament per a dirigir a través de les lents la llum cap a les zones a fotopolimeritzar. Al tractar-se d'una tecnologia patentada, l'ús de projectors DLP és més costós econòmicament que l'ús de pantalles LCD. Aquestes s'utilitzen com a capa d'emascarament més econòmiques que els sistemes DLP. Simplement, deixen passar la radiació a través de les zones especificades per a fotopolimeritzar la resina, a través de senyals elèctriques. Si bé els sistemes SLA-LCD es van desenvolupar a través de pantalles LCD convencionals amb fonts de radiació de llum visible, actualment els sistemes d'impressió utilitzen fonts de radiació monocromàtica en l'espectre ultraviolat (UV).

A més del tipus de màscara utilitzada, hi ha diferències amb la font lumínica emprada. A part del làser utilitzat en estereolitografia, els sistemes fotosensibles es poden activar mitjançant una bombeta de projector, sempre que emeti en la longitud d'ona adequada, o un sistema de LEDs. Normalment els sistemes de DLP funcionen amb una bombeta de projector i les pantalles LCD amb un sistema de LEDs [8].

La primera patent de Hull ja tenia en consideració la possibilitat d'utilitzar diverses configuracions d'impressió, tenint la font lumínica a sota o a dalt del bany de resina [1].

El sistema on la font lumínica es troba sota el bany de resina es coneix com *bottom up* o sistema per aixecament de plataforma de construcció [9], Figura 1-4. En aquesta disposició, la plataforma parteix d'estar en contacte amb la base de la cubeta de la resina i es va elevat una distància determinada per cada capa, conegut com altura de capa. Un cop desplaçada la distància de l'altura de capa, l'altura es manté i s'irradia la capa a construir durant un determinat temps que el material triga en polimeritzar, des de la part de sota. Per a poder treballar en aquesta disposició, el fons de la cubeta o dipòsit d'impressió ha de ser transparent a la font de radiació. Un cop polimeritzada la capa, la plataforma s'eleva una altura de capa més, la resina líquida emplena la obertura entre la base i la capa anterior, i l'equip exposa la nova capa a la radiació. En aquest cas, la font de llum i la mascara poden ser de qualsevol dels tipus descrits.

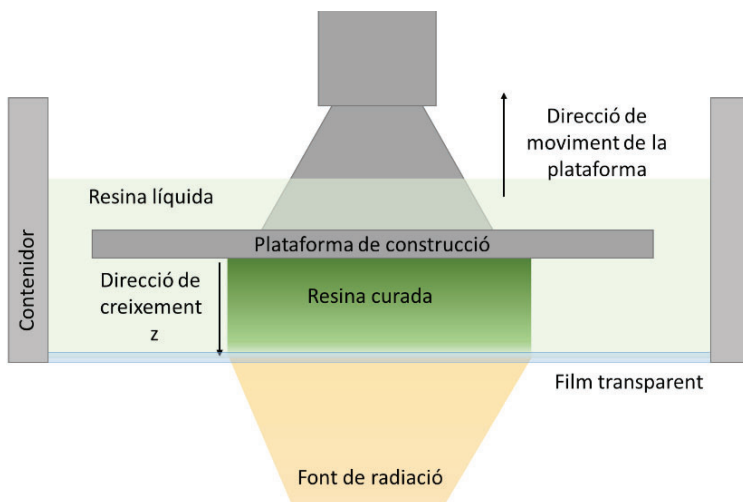


Figura 1-4 Esquema del funcionament d'un equip per aixecament de plataforma de construcció o bottom up.

Existeix una segona configuració per a les tecnologies basades en SLA. Aquesta altra configuració es coneix com *top down* o sistema per immersió de la plataforma [9], Figura 1-5. En aquest cas la plataforma de construcció parteix del nivell superior de la resina líquida, i es va introduint en la cubeta capa a capa. És habitual que aquest tipus de sistemes presentin un anivellador per a eliminar excessos de resina en la capa superior si es donés el cas. En aquest tipus de configuració no és habitual l'ús de pantalles LCD, només l'ús de làsers o sistemes de projecció per DLP.

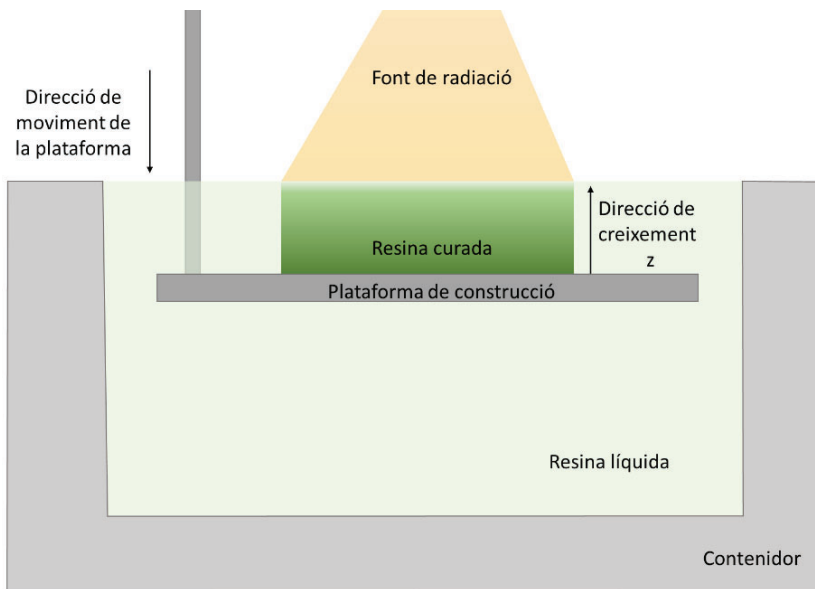


Figura 1-5 Esquema del funcionament d'un equip per immersió de plataforma de construcció o top down.

Cadascuna de les disposicions presenta avantatges i inconvenients.

Els sistemes *bottom up* no necessiten que el dipòsit de resina estigui completament ple, l'altura de la peça no està limitada a la profunditat de la cubeta, no existeix inhibició per oxigen en les resines acríliques i el moviment de l'equip és més ràpid que el sistema *top down*, traduint-se en temps d'impressió més curts. Per contra, el dipòsit ha de ser de fons transparent al sistema d'il·luminació i resistent i, a més a més, com la capa es forma entre la plataforma i el fons de la cubeta, un cop s'eleva la capa es produeix un efecte buit i és necessària força per a aixecar la cubeta i, al mateix temps, es generen forces sobre la peça interna [10].

Els sistemes *top down* en canvi no necessiten força extra ni cap sistema addicional per a aixecar la plataforma, ja que la capa només s'adhereix a la plataforma, per tant no es genera cap tipus de tensió extra sobre el material. Per contra, la altura de la peça està limitada a la profunditat de la cubeta i la cubeta ha d'estar sempre plena, per el que el volum de resina necessària és molt més gran. A més a més, al polimeritzar sobre una superfície líquida, la contracció del material pot generar superfícies corbades [11] i es produeix inhibició per oxigen en resines acríliques [12].

1.4 Fabricació additiva de ceràmics

Tot i que la majoria de tecnologies de fabricació additiva es van desenvolupar en origen per a l'obtenció de materials polimèrics o metalls, amb el temps s'han adaptat per a l'obtenció de ceràmics. La majoria dels processos adaptats es basen en l'obtenció d'un material en verd que després s'ha de sotmetre a un procés de cremat de la part orgànica i sinteritzat, que es poden

realitzar en el mateix tractament tèrmic o per separat, per a obtenir el material final, Figura 1-6.

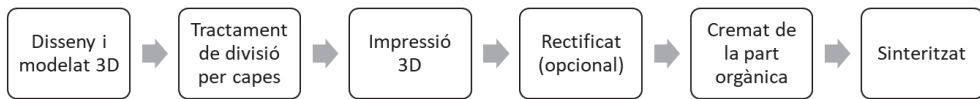


Figura 1-6 Flux de treball per a fabricació additiva de ceràmics de forma indirecta.

Altres tecnologies en canvi fabriquen l'objecte final de forma directa, sense necessitat d'un processat tèrmic posterior, seguint l'esquema tradicional, Figura 1-3. Les tecnologies de fabricació additiva directa inclouen la fusió de llit en pols i el dipòsit directe d'energia, per a ceràmica tècnica. També existeix la possibilitat de fabricar objectes de forma directa amb materials ceràmics tradicionals a través de tecnologies d'extrusió de pasta, però aquesta tecnologia sovint s'utilitza per a fabricació indirecta.

Tot i així, les més destacables són el bany fotopolimeritzable [13,14], la fusió de llit en pols [6,15], l'extrusió de material [4,16], el dipòsit de material [6,17] i el dipòsit d'aglutinant [18,19]. Totes aquestes tenen importància tecnològica i comercial, ja que hi ha empreses que n'exploten la seva viabilitat comercialment, Figura 1-7. Dins aquestes, les més desenvolupades i utilitzades són les de bany fotosensible i extrusió de material.

Les de bany fotosensible inclouen la pròpia estereolitografia a partir dels làser (SLA) i les tecnologies derivades amb altres fonts de radiació (MIP-SLA). Les d'extrusió inclouen principalment el dipòsit directe de tinta (*Direct Ink Writing*, DIW) o robocasting i el dipòsit de ceràmics per fusió (*Fused deposition*

ceramics, FDC). Aquesta última no fon directament el ceràmic sinó que fon el material termoplàstic on es troba incorporat el ceràmic.



Figura 1-7 Fabricants d'equips de fabricació additiva especialitzats en ceràmics. Adaptada de [20].

CAPÍTOL 2

FONAMENTS TEÒRICS

Per tal de desenvolupar tintes per a les tecnologies de SLA és necessari establir unes bases fonamentals per a els aspectes principals. En aquest capítol es tracta de definir totes les característiques i fonaments teòrics necessaris sobre els materials que s'utilitzaran, com els sistemes polimèrics fotosensibles i formulació i caracterització de suspensions ceràmiques. Addicionalment, es definiran conceptes clau sobre reologia i viscoelasticitat que s'utilitzaran al llarg del treball per a caracteritzar tant les resines líquides, com les suspensions ceràmiques i els materials polimeritzats.

2.1 Propietats viscoelàstiques. Reologia

2.1.1 Propietats mecàniques, comportament elàstic

El diagrama tensió-deformació per a un material s'obté sotmetent un material a una força que incrementa lentament i mesurant de forma constant la força aplicada i el canvi dimensional produït. Per exemple, expressant gràficament la tensió de tracció (força entre l'àrea de la secció) en funció de la deformació produïda (variació de la longitud dividit la longitud inicial), Figura 2-1.

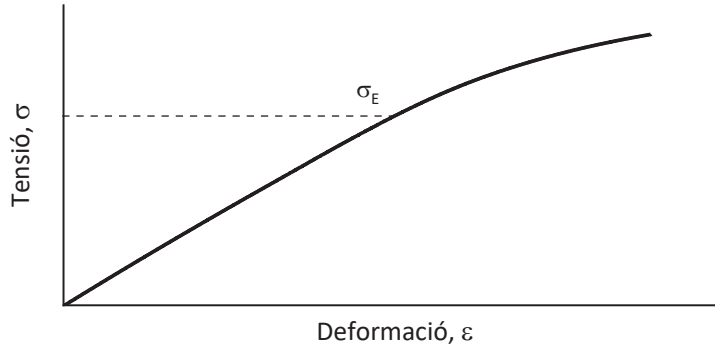


Figura 2-1 Esquema d'un diagrama tensió-deformació.

La part lineal per sota el límit elàstic, σ_E , correspon a la regió elàstica. En aquesta regió, si la deformació és petita, el material experimenta únicament deformació elàstica perfectament reversible quan es deixa de sotmetre a una tensió. La relació que existeix entre la deformació i la tensió en aquest punt

segueix la llei de Hooke, Equació 2-1. La relació entre la deformació i la tensió és el que es coneix com a mòdul elàstic o mòdul de Young, E .

$$\text{Equació 2-1} \quad \sigma = E \cdot \varepsilon$$

Per materials polimèrics, el rang on aquesta relació és lineal i segueix la llei de Hooke és molt limitada en la majoria dels casos.

El diagrama tensió-deformació es pot obtenir a través de diferents disposicions de tensió. Una força aplicada a un sòlid o un líquid molt viscos produeix una tensió resultant. Aquesta tensió s'obté de dividir la força aplicada entre l'àrea perpendicular a la que s'aplica si es tracta d'una força compressiva. Si la força enlloc de comprimir el material s'estira, la tensió s'obté d'igual forma, però en aquest cas es tracta d'una tensió de tracció. Les unitats de tensió equivalen a N/m^2 que es correspon a Pa.

Un altre tipus de tensió esdevé de l'aplicació de forces de cisallament, on la força actua de forma tangencial a la superfície del material. Una tensió de cisalla, τ , deforma el material de forma obliqua, Figura 2-2, i s'obté dividint la força de cisallament entre l'àrea del material on s'aplica.

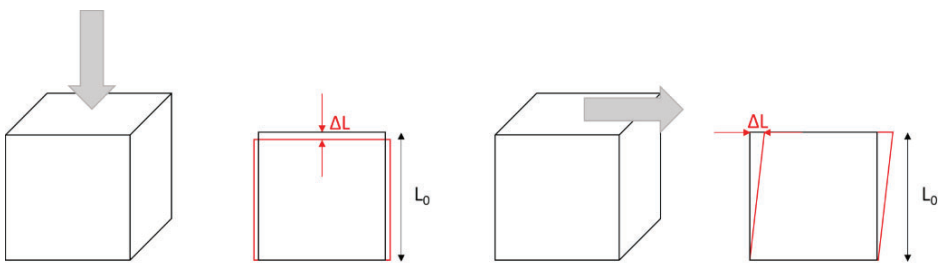


Figura 2-2 Deformació d'un cub per a tensió compressiva, esquerra, i tensió de cisallament, dreta.

El mòdul de cisallament, G , s'obté igual que el mòdul elàstic, a través de la relació lineal entre la tensió i la deformació en la primera zona lineal de

comportament elàstic del material, Equació 2-2. La deformació de cisallament, γ , correspon a l'angle que produeix la tensió aplicada, i a petits angles correspon a la variació longitudinal dividit entre la longitud total inicial. Les unitats per a G també són el Pa.

$$\text{Equació 2-2} \quad \tau = G \cdot \gamma$$

G i E estan relacionades a través de l'Equació 2-3, on θ és el coeficient de Poisson, una constant del material, que presenta valors entre 0 i 0,5. Això significa que E sempre serà major que G .

$$\text{Equació 2-3} \quad G = \frac{E}{2(1+\theta)}$$

Una altra manera d'obtenir el mòdul elàstic d'un material és a partir de tensions de flexió. En aquest cas, el material es sotmet a una força de cisallament a l'àrea central d'una biga de material. Aquesta força provoca una deformació en la zona on s'aplica, deformant la biga. En aquest punt, el material es troba sotmès a tensions de compressió en la part superior i tensions de tracció en la part inferior. Aquestes tensions són màximes en els extrems del material i canvien de forma gradual a través del gruix del material, presentant una zona de tensió neutra en el centre del material, Figura 2-3.

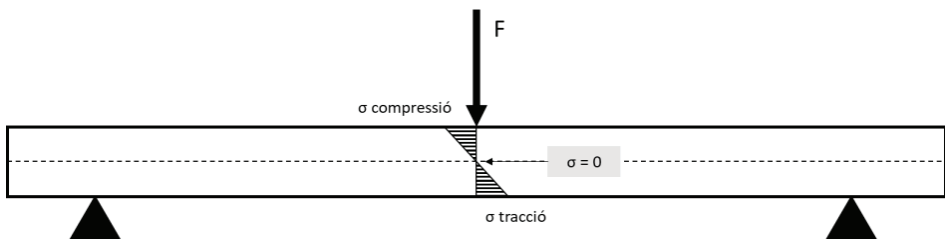


Figura 2-3 Esquema d'un assaig de flexió. Representació de la tensió en funció del gruix de la biga, passant de tensions de compressió en la part superior a tensions de tracció en la inferior.

D'aquesta forma és pot avaluar el mòdul elàstic E , a través d'una tensió tallant i la deflexió generada a flexió, mitjançant la Equació 2-4 i la Equació 2-5, on σ_f és la tensió màxima en el punt mig, F la càrrega aplica, L la longitud entre suports, b és l'amplada de la biga assajada, d el gruix de la biga, ε_f la deformació de la biga i D la deflexió màxima en el centre de la biga.

$$\text{Equació 2-4} \quad \sigma_f = 3FL/2bd^2$$

$$\text{Equació 2-5} \quad \varepsilon_f = 6Dd/L^2$$

En materials amb un comportament viscoelàstic, és a dir, que no presenten un comportament elàstic pur, la tensió resultant al aplicar una deformació depèn, no únicament de la deformació aplicada, sinó també de la velocitat a la que s'aplica, Equació 2-6.

$$\text{Equació 2-6} \quad \sigma = E^* \cdot \varepsilon + \eta^* \cdot d\varepsilon/dt$$

Això es tradueix en que en un assaig convencional per a un material viscoelàstic, el mòdul resultant calculat variarà en funció de la velocitat d'aplicació de l'esforç.

2.1.2 Materials viscosos, comportament reològic

La reologia és la ciència de la deformació i del flux, que enllaça la mecànica de fluids amb l'elasticitat i estableix la correlació entre les variables esforços, deformacions, temperatura i temps de la matèria considerada com un medi continu.

Per definir els diferents paràmetres del flux, s'utilitza el model de dues plaques, Figura 2-4. La placa superior amb una àrea A es mou amb una força F en cisallament resultant en una velocitat v . Entre les plaques separades una distància h es troba el material que experimenta la tensió de cisallament. Per

tal de definir el model de dues plaques es considera que el material entre les plaques presenta una gran adhesió a les plaques i no rellisca sobre elles i que el flux que es produeix és un flux laminar sense turbulències.

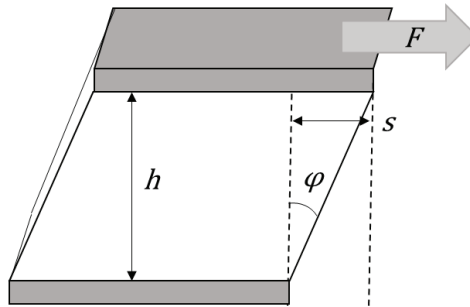


Figura 2-4 Model de dues plaques per a tensions de cisallament.

En el model es defineix la tensió de cisallament com la força de cisallament aplicada entre l'àrea de la placa superior, Equació 2-7, i presenta unitats de tensió en Pa.

$$\text{Equació 2-7} \quad \tau = F/A$$

A diferència que en materials elàstics, els materials viscosos relaxen les tensions de deformació amb el temps si s'aplica una deformació estàtica. Això també significa que si s'aplica una tensió de cisallament definida, el material es deformarà a una velocitat de deformació determinada i no assolirà un valor de deformació estàtic. Per tant, la variable d'interès en comportament reològic no és tant la deformació unitària $\gamma = s/h$, sinó la velocitat de deformació de cisallament $\dot{\gamma}$, que es defineix amb la velocitat de cisallament i la distància entre plaques, Equació 2-8. La velocitat de deformació de cisallament $\dot{\gamma}$ té unitats de s^{-1} .

$$\text{Equació 2-8} \quad \dot{\gamma} = v/h$$

La relació entre la tensió de cisallament aplicada i la velocitat de deformació del fluid és la viscositat dinàmica η , Equació 2-9. Com a tal, presenta unitats de Pa·s.

$$\text{Equació 2-9} \qquad \eta = \tau/\dot{\gamma}$$

Per un fluid idealment viscos a temperatura constant, la viscositat es manté constant i, per tant, la relació entre la velocitat de cisallament i la tensió de cisallament és constant. El comportament d'aquests materials es descriuen com newtonians donat que la Equació 2-9 es coneix com la llei de Newton per a la viscositat.

La majoria de fluids newtonians són líquid de baix pes molecular purs. La mescla de diferents materials o materials purs de major pes molecular, generen fluids on la viscositat depèn de l'esforç de cisallament aplicat.

Existeixen dos respostes principals a la variació de la tensió de cisallament aplicada, o a la velocitat de cisallament. L'augment de viscositat en augmentar el tipus de tensió aplicada es coneix com dilatància. Els materials dilatants solen ser suspensions molt concentrades que en augmentar la tensió aplicada, augmenten les friccions internes en el si del fluid, augmentant la viscositat mesurada. La disminució de la viscositat a mesura que augmenta la tensió o velocitat de cisallament s'anomena pseudoplasticitat. La pseudoplasticitat és el comportament més comú per a la majoria de materials que no són newtonians. Es basa normalment en la orientació del material o deformació en la direcció del flux a mesura que la tensió aplicada és major o la desaglomeració de partícules. La orientació de les molècules o partícules en suspensió en el fluid, disminueix la fricció interna del material per a seguir deformant i resulta en una disminució de la viscositat del material.

Un material pot presentar més d'un d'aquest comportaments. Per exemple, és habitual que un material pseudoplàstic assoleixi un valor mínim a velocitats de cisallament elevades, donat que internament el material ja es troba completament orientat i la seva viscositat no pot disminuir més. En aquest cas, el material assoleix un pla newtonià. També pot donar-se el cas que per exemple una suspensió d'un sòlid, presenti un comportament pseudoplàstic a baixes deformacions, assoleixi un pla newtonià a tensions intermèdies i canviï a un comportament dilatant a tensions encara més elevades.

Al tractar-se de fenòmens de reordenament de l'estructura del fluid durant l'aplicació d'esforços de cisallament, aquests poden ser dependents del temps. Alguns materials presenten només canvis en la viscositat associats a les diferents tensions de deformació com els descrits anteriorment, però d'altres, necessiten de cert temps per a assolir un valor de viscositat constant al canviar la tensió aplicada. Això fa que en aquests material, la viscositat sigui també dependent del temps durant el que s'aplica.

Igual que amb anterioritat, la dependència de la viscositat en el temps es pot donar de forma que aquesta disminueixi fins assolir un equilibri a una velocitat o tensió de deformació constant o augmenti a mesura que es manté aplicada la deformació. Quan la viscositat disminueix en funció del temps d'aplicació, rep el nom de tixotropia. Normalment un material tixotròpic presenta també un comportament pseudoplàstic. Tot i això, la tixotropia i la pseudoplasticitat descriuen fenòmens diferents, per tant, un no inclou l'altre en cap cas i s'han de definir per separat. El cas contrari a la tixotropia és la reopexia o antitixotropia. La reopexia és un fenomen molt menys habitual, però es pot donar en alguns casos on la viscositat augmenta mentre l'esforç aplicat es manté constant.

Per tal de determinar aquest comportament de flux, els materials a estudiar és mesuren amb un reòmetre. En el reòmetre, el material es pot col·locar en diferents tipus de geometries, en funció del tipus de material, que generen esforços de cisallament. El més senzill i utilitzat és la geometria de plat-con o de dos plats de forma cilíndrica, Figura 2-5.

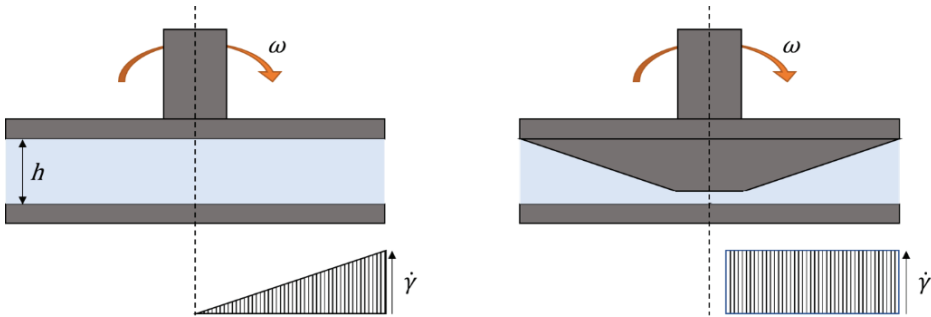


Figura 2-5 Esquema plat-plat (esquerra) i plat-con (dreta).

La deformació aplicada es genera a partir del moviment rotacional del plat superior que genera una tensió o velocitat de cisallament en la mostra col·locada entre els dos plats. Els reòmetres poden treballar controlant la tensió de cisallament aplicada y mesurant la velocitat de cisallament resultant, o a la inversa. En tots dos casos, la senyal donarà la relació entre la velocitat de deformació i la tensió, coneguda com corba de flux, i la relació d'aquestes dues variables amb la viscositat, coneguda com corba de viscositat. En la Figura 2-6 es mostra el comportament de la corba de flux i viscositat per a els diferents tipus de comportament de flux.

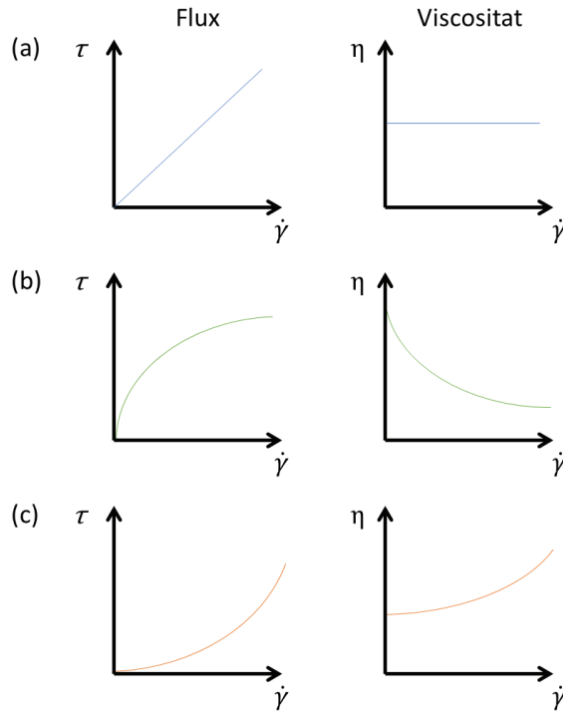


Figura 2-6 Exemple de corbes de flux i corbes de viscositat per a materials (a) newtonians, (b) pseudoplàstics i (c) dilatants en escala lineal.

Quan un material viscos es troba en repòs, tot i no poder mesurar la seva viscositat, presenta un valor de viscositat característic. És el valor de viscositat en repòs. Per a materials predominantment viscosos en repòs, tant newtonians, pseudoplàstics com dilatants, el valor de viscositat en repòs és aproximable realitzant mesures a una baixa velocitat de cisallament. En materials amb un comportament més elàstic en repòs, aquesta viscositat en repòs tendeix a infinit. Aquest materials s'anomenen fluids plàstics.

Els fluids plàstics presenten un comportament de flux quan estan sotmesos a tensions de cisallament, que pot ser newtonià o pseudoplàstic, però un cop en repòs poden formar certa estructura que presenta propietats elàstiques,

que es poden determinar amb altres tipus d'assaigs. Per tant, aquests tipus de fluid presenten propietats viscoelàstiques rellevants.

2.1.3 Esforços oscil·latoris i viscoelasticitat

Quan un material es sotmès a un esforç oscil·lant es produeix una deformació oscil·lant. A no ser que el material sigui perfectament elàstic, la deformació observable patirà un desfasament respecte l'esforç aplicat, Figura 2-7. Aquest desfasament s'anomena angle de fase, δ .

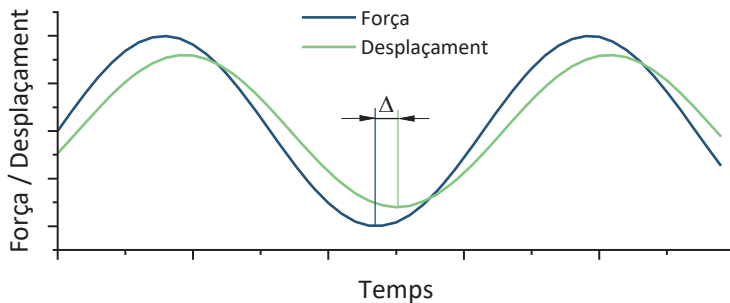


Figura 2-7 Desfasament en el desplaçament al aplicar un esforç sinusoidal en un material viscoelàstic.

La relació entre el màxim de tensió aplicada i el màxim de deformació és el mòdul complex, M^* , que consisteix en un component en fase M' (o mòdul d'emmagatzematge) i un component desfasat 90° , M'' (o mòdul de pèrdues). La relació entre els dos mòduls correspon al factor de pèrdues o $\tan \delta$,

$$\text{Equació 2-10} \quad \tan \delta = M''/M'$$

Un valor de $\tan \delta$ elevat significa que el material presenta un fort comportament no elàstic, mentre que un valor molt petit significa que el material és altament elàstic. Aquest factor està relacionat amb l'energia dissipada en forma de calor durant els cicles de deformació [21].

M' i M'' poden fer referència tant al mòdul elàstic, E , com al mòdul de cisallament, G , depenent del tipus d'esforç aplicat. El mòdul d'emmagatzematge M' és proporcional a l'energia mecànica emmagatzemada en el material durant el període en que s'aplica la tensió. Per contra, el mòdul de pèrdues M'' descriu l'energia dissipada en forma de calor durant el període en que el material es troba sotmès a un esforç. Els valors recíprocs del mòdul són el que s'anomena compliància, J .

El factor de pèrdues, $\tan \delta$, correspon a la relació entre el comportament viscos i l'elàstic. El seu valor no es veu afectat per la geometria de mesura i per tant sempre es pot mesurar amb precisió [21].

Així doncs, es distingeix entre tres comportaments principals en materials:

- Purament elàstic: La tensió aplicada i la deformació generada estan en fase. δ és de 0° . No es perd energia amb l'oscil·lació. Es caracteritzen fàcilment amb assajos mecànics convencionals.
- Purament viscos: L'angle de fase entre la tensió aplicada i la deformació observada és de 90° . En un material viscos, tota l'energia de la deformació és transformada en calor. Es poden caracteritzar completament amb mesures rotacionals en un reòmetre.
- Viscoelàstic: La deformació presenta cert retard respecte la tensió aplicada. L'angle de fase es troba entre 0 i 90° . Es caracteritzen mitjançant assajos dinàmics.

Per tal de mesurar els mòduls i el factor de pèrdues dels materials viscoelàstics s'utilitza un equip d'assajos mecànics dinàmics (DMA) per als

materials amb comportament predominant elàstic, o un reòmetre per als materials on predomina el comportament viscos.

2.1.4 Assajos mecànics dinàmics

Els assajos mecànics dinàmics (DMA) es poden realitzar en qualsevol dels tipus d'assaig mecànic convencionals. Es poden realitzar assajos dinàmics a tracció, compressió, torsió o cisallament i diferents tipologies de flexió. Per als assajos de tracció, flexió i compressió s'obté el valor de E^* , en canvi, per als assajos de cisallament s'obté el valor de G^* . Habitualment els reòmetres només treballen amb forces de cisallament perquè és l'única forma de mesurar un material on predomina el comportament viscos; en canvi, en el DMA és habitual la resta d'assajos dinàmics.

El mòdul complex d'un material viscoelàstic dependrà principalment de tres variables: temperatura, freqüència i l'esforç. L'esforç es pot determinar a través d'un màxim de tensió o un valor de deformació específic. Així doncs, els tipus de mesures més habituals consisteixen en mantenir dos d'aquestes variables fixes al mateix temps que la tercera va canviant dins del rang a estudiar.

En DMA, el mètode més habitual de treball és mantenir una freqüència i esforç, i escombrar un rang de temperatures d'interès. D'aquesta forma es pot estudiar el comportament mecànic de la mostra en funció de la temperatura, i determinar temperatures de transició.

La resta de mesures a temperatura constant són més característiques dels assajos amb reòmetre, però també es poden portar a terme amb un DMA i, de

fet, són necessàries per a poder realitzar un assaig amb rampa de temperatura de forma correcta.

Els assajos a una deformació i temperatura constants variant la freqüència d'assaig permeten, especialment en materials més viscosos, extrapolar en funció del comportament a baixes freqüències com es comportarà el material en repòs. El mòdul de qualsevol material sempre serà major a major freqüència d'assaig, ja que una major freqüència es tradueix a una major velocitat de deformació i, per tant, deixa menys temps per a fluir a la part viscosa.

El tercer tipus d'assaig es realitza a freqüència i temperatura constant, variant el grau de deformació aplicat. En aquest assajos es pot definir un grau de deformació que vagi en augment o una tensió que vagi augmentant. Com el mòdul depèn de la temperatura i la freqüència, en aquest tipus d'assaig el mòdul ha de ser constants fins un límit de proporcionalitat. Aquesta zona de petites deformacions fins el límit de proporcionalitat o punt de flux, s'anomena rang de viscoelasticitat lineal (LVE). Sobrepassant aquesta zona, el material presenta deformació plàstica i es troba fora de l'equilibri.

Normalment, en els altres tipus d'assaig es treballa en deformacions que es trobin dins el rang LVE, per a determinar-ne les diferents propietats. Treballar en aquest mètode rep el nom de mesures d'esforç oscil·latori d'angle petit (SAOS). De forma menys habitual, es pot treballar a altes deformacions si el material a estudiar estarà en servei fora del rang LVE. Aquestes mesures s'anomenen d'esforç oscil·latori d'angle gran (LAOS) [21,22].

Existeix un quart mètode habitual d'assaig on s'estableix un valor per a cadascuna de les tres variables i es mesura el mòdul en funció del temps.

Aquest tipus d'assaig és habitual per a sistemes reactius on el material sofreix algun tipus de canvi químic o físic durant l'assaig. Aquest tipus d'assaig es poden realitzar per a caracteritzar el procés de curat o vulcanitzat d'un polímer. En el cas de materials per a estereolitografia, és pot utilitzar un sistema especial per a irradiar la mostra de mesura amb llum UV, de forma que el material polimeritza durant la mesura de les seves propietats viscoelàstiques per tal de caracteritzar aquest procés.

Existeixen altres tipus d'assaig específics per a determinar altres propietats dels materials com temps o temperatura de relaxació, fluència, forces de contracció, o la pròpia contracció lineal del material.

De forma general, els canvis en les propietats viscoelàstiques o reològiques d'un material són notables quan canvien d'ordre de magnitud. A més a més, les propietats de diferents material o un mateix material en condicions de mesura diferents, poden canviar ordres de magnitud. Per això, el més habitual és representar els resultats de DMA i reologia en escala logarítmica majoritàriament, tret de en variables com la temperatura i el temps [22].

2.1.5 Reologia de resines i suspensions ceràmiques

Les resines polimèriques contenen d'un o més monòmers o oligòmers de diferents pesos moleculars en les seves composicions, a banda de diferents additius en un menor rang. De forma general, la mida de les molècules primàries de la resina en determinarà la viscositat resultant, sent la viscositat major a mesura que els oligòmers són de major pes molecular. Amb aquesta base i en funció de les definicions anteriors per als diferents tipus de fluids, es defineix que la majoria de resines de baix pes molecular i pocs components diferents, presentaran un comportament newtonià. En canvi, aquelles resines

amb una viscositat molt elevada o que presentin molts tipus diferents de molècules en la seva composició, tendiran a presentar un comportament pseudoplàstic.

Si a la resina se l'hi afegeix un sòlid en suspensió, el seu comportament pot canviar. De forma general, la seva viscositat augmentarà a mesura que s'augmenti el contingut en sòlid en suspensió.

A més a més, aquelles resines que presentin un comportament pseudoplàstic de partida veuran com aquest comportament s'accentua. També, aquelles resines amb comportament newtonià començaran a presentar pseudoplasticitat a certa concentració de partícules sòlides en suspensió. Tot i així, és possible que per a concentracions molt baixes de partícules, la resina mantingui el comportament newtonià. Finalment, a suspensions molt concentrades, és habitual que el material comenci a presentar un comportament dilatant a altes velocitats de cisallament.

Les suspensions molt concentrades presentaran també un component elàstic important, de forma que aquestes es poden caracteritzar mitjançant assajos dinàmics. Els assajos dinàmics ajudaran a predir l'estabilitat de les suspensions preparades. Per a determinar l'estabilitat es realitzen assajos d'escombrat en freqüència on, per conveni, es determina que si el mòdul d'emmagatzematge a una freqüència de $0,001 \text{ s}^{-1}$ és superior a 10 Pa i G' és superior a G'' , la suspensió serà estable [23]. El comportament en aquesta zona de baixes freqüències també serà determinant a l'hora de predir l'estabilitat de la resina.

2.1.6 Viscoelasticitat en polímers i compostos

Si un material viscoelàstic es sotmet a una tensió constant, el material es deforma amb el temps perquè les molècules que el conformen en reorienten per tal de minimitzar la tensió a la que està sotmès.

Si s'aplica un esforç oscil·latori, la deformació disminueix a mesura que augmenta la freqüència d'oscil·lació perquè el material té menys temps per a reordenar les molècules. Per tant, el material es torna més rígid a altes freqüències que a baixes freqüències, el que significa que el mòdul elàstic del material augmenta a mesura que augmenta la freqüència.

Per un altra banda, incrementant la temperatura, les molècules es poden reordenar més fàcilment, per el que la deformació assolible per a una mateixa tensió és més gran. Això es tradueix en una disminució del mòdul elàstic. Existeixen excepcions on, per exemple, a majors temperatures la mobilitat afavoreix la reordenació del material formant zones semicristal·lines que augmenten el mòdul resultant.

Així doncs, les propietats viscoelàstiques d'un material depenen de la temperatura en la que es troba i el tipus de tensió al que es troba sotmès. Un mòdul mesurat a temperatura ambient a una certa freqüència, serà equivalent a una mesura a major temperatura i major freqüència. Els mòduls mesurats a altes temperatures es corresponen als mòduls mesurats a baixes freqüències i viceversa.

En la Figura 2-8 es pot observar una corba de DMA per a un material polimèric termoplàstic estàndard.

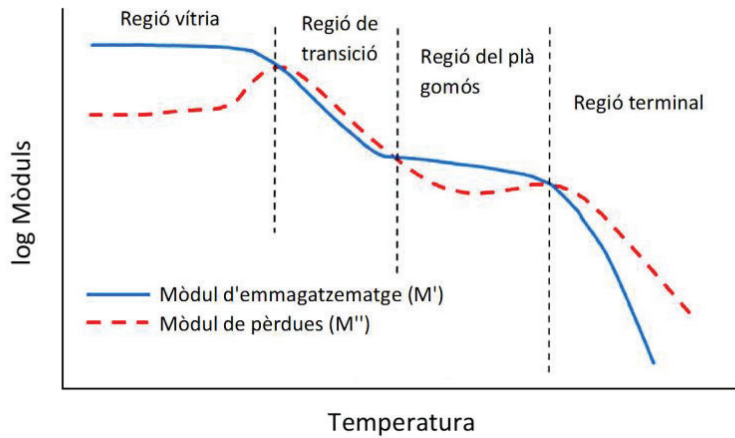


Figura 2-8 Corba de mòdul vs temperatura per DMA per a un material termoplàstic comú.

Tots els materials viscoelàstic presenten el mateix tipus de corba en funció de la temperatura. En alguns casos a temperatura ambient el material es troba més proper a una zona o una altra, i aquest factor és el que defineix les propietats del material. En un material polimèric el més desitjable és que a temperatura ambient, es trobi dins la regió vítria. En aquesta zona el material presenta un mòdul elàstic elevat i una component de flux molt baixa. Si augmenta més la temperatura, s'arriba a assolir la temperatura de transició i el material guanya mobilitat en les seves cadenes. Depenent dels valors entre els mòduls i $\tan \delta$, el material podrà començar a deformar de forma notable a partir d'aquest punt, o es mantindrà com un sòlid amb un mòdul elàstic reduït. La caiguda de propietats sol acabar a una temperatura on el material estabilitza el seu mòdul elàstic. Aquesta zona de mòdul constant s'anomena regió de comportament gomós. Els materials que a temperatura ambient es troben en aquesta regió són els polímers elastomèrics. Aquesta zona pot ocupar un gran rang de temperatures o ser casi inexistent, dependent de les

característiques del material. Finalment, a més temperatura, s'assoleix la regió terminal on el material fon, i es comporta com un líquid. En polímers termoestables, no s'assoleix la regió terminal, ja que el material es degrada abans d'arribar a la temperatura necessària. Tot i així, els valors de mòdul i temperatures on es produeixen les transicions són indicatius de l'estat del termoestable.

El DMA és l'eina més sensible a l'hora de determinar la T_g d'un material. El valor de T_g pot ser indicatiu de l'existència de parts cristal·lines en el material i del grau de reticulació del polímer estudiat.

La cristal·linitat del material afecta sobretot al comportament del material en la regió de comportament gomós, però també pot augmentar lleugerament el valor de T_g . Majors mòduls en la zona per sobre de T_g són indicadors de major cristal·linitat en el material. Sovint la presència de zones semicristal·lines és pot observar amb l'aparició d'un segon pic menys intens en $\tan \delta$ [22].

El grau de reticulació afecta amb major mesura el valor de T_g . Una major reticulació significa una menor distància entre les unions de diferents cadenes del polímer. Al disminuir aquesta distància, augmenta l'energia necessària per a moure aquestes cadenes i per tant, n'augmenta la T_g . Al mateix temps, a mesura que augmenta el grau de reticulació, hauria d'augmentar el mòdul en la regió gomosa [22].

Per últim, el comportament del material en la temperatura de transició també pot ser indicatiu de si una mescla de polímers és compatible o es troba separada en diferents fases. Si el material és completament compatible, només presentarà una caiguda de mòdul en el rang de la T_g , si el material és

incompatible i es troba separat, la mescla resultant mostrarà les caigudes de T_g corresponents a cadascun dels materials que el conformen [21,22].

2.2 Sistemes polimèrics fotosensibles

2.2.1 Mecanismes de fotopolimerització

Els sistemes de fabricació additiva basats en fotopolimerització estan basats en l'ús de monòmers o oligòmers en estat líquid que poden ser fotopolimeritzats o curats per exposició a una determinada font de llum, d'una determinada longitud d'ona. Aquesta energia en forma de llum activa un fotoiniciador que inicia una reacció de polimerització i de la resina líquida s'obté un material termoestable. Habitualment, aquests fotoiniciadors presenten una reactivitat per longitud d'ona petites, majorment llum ultraviolada (UV) per sota 400 nm [24].

Els monòmers o oligòmers basats en metil metacrilat són els utilitzats habitualment per a la formulació de resines per a fabricació additiva [25,26]. Aquest tipus de resina polimeritza a través d'un sistema de radical lliure. El sistema de creixement de cadena radicalària presenta tres passos principals coneguts com generació, iniciació i propagació, fins arribar a la finalització de la reacció. En un sistema fotoreactiu, el procés de generació de radicals té lloc al irradiar el fotoiniciador amb una longitud d'ona específica, capaç de convertir l'iniciador en una o varies molècules amb radicals lliures. Depenent de l'estructura de la molècula d'iniciador, es requereixen diferents intensitats i longituds d'ona per a generar els radicals [25].

Les resines basades en materials acrílics són compatibles amb gairebé totes les impressores SLA comercials i de desenvolupament propi. Els monòmers o oligòmers acrílics més habituals en impressió 3D són el polietilenglicol diacrilat (PEGDA) [27–29], l'uretà dimetacrilat (UDMA) [30,31], el trietilenglicol dimetilacrilat (TEGDMA) [32,33], el metacrilat diglicidil de bisfenol A (bis-GMA) [32,33], el trimetilolpropà triacrilat (TTA) [30,34] i l'etoxilat diacrilat de bisfenol A (bis-EDA) [35], que se'n pot observar l'estructura en la Figura 2-9.

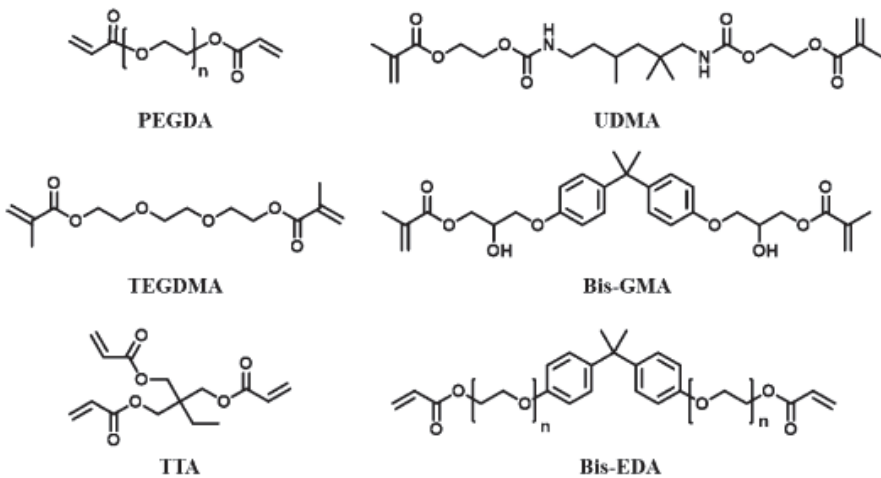


Figura 2-9 Exemples de monòmers i oligòmer acrílics utilitzats en impressió 3D.

Tot i ser els materials més utilitzats, les resines acríliques no estan lliures de problemàtiques en la fabricació additiva. Les resines acríliques solen presentar una contracció notable durant la reticulació del material. A més a més, les resines acríliques tendeixen a presentar una conversió baixa depenent del monòmer utilitzat [36,37]. La baixa conversió està associada a la formació d'una xarxa tridimensional a molt poca conversió, que impedeix una bona mobilitat de les cadenes restants dificultats l'assoliment de majors conversions

[38]. La contracció depèn del monòmer utilitzat i sol ser menor per a resines alifàtiques o aquelles amb oligòmers de major pes molecular [39].

Una altra limitació és la inhibició per oxigen, més problemàtica en banys de resina oberts, on limita la conversió de la capa exposada en la superfície [12].

2.2.2 Fotoiniciadors

Existeix un gran rang de fotoiniciadors disponibles comercialment utilitzats en fabricació additiva. Aquests inicien la reacció quan son irradiats amb llum que pot provenir de bombetes, LEDs o làsers. Els sistemes de fabricació additiva estan normalment desenvolupats per a ser reactius en el rang de la radiació UV (190 – 400 nm) [24].

Tot i ser sistemes molt utilitzats, presenten certs inconvenients. Els fotons UV presenten penetracions molt petites en el material i, en conseqüència, no es pot fabricar objectes amb altures de capa molt grans [25]. També, l'ús de radiació UV a temps d'exposició llargs pot provocar l'inici de reaccions secundaries de degradació del material.

L'ús de sistemes fotoreactius sensibles a majors longituds d'ona en el rang del visible, afavoreixen l'assoliment de majors penetracions de la llum en el material, augmentant la profunditat de curat i evitant la degradació del material per radiació UV.

2.3 Suspensions ceràmiques

2.3.1 Característiques de les suspensions

El processat de ceràmics no es pot dur a terme mitjançant processos de fusió o deformació com per a l'obtenció de metalls o polímers. Tret d'en materials vitris, els ceràmics es processen a partir de pols que es sotmeten a processos d'adequació per tal de consolidar-los. Un cop consolidats en la forma desitjada, aquestes peces reben el nom de peces en verd. Les peces en verd es sotmeten a un cicle tèrmic on assoleixen les seves propietats finals. Durant cadascuna d'aquestes etapes, el material pot generar defectes o heterogeneïtats que es mantindran o generaran nous defectes durant el procés de densificació [40].

Per tal de tenir el màxim control sobre el procés i evitar la formació de defectes, és necessari garantir un control dels paràmetres involucrats en cadascuna de les etapes del procés. En aquest apartat, es destacarà la importància del procés d'adequació en el processat de ceràmics. Aquest procés d'adequació es realitza normalment en una suspensió de la pols ceràmica.

Es defineix suspensió com una dispersió de la pols sòlida en un medi líquid. En el nostre cas, la suspensió serà d'un material d'òxid d'alumini o alúmina, en una resina polimèrica per a estereolitografia, al que es pot anomenar tinta. Quant es dispersa una pols en un líquid, el líquid tendeix a mullar la superfície de la pols. Després, tenen lloc diferents efectes, determinats per a les forces d'interacció presents. Aquestes forces són les forces de superfície (Van de Waals, electroestàtiques, moviment brownià o impediment estèric), forces gravitacionals i forces inercials. La Taula 2-1 mostra les energies típiques

associades a les diferents interaccions en funció de la mida de partícula. Només en els sistemes on la mida de partícula és molt petita predominen les forces superficials sobre les inercials i gravitacionals. Per a partícules més grans, la tendència a la sedimentació és predominant i, per tant, no són estables.

Taula 2-1 Energies associades a diferents forces d'interacció en funció de la mida de partícula [40].

Forces d'interacció	Mida de partícula (μm)		
	0.1	1	10
Atracció de Van der Waals	10	10^2	10^3
Repulsió electroestàtica	$0-10^2$	$0-10^3$	$0-10^4$
Moviment brownià	1	1	1
Energia cinètica de sedimentació	10^{-13}	10^{-6}	10
Energia cinètica de mescla	1	10^3	10^6

Quan es dispersa una pols en un líquid es generen espontàniament interaccions de Van de Waals que són forces d'atracció. Per tal d'estabilitzar la suspensió, és necessari generar forces repulsives que mantinguin les partícules rodejades de líquid i separades les unes de les altres. Això s'aconsegueix mitjançant dos mecanismes principals d'estabilitat, la repulsió electroestàtica i l'estabilització polimèrica.

En els processos ceràmics convencionals, les suspensions ceràmiques solen estar basades en sistemes aquosos. Existeix una gran varietat de tensioactius aniònics i catiònics capaços de generar repulsió electroestàtica i estabilitat la

suspensió. No és el cas dels sistemes per a estereolitografia. Aquests estan basats en un polímer líquid que, de partida, no presenta la mateixa polaritat que l'aigua. Per tant, en els sistemes de estereolitografia es prefereix l'estabilització polimèrica, ja que la compatibilitat del polímer amb la resina del medi sol ser major [41].

L'estabilització polimèrica es pot produir per un efecte estèric, electroestèric o per depleció. La estabilització per efecte estèric es produeix quan el dispersant incorporat s'adhereix superficialment a les partícules, impedit que aquestes entrin en contacte. L'efecte electroestèric es produeix de la mateixa forma, però el polímer absorbit en superfície presenta una carrega superficial que genera una repulsió electrostàtica. Finalment, l'efecte per depleció, l'estabilitat es produeix a través d'un polímer en solució que al augmentar molt la seva concentració, impedeix que les molècules entrin en contacte [40]. La depleció tampoc és interessant des del punt de vista de la estereolitografia.

Per la fabricació additiva de materials ceràmics i compostos, l'estabilitat de la suspensió líquida de partida és el factor més important. Sense una bona homogeneïtzació i estabilitat, el processat del material no es podrà dur a terme. Les necessitats d'un material compost per a estereolitografia són diferents que els d'una suspensió molt concentrada per a l'obtenció de ceràmics.

2.3.2 Suspensions poc concentrades per a reforç mecànic

Per la formulació de suspensions de reforç, el factor clau serà l'estabilitat de les partícules. Si la dispersió del material no es estable, les partícules sedimentaran amb el temps i es produiran heterogeneïtats en el material.

Normalment, les resines reforçades presenten una fracció de sòlid en suspensió petita [31,42,43]. En aquests casos, la viscositat de la suspensió augmentarà en funció del contingut de sòlid, però no es presentaran canvis molt notables en el comportament del líquid ni en els valors finals, Figura 2-10 [44,45].

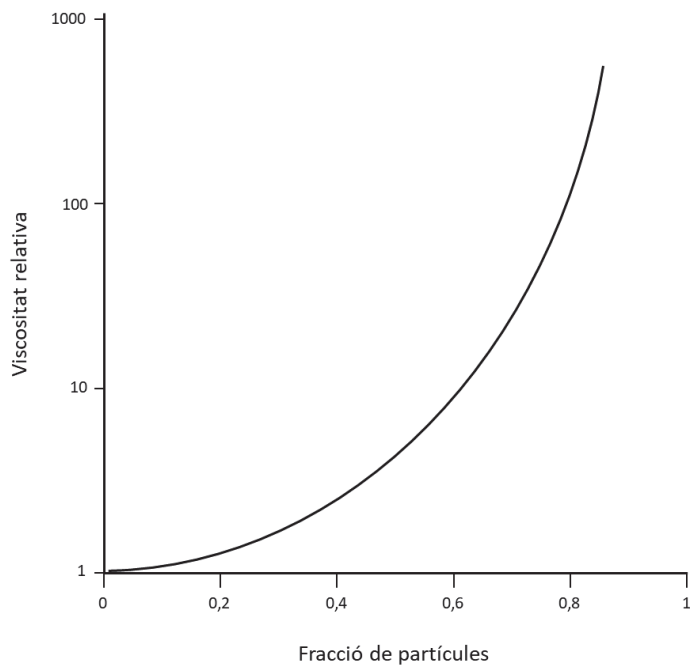


Figura 2-10 Variació de la viscositat en funció del contingut de sòlid per a una suspensió ceràmica indeterminada.

Per tant, en aquests casos l'objectiu primordial serà l'estabilització de la suspensió i l'homogeneïtzació del material. Per a fer-ho, s'incorpora additius dispersants, encarregats d'estabilitzar aquestes partícules. El contingut es determina sempre experimentalment en funció del comportament esperat. Els dispersants ajudaran a mantenir la viscositat molt baixa i similar a la resina base, o en alguns casos poden actuar com a espessidor per a augmentar la viscositat i reduir la velocitat de sedimentació de les partícules.

La forma i mida de les partícules serà un factor clau en l'estabilitat i l'increment de propietats mecàniques finals [40,44,46].

2.3.3 Suspensions molt concentrades per a l'obtenció de ceràmics

En suspensions molt concentrades, les interaccions entre partícules també són majors. Un augment del número de partícules augmenta la viscositat fins un màxim de concentració, Figura 2-10. Aquest màxim està relacionat amb l'empaquetament de les partícules. La fracció màxima d'empaquetament depèn no només del tipus d'empaquetament, sinó també de la forma de les partícules i distribució de mida de partícula. Quant major és la desviació respecte la forma esfèrica de les partícules, menor és el grau màxim d'empaquetament.

L'objectiu en aquestes suspensions és maximitzar el contingut en sòlid i mantenir una viscositat adequada per a cada procés de conformat. Al mateix temps, la suspensió ha de ser el més estable possible per a assegurar-ne l'homogeneïtat.

Els estudis tendeixen a mostrar també que a mesura que una partícula és més irregular, a mateixa concentració, augmenta la viscositat de la suspensió resultant. Per contra, a mesura que la distribució de mides de partícula és més gran, el grau d'empaquetat tendeix a augmentar [47]. L'efecte de la polidispersivitat s'observa en la Figura 2-11 a través d'un exemple per a una mescla de partícules bimodal. S'observa una clara reducció de les viscositats binàries respecte la viscositat per a les suspensions monomodals. A més a més, presenta un mínim en composicions lleugerament superiors a una fracció del 0,6 en contingut de fracció gran.

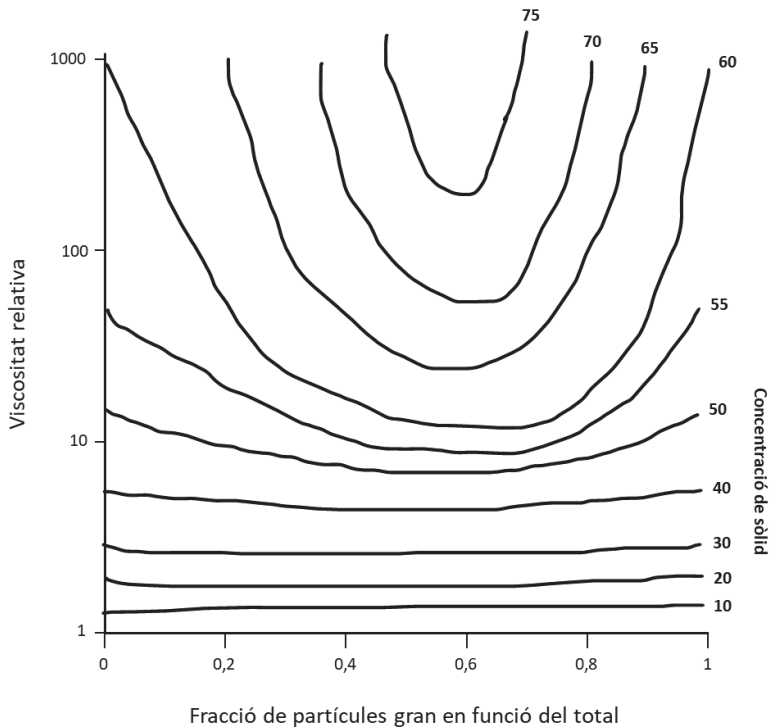


Figura 2-11 Efecte de la bimodalitat de la mida de partícula en la viscositat de una suspensió en funció de la fracció en volum de la fracció gran [45].

Aquesta viscositat, especialment per a les suspensions més concentrades, no sol presentar un únic valor invariant newtonià, si no que és més comú que

presenti comportaments no newtonians. El més habitual és que les suspensions de baixa i mitja concentració en sòlid, presentin un comportament pseudoplàstic cada cop més notable a mesura que n'augmenta la concentració. Per a suspensions amb una concentració mitja o alta, aquest comportament pseudoplàstic arriba a un màxim de tensió aplicada on canvia a un comportament dilatant, conegut habitualment com pic de dilatància [48,49].

El comportament pseudoplàstic i dilatant d'una suspensió és extremadament dependent del dispersant utilitzat [50].

Adicionalment, per a dispersions molt concentrades o amb un dispersant que actuï com a floculant, apareix un fort component elàstic en el fluid. La floculació controlada i reversible es pot utilitzar com sistema de control per a evitar la sedimentació de les partícules ceràmiques [48]. En aquests casos, es poden utilitzar assajos dinàmics per a predir l'estabilitat de la suspensió [23].

Aquest assajos també es poden dur a terme per a suspensions no floculades, però amb cert comportament elàstic en repòs, és a dir, per a els fluid plàstics.

Seràn estables aquelles suspensions que presentin mòduls d'emmagatzematge i pèrdues en regió gomosa a baixes freqüències d'assaig. Aquelles suspensions amb mòduls en regió terminal tendiran a sedimentar. Com més component viscos presentí el material vers el component elàstic, majors tan δ , més fàcilment sedimentaran les suspensions [23,49].

CAPÍTOL 3

OBJECTIUS

Tot i el gran desenvolupament de les tecnologies de fabricació additiva, alguns materials segueixen presentant problemàtiques en el seu ús. En aquesta tesi es tractarà de desenvolupar diferents materials per a fabricació additiva per SLA a partir de la formulació de suspensions ceràmiques poc i molt concentrades per tal de suplir problemes específics de la estereolitografia. En aquest capítol es posen de manifest els principals objectius a assolir.

3.1 Motivació

La fabricació additiva és un camp en constant desenvolupament. Noves configuracions i tecnologies apareixen constantment al mercat i segueixen evolucionant. Amb cada nova aportació aquestes tecnologies avancen i s'obren a nous caps d'aplicació. La fabricació additiva obre una nova paleta de geometries fabricables que no es podien aconseguir amb altres processos de fabricació. Però aquesta ha d'estar acompanyada d'una disponibilitat de materials suficientment elevada per a realment poder ser utilitzada en molts sectors.

La indústria ha estat darrere de molts dels desenvolupaments en quant a tecnologies de fabricació additiva, i molt del seu desenvolupament ha estat possible gràcies a l'interès del mercat en aquestes noves tecnologies. Cada cop més empreses incorporen la fabricació additiva en la seva cadena producció.

Tot i així, segueixen havent limitacions en el camp dels materials disponibles per a ser utilitzats per les diferents tecnologies. Aquest treball es centrarà en la millora de les propietats mecàniques de les resines impreses per sistemes de SLA, i en l'obtenció de peces ceràmiques per aquesta mateixa tecnologia.

Des dels inicis de la SLA, els materials polimèrics utilitzats presenten unes propietats mecàniques baixes. La falta de propietats relega una tecnologia amb una molt bona resolució i facilitat d'ús, a usos no professionals en la majoria de casos.

Pel que fa a l'obtenció de ceràmics, un dels principals problemes que presenta la tecnologia és la dificultat d'eliminar el component orgànic associat a la resina, per a quedar-se només amb la part ceràmica. Aquest procés d'eliminació acostuma a generar esquerdes i defectes que són irreversibles, inutilitzant la peça impresa.

Una millora en les propietats dels materials de SLA facilitaria l'ús d'aquesta tecnologia per a peces de majors requeriments mecànics i una millora en el procés d'eliminació de la part orgànica que garanteixi la obtenció de peces ceràmiques sense esquerdes faria avançar la implementació de la fabricació additiva per SLA en ceràmics. L'avenç en el desenvolupament i millora dels materials utilitzats per a les formulacions de les tintes per a SLA és la motivació de la present tesi.

3.2 Objectius

Aquest treball es centra en l'obtenció de diferents materials que millorin el comportament dels materials actualment utilitzats en fabricació additiva per estereolitografia. L'enfoc utilitzat es basa en la formulació de suspensions d'alúmina a diferents concentracions. Les suspensions poc concentrades s'utilitzaran com a tinta per a l'obtenció de compòsits amb millors propietats que les resines acríliques. Suspensions molt concentrades s'empraran per a l'obtenció de peces en verd per a la fabricació d'objectes ceràmics.

Així doncs, la tesi es dividirà en dos blocs principals. El primer, tractarà sobre la formulació de suspensions poc concentrades en pols d'alúmina per a

incrementar el mòdul elàstic resultant del material compost final. El segon es basarà en la formulació de suspensions molt carregades d'alúmina per a l'obtenció de peces ceràmiques.

Per el primer bloc, l'objectiu principal serà l'obtenció de formulacions de tintes per a estereolitografia que presentin propietats mecàniques superiors respecte les resines acríliques actuals.

Aquest objectiu principal genera diferents objectius secundaris, com determinar les característiques idònies dels assajos mecànics per a poder determinar els mòduls elàstics per a les diferents configuracions.

Un altre objectiu serà determinar els paràmetres d'impressió idonis per a obtenir els millors resultats.

Determinar el grau de comportament viscoelàstic de cada material i el seu efecte en les propietats mecàniques també serà molt rellevant, i per tant, caracteritzar correctament les seves propietats viscoelàstiques.

Com les propietats mecàniques i viscoelàstiques depenen del grau de conversió del material, una altra fita important és la validació d'un model matemàtic que funcioni per al control de la conversió de les resines acríliques en els sistemes SLA, tant en les resines acríliques reforçades com en les que no ho estan. L'objectiu és assolir un mateix grau de conversió per a poder comparar l'efecte de l'addició de partícules en les propietats mecàniques.

També serà un objectiu determinar la reproductibilitat de propietats per a un mateix material mitjançant l'ús de diferents sistemes d'impressió basats en estereolitografia, en concret per a SLA-DLP i per a SLA-LCD.

Pel segon bloc, per a les tintes basades en suspensions ceràmiques d'alúmina molt concentrades, l'objectiu principal serà l'obtenció d'una formulació estable, molt concentrada, de baixa viscositat, imprimible i que el tractament tèrmic posterior sigui òptim des del punt de vista de temperatura, temps i atmosfera.

Específicament, la fita és l'obtenció d'una formulació amb una càrrega ceràmica superior al 40 % en volum i una viscositat menor a 10 Pa·s.

Trobar els paràmetres d'impressió adequats també serà un objectiu.

També serà un objectiu important determinar el millor tractament tèrmic posterior per a la tinta formulada, establint atmosfera i temperatures adequades i velocitats d'escalfament màximes per a l'obtenció de peces ceràmiques sense esquerdes.

Un objectiu comú per a tots dos blocs és el desenvolupament i optimització de formulacions de tintes amb una viscositat adequada per a ser impresa, una reactivitat idònia pel sistema d'impressió i una homogeneïtat i estabilitat elevades. La selecció del dispersant i la seva dosificació és una fita clau pel control de la viscositat, homogeneïtat i estabilitat.

CAPÍTOL 4

MATERIALS, PROCESSOS I EQUIPS DE FABRICACIÓ ADDITIVA

En aquest capítol es descriuran els materials i processos comuns per al desenvolupament de tot el treball. Els materials inclouen la caracterització completa dels diferents tipus de matèria primera utilitzada per a la formulació de les tintes desenvolupades. Les tintes són suspensions ceràmiques, tant poc concentrades per a reforç de la resina base com molt concentrades per a obtenir peces ceràmiques. Els equips i processos descriuen l'optimització del procediment utilitzat per a realitzar la mescla dels components per tal d'obtenir les diferents formulacions, així com la descripció dels equips de fabricació additiva utilitzats per al desenvolupament de la investigació i les seves característiques i particularitats.

4.1 Introducció

Les propietats dels materials escollits com a punt de partida, així com els equips escollits per a dur a terme les impressions, seran determinants a l'hora d'obtenir uns bons resultats. Conèixer les seves especificacions i característiques és indispensable per a una correcta comprensió dels efectes que produeixen al obtenir el material final.

Els diferents materials de partida utilitzats per a formular les tintes que seran impreses per SLA s'han avaluat caracteritzats en profunditat segons la seva naturalesa. Com a punt de partida, s'ha avaluat les característiques de flux i fotoreactivitat de les resines líquides, així com la granulometria i morfologia de les partícules ceràmiques emprades. Això permetrà relacionar les propietats dels materials desenvolupats amb la naturalesa del material utilitzat en la formulació de les tintes. Les característiques tècniques destacables que figuren en la fitxa tècnica de cada material també es trobaran recollides en aquest capítol.

De la mateixa forma, desenvolupar un procés de mescla i obtenció regular i reproducible ha estat un factor clau a l'hora d'obtenir resultats congruents. El procés per a l'obtenció de totes les tintes desenvolupades ha estat el mateix de forma global i es detallarà en aquest capítol. Petites diferències en quant a volum de producció i temps de mescla s'especificaran per a cada material, és a dir, s'adaptarà a la formulació de tintes amb poca càrrega d'alúmina per a

reforç i millora de les propietats mecàniques de la resina base, i amb molta càrrega d'alúmina per a l'obtenció de peces ceràmiques finals.

Finalment, la descripció i comprensió de cadascuna de les dues tecnologies de fabricació additiva utilitzades per a l'obtenció de peces és crucial per a determinar els fenòmens associats a la producció de peces. Amb aquesta finalitat, els dos equipaments utilitzats per al treball es descriuen i se n'especifiquen les característiques principals en aquest capítol.

4.2 Materials

Al llarg de tot el treball s'utilitzaran diferents tipus de materials de partida. La majoria d'ells, són comuns per a els diferents tipus de tintes desenvolupades, i com a tal, es descriuran en aquest capítol. Aquests materials inclouen les resines acríliques utilitzades com a base per al desenvolupament de materials compostos, els diferents tipus de partícules d'alúmina utilitzades, tant com a reforç com per a l'obtenció de productes ceràmics, així com tots els additius utilitzats en la formulació de les tintes.

4.2.1 Resines acríliques

El resina acrílica escollida com a base per a l'estudi d'obtenció de materials compostos és l'anomenada comercialment SPOT-HT (Spot-A Materials, Barcelona). Aquesta resina definida com dura i forta (HT per les sigles de *Hard and Tough*) presenta un mòdul elàstic de 720 MPa, un mòdul a flexió de 1300 MPa i una duresa Shore de 73, segons la fitxa tècnica del fabricant. Tanmateix, no especifica les condicions d'obtenció del material que descriu, per tant,

aquestes dades variaran en funció del sistema de producció escollit. Altres característiques tècniques definides són un baix coeficient de contracció durant el curat (2,0 %), una baixa viscositat (400 mPa·s) i un iniciador radicalari actiu en una longitud d'ona en el límit de la llum visible i la llum UV (405 nm).

SPOT-LV (Spot-A Materials, Barcelona) és el nom de la resina utilitzada per a la formulació de resines amb alts continguts de material ceràmic. Les seves sigles fan referència a la seva baixa viscositat (LV per *Low Viscosity*), que es situa segons la fitxa tècnica en 40 mPa·s, un ordre de magnitud per sota de la viscositat de la SPOT-LV. Segons el fabricant aquesta resina presenta un mòdul elàstic de 730 MPa i una duresa Shore de 70, situant-se en valors molt similars als de la primera resina. La SPOT-LV conté el mateix iniciador radicalari que la SPOT-HT i presenta una contracció durant el curat d'un 2,1 %.

Donada la seva fotosensibilitat, sempre s'empraran contenidors negres o ambre que protegeixin la resina de la radiació solar similars als utilitzats per el distribuïdor, Figura 4-1.



Figura 4-1 Contenidors amb la resina SPOT-HT i SPOT-LV en la forma de subministrament.

La viscositat de les resines, baixa en tots dos casos, ha estat un factor determinant a l'hora d'escollir el sistema base. La baixa viscositat ajudarà a evitar problemes un cop s'afegeix les partícules ceràmiques, ja que aquestes augmentaran sempre la viscositat del material final [40]. Per tant, partint d'una viscositat baixa, s'assegura un marge d'increment d'aquesta viscositat més gran, evitant problemes relacionats.

Per corroborar els valors de viscositat i estudiar-ne la seva dependència amb la temperatura, ja que serà un factor a tenir en compte per a la temperatura de treball, s'han realitzat assajos amb el reòmetre Discovery HR 20 (TA Instruments, New Castle (DE), USA). Per cada resina s'han realitzat dos tipus d'assaig diferent. El primer consisteix en una rampa de velocitats de cisallament incrementant de forma logarítmica des de 1 s^{-1} fins 1000 s^{-1} utilitzant una geometria de mesura plat-plat de 40 mm de diàmetre i una obertura entre plats de $500 \mu\text{m}$, així com un sistema de control de temperatura mitjançant un sistema Peltier en la base, estabilitzada a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. El segon tipus d'assaig comparteix el mateix sistema de mesura i configuració, però es duu a terme a velocitat de cisalla constant i canviant la temperatura de $0 \text{ }^\circ\text{C}$ fins a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocitat constant de $1,0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Com es pot veure en la Figura 4-2, totes dues resines presenten un comportament de flux newtonià, amb una viscositat constant en funció de la velocitat de cisallament a una temperatura controlada i constant. Aquest comportament newtonià també es desprèn de la correlació a pendent constant entre l'esforç de cisallament i la velocitat de cisallament que es pot observar per ambdós casos. La resina SPOT-LV presenta una viscositat molt similar a la viscositat esperada segons especificacions tècniques, $36 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ experimentalment contra $40 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ segons especificacions. Per contra, la

resina SPOT-HT presenta una viscositat de 140 mPa·s a 25 °C que difereix força dels 400 mPa·s esperats segons especificacions. Aquests canvi pot ser degut a la diferència de condicions de mesura utilitzades per a fer la fitxa de dades tècniques, especialment la temperatura, ja que no se n'especifica les condicions de mesura. En tot cas, una viscositat més baixa de l'esperada és beneficiós i no comporta cap problema en l'ús d'aquesta resina per a les formulacions a desenvolupar.

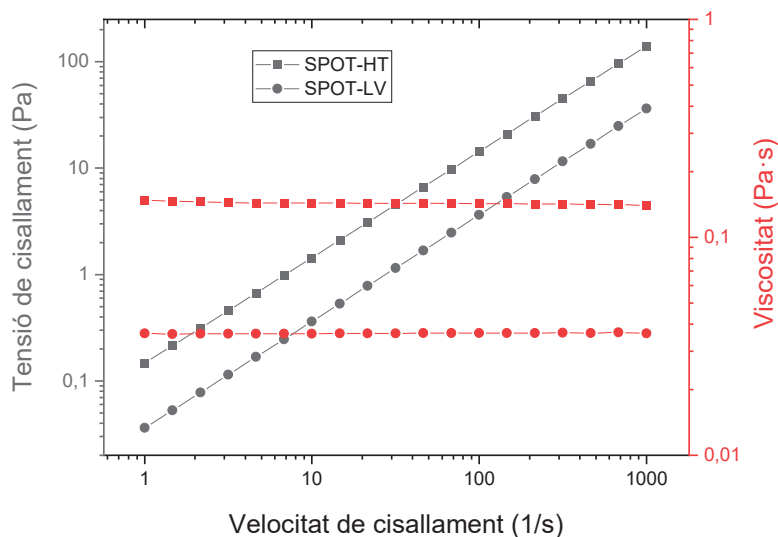


Figura 4-2 Corba de flux (gris fosc) i corba de viscositat (roig) de les resines SPOT-HT i SPOT-LV.

Si s'observa la Figura 4-3, es pot veure l'efecte de la temperatura en la viscositat dels dos materials. Al tractar-se de mesures realitzades durant el procés d'escalfament, les viscositats no corresponen completament a la viscositat en equilibri a la temperatura indicada, sinó que depèn del procés d'escalfament. Per això, la viscositat en aquesta corba pot diferir de la trobada a una temperatura estabilitzada.

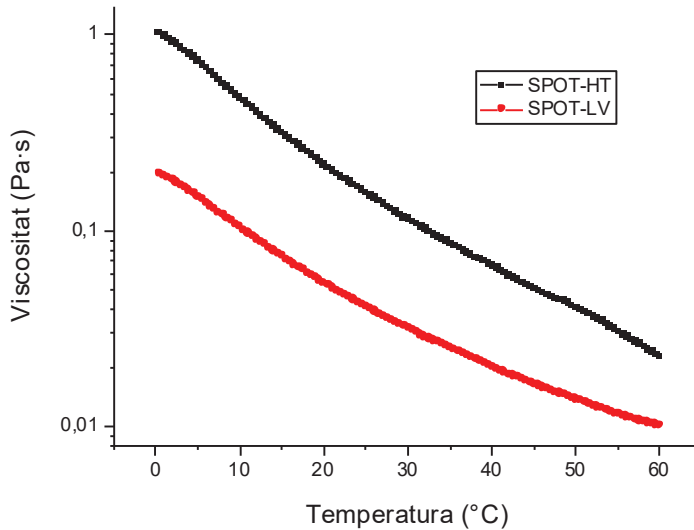


Figura 4-3 Variació de la viscositat en funció de la temperatura per a les resines SPOT-HT (negre) i SPOT-LV (roig).

Com s'ha demostrat anteriorment, les dues resines són materials amb comportament newtonià i, en conseqüència, la dependència amb la temperatura ve definida per la Equació 4-1.

$$\text{Equació 4-1} \quad \eta = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

Per tant, la dependència de la viscositat amb la temperatura ve determinada per una equació de tipus Arrhenius on A és un factor preexponencial i E_a es podria definir com l'energia d'activació per el moviment del fluid. Si s'opera amb logaritmes sobre aquesta equació es pot desenvolupar de forma que queda la Equació 4-2, de forma que la relació entre els logaritmes s'expressa com una línia recta.

$$\text{Equació 4-2} \quad \ln \eta = \ln A + \left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \frac{1}{T}$$

Si s'expressa els resultats experimentals en funció de l'Equació 4-2 s'obté la representació de l'evolució de la viscositat en funció de la temperatura per a les dues resines, Figura 4-4.

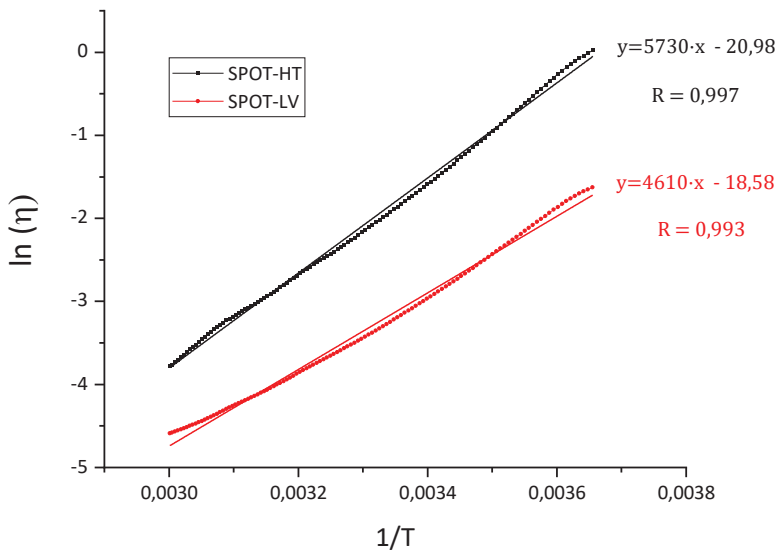


Figura 4-4 Línia de dependència de la viscositat respecte la inversa de la temperatura segons equació de tipus Arrhenius experimental i ajust lineal amb equació per a les resines SPOT-HT (negre) i SPOT-LV (roig).

Del pendent de la línia obtinguda i el punt de creuament s'obté els valors de les constants A i E_a per a cada material i preveure la viscositat dels materials estudiats a qualsevol temperatura per extrapolació dels valors. L'efecte de la temperatura és notable en tots dos materials, gairebé canviant un ordre de magnitud la viscositat per a cada 30 °C de diferència. El pendent de la SPOT-HT és lleugerament superior al de la SPOT-LV, indicant una major dependència de la temperatura.

El factor preexponencial A té un valor de $1,29 \cdot 10^9$ i de $1,17 \cdot 10^8$ Pa·s per a la resina SPOT-HT i SPOT-LV respectivament. Aquests valors ja són indicadors de

que la resina SPOT-LV parteix d'una base menys viscosa. Els valors de E_a són de $4,76 \cdot 10^4$ i $3,83 \cdot 10^4$ J/mol per a la SPOT-HT i SPOT-LV respectivament. Tal com s'observa en la representació gràfica, els valors indiquen una major dependència de la viscositat de la SPOT-HT amb la temperatura.

Per últim, les dues resines emprades s'han caracteritzat mitjançant espectroscòpia UV i visible (Specord 205, Analytik Jena AG, Jena, Alemanya) per a determinar el rang d'absorció que presenten i corroborar que es troba en la longitud d'ona adequada. Les mesures s'han realitzat amb una dilució de la resina en isopropanol, ja que aquest alcohol és compatible amb la resina i no presenta bandes d'absorció en les longituds d'ona a estudiar. Les cubetes emprades són de poliestirè d'un sol ús, que permeten una mesura de 340 nm fins 800 nm de longitud d'ona sense alteracions.

Tal com es pot observar en la Figura 4-5, ambdues resines presenten transparència casi completa en tot l'espectre visible i un rang al voltant de 400 nm on absorbeixen gran part de la radiació incidida, especialment per sota de 470 nm per on arriba a saturar l'aparell.

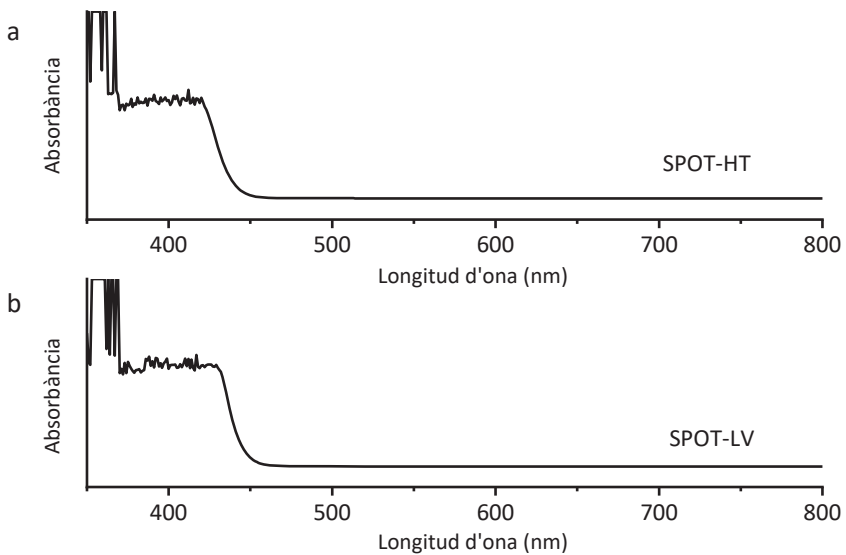


Figura 4-5 Espectre d'absorció en la longitud d'ona UV-visible (340-800 nm) per a la resina (a) SPOT-HT i (b) SPOT-LV.

Aquest espectre d'absorció coincideix amb l'esperat per a l'iniciador fotosensible pertanyent a la formulació d'aquestes resines. Veient que l'iniciador és sensible en tot el rang estudiat de 380 fins 420 nm es determina que les dues resines són susceptibles de ser processades per els dos aparells de dos tecnologies de fabricació additiva que s'utilitzaran en el treball.

4.2.2 Pols ceràmica d'alúmina

Per tal d'obtenir els diferents materials compostos, s'emprarà com a reforç dos tipus de partícules d'alúmina (Al_2O_3) amb diferents característiques. La mida de partícula i morfologia influirà tant en la preparació del material com en les propietats finals esperades. Altres factors com l'àrea específica, activitat superficial, puresa o fases de l'alúmina també afectaran en els resultats.

El primer tipus de partícula es tracta de l'alúmina AL08301000 (Scharlab S.A., Barcelona, Espanya), que s'anomena a partir d'ara SCHAR. Aquesta alúmina s'obté com a reactiu de síntesi amb una puresa del 99,7 % i densitat de 3,97 g/cm³. En pols presenta una densitat de compactació de la pols de 0,92 g/cm³. També especifica un contingut màxim de fracció calcinable d'un 1%. Al no ser una alúmina destinada a la fabricació de peces ceràmiques no es faciliten dades de mida de partícula o àrea superficial específica.

El segon tipus de partícula es correspon a l'alúmina Granalox NM 9970 F (Nabaltec AG, Schwandorf, Alemanya), cedida per Steelceram i que s'anomenarà GRA_A. Aquesta alúmina especialitzada en l'obtenció de peces ceràmiques consta de atomitzats de 100 µm de diàmetre aproximat, formats per l'aglomeració de partícules d'alúmina amb una mida submicromètrica. Les característiques tècniques especifiquen una densitat de compactació de la pols de 1,16 g/cm³, un màxim d'humitat del 0,3 % i una fracció calcinable del 3,6 %, que conté additius per a la seva processabilitat. La puresa de l'alúmina també és del 99,7 %. Al ser una alúmina preparada per a l'obtenció de peces ceràmiques, especifica també un procés de sinteritzat recomanat a 1600 °C durant 2 hores, en el que es produeix un procés de contracció lineal del 16,7 % i s'obté una densitat final del 3,92 g/cm³, Figura 4-6.

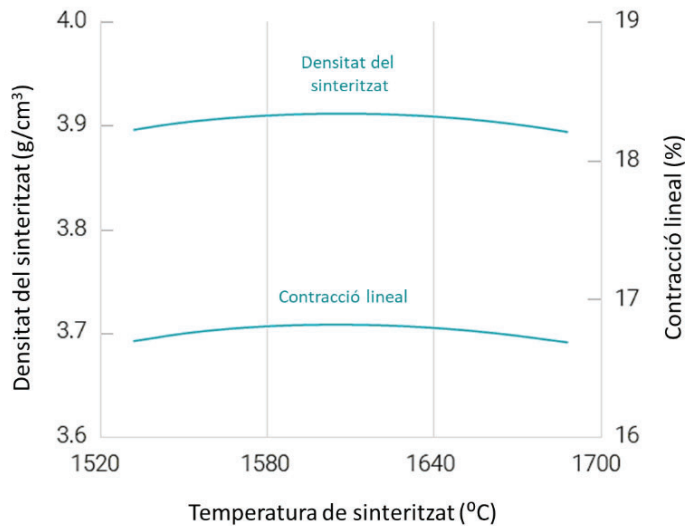


Figura 4-6 Variació de la contracció i densitat final de la pols GRA_A en funció de la temperatura de sinteritzat. [Traduïda i adaptada de la fitxa tècnica del material NM 9970 F]

Per tal de corroborar les propietats de les partícules d'aquestes pols i determinar les propietats restants s'ha determinat la granulometria o distribució de mida de partícula (PSD) d'aquestes mitjançant l'equip LS 13 320 *Laser Diffraction Particle Size Analyzer* (Beckman Coulter, Indianapolis (IN), EUA), realitzant les mesures en suspensió amb aigua.

En la Figura 4-7 es pot observar els resultats per a l'alúmina SCHAR. Si s'observen els resultats en funció del percentatge en volum (a i b) es veu que la mesura mostra que existeixen diferents distribucions de partícula amb un màxim centrat al voltant d'una mida de partícula de 6 μm . En canvi, si s'observen els resultats per número de partícules (c i d) la tendència canvia, ja que els resultats indiquen que la majoria de partícules es troben per sota de 1 μm i centrades al voltant de 0,1 μm . Això pot ser indicador de que la mida de

les partícules sigui al voltant de 0,1 μm , però existeixen aglomerats d'aquestes que ocupen molt volum i l'equip mesura com a partícules més grans.

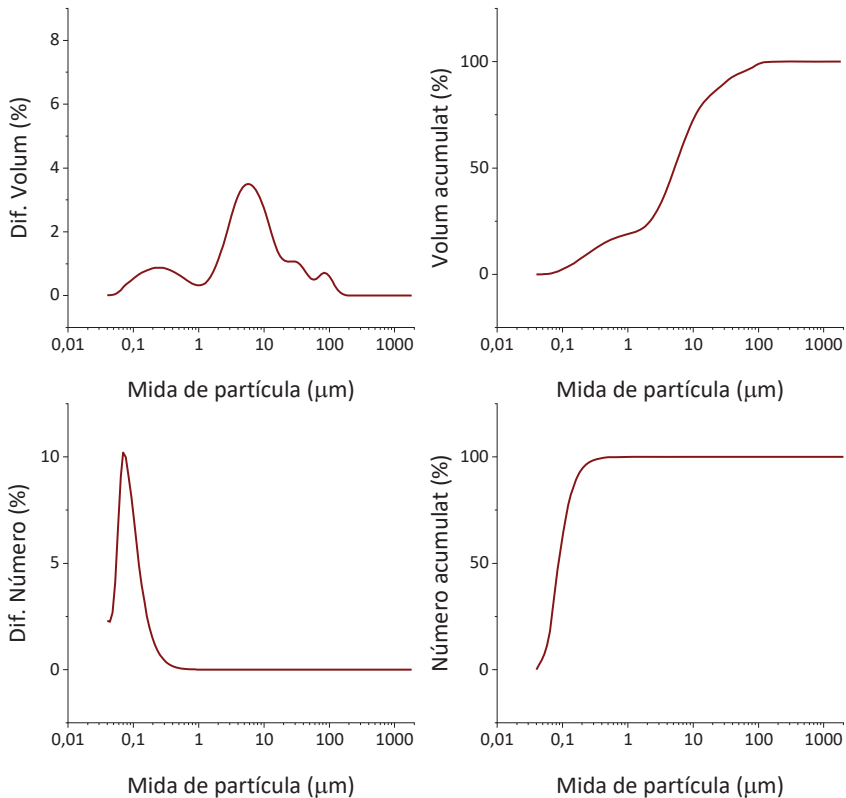


Figura 4-7 Distribució de mida de partícula per a la pols d'alúmina SCHAR en (a) distribució en % Volum, (b) acumulatiu en % Volum, (c) % distribució en Número i (c) acumulatiu en % Número.

Per corroborar els valors obtinguts de les mides de partícula, les mateixes pols s'han observat mitjançant microscòpia electrònica d'escombrat (SEM, per les sigles en anglès *scanning electron microscopy*). Per a les micrografies s'ha utilitzat el detector d'electrons secundaris de l'equip FEI Quanta 200, XTE 325/D8395 de SEM de baix buit (FEI Company, Hillsboro (OR), EUA). En la Figura 4-8 es pot observar dues micrografies de la pols SCHAR a 100 i 10.000

augment. En la imatge a 10.000 augments es pot identificar fàcilment partícules primàries al voltant de $1\ \mu\text{m}$ i per sota, així com aglomerats d'aquestes partícules actuant com a partícules més grans.

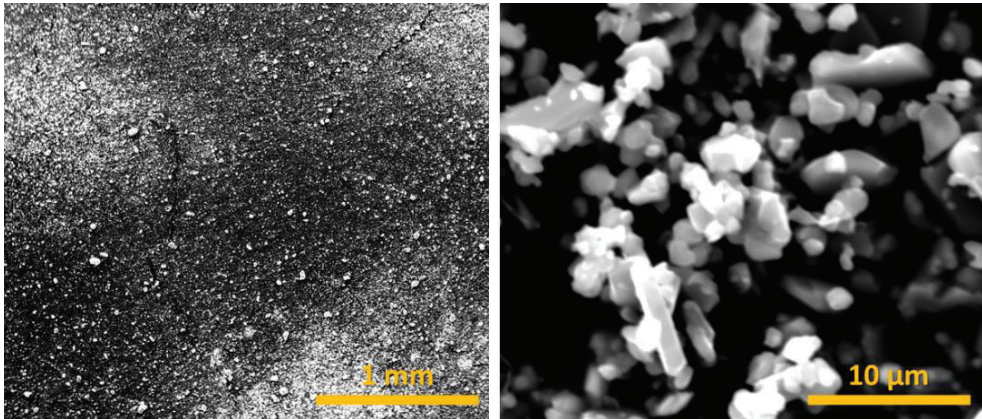


Figura 4-8 Micrografies SEM per electrons secundaris a 100 augments (esquerra) i 10.000 augments (dreta) de la pols SCHAR.

Amb aquests resultats, s'espera que les partícules un cop en suspensió amb la resina es trobin completament desaglomerades i, per tant, la seva distribució de mida de partícula estarà per sota de la micra de diàmetre.

Si s'observen els resultats en volum per a la alúmina GRA_A, Figura 4-9, s'observa clarament com la majoria del volum de la mostra mesurada està compost per les partícules atomitzades de $100\ \mu\text{m}$ que s'especifica en les seves característiques tècniques. En canvi, en la seva distribució segon número de partícules, Figura 4-9, amb prou feina s'aprecien les partícules de $100\ \mu\text{m}$ i la majoria de les partícules són submicromètriques. Aquest fenomen és normal, ja que cada un dels atomitzats de major mida està format per moltes partícules de mida petita. Per tant, en poc que algun dels atomitzats vagi perdent partícules primàries, el nombre de partícules submicromètriques serà

molt superior al de les partícules atomitzades, tot i que el volum que ocupin respecte de les grans no sigui rellevant.

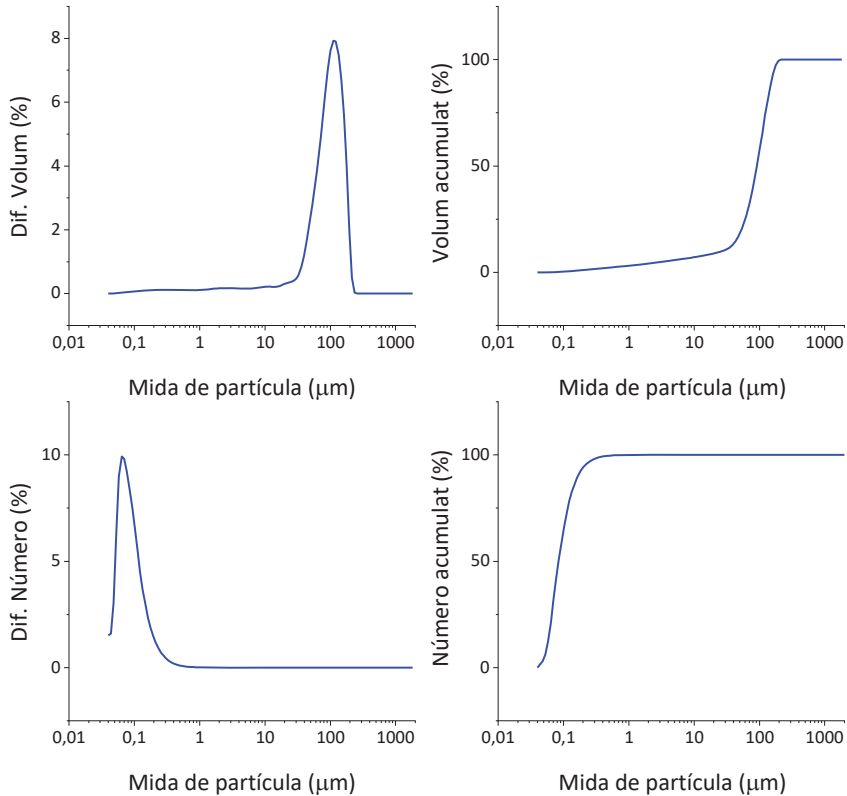


Figura 4-9 Distribució de mida de partícula per a la pols d'alúmina GRA_A en (a) distribució en % Volum, (b) acumulatiu en % Volum, (c) % distribució en Número i (c) acumulatiu en % Número.

Igual que l'anterior alúmina, els resultats s'han acompanyat per una observació de la pols per SEM. Tal com es veu en la Figura 4-10, la majoria de partícules tenen forma esfèrica o de toroide i una mida més o menys uniforme. A pesar de les imatges i els resultats de PSD, no és possible observar les partícules primàries que conformen els atomitzats degut a la seva petita mida i la resolució del microscopi per a observar mostres no conductores. El

recobrint de la pols amb una capa de grafit conductor o or afavoriria la resolució del microscopi, però la pròpia capa de recobrint emmascararia els límits de cada partícula primària i, per tant, tampoc es podrien observar.

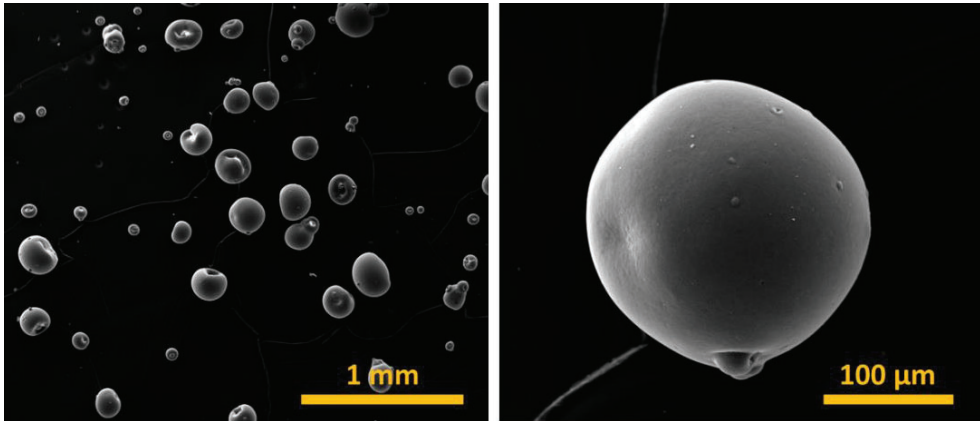


Figura 4-10 Micrografies SEM per electrons secundaris a 100 augments (esquerra) i 800 augments (dreta) de la pols GRA_A.

Com la utilització de partícules en suspensió de 100 μm en un procés d'impressió per capa no és possible, la alumina GRA_A s'ha seleccionat per les seves partícules primàries. Per tal de eliminar els atomitzats i obtenir les partícules primàries s'ha realitzat la calcinació dels additius que conformen la pols i desaglomeració d'aquesta per molí de boles.

Per determinar la temperatura de calcinació s'ha realitzat un anàlisi termogravimètric (TGA) a una velocitat d'escalfament de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en un flux d'aire sintètic de 50 ml/min des de temperatura ambient fins 800 $^{\circ}\text{C}$ en l'equip SDT Q600 (TA Instruments, New Castle (DE), EUA). El resultat es poden observar en la Figura 4-11.

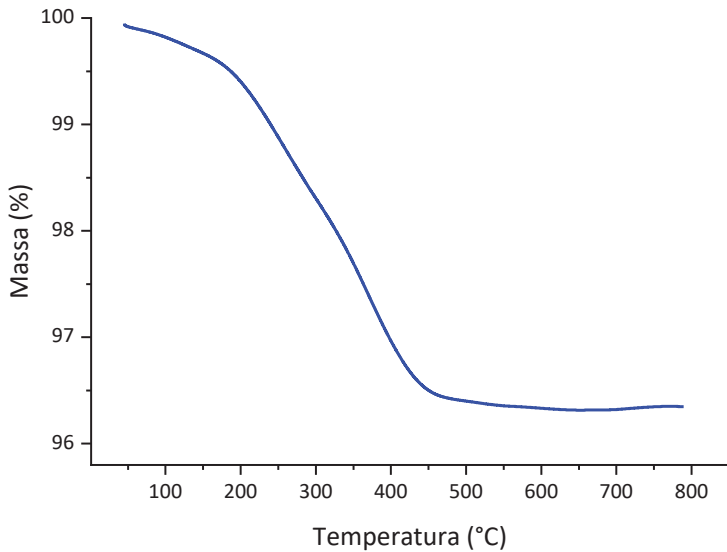


Figura 4-11 Corba termogravimètrica de l'alúmina GRA_A on s'observa una pèrdua de massa del 3,6 % de la massa total.

Els resultats de TGA indiquen que a partir de 500 °C no hi ha variació de massa destacable associada a la crema d'un component orgànic i que el % de variació de massa coincideix amb el % de material calcinable segons especificacions (3,6 %). La temperatura escollida per a fer el cremat és de 600 °C. La temperatura és superior per a assegurar la correcta combustió de tot component orgànic, però no prou alta com per a produir una presinterització degut a la petita mida de partícula i, que si es produís, no permetria una correcta desaglomeració posterior. Per tant, el cremat s'ha dut a terme a 600 °C durant 2 hores. Un cop realitzat s'ha deixat refredar la pols i s'ha mesclat en un molí de boles per a acabar de trencar els atomitzats. El material resultant s'anomenarà GRA_D.

La mida de partícula de l'alúmina GRA_D s'ha determinat per PSD, Figura 4-12, i s'ha corroborat per SEM, Figura 4-13. Es pot observar com la distribució de mida de partícula en volum ha canviat completament, ja que no presenta partícules de 100 μm sinó un seguit de distribucions de mides més petites. Per el que fa a distribució en número de partícula la distribució és molt similar, ja que la conformen aquelles partícules primàries completament desagregades, que ocupen molt poc volum, però són majoria en número.

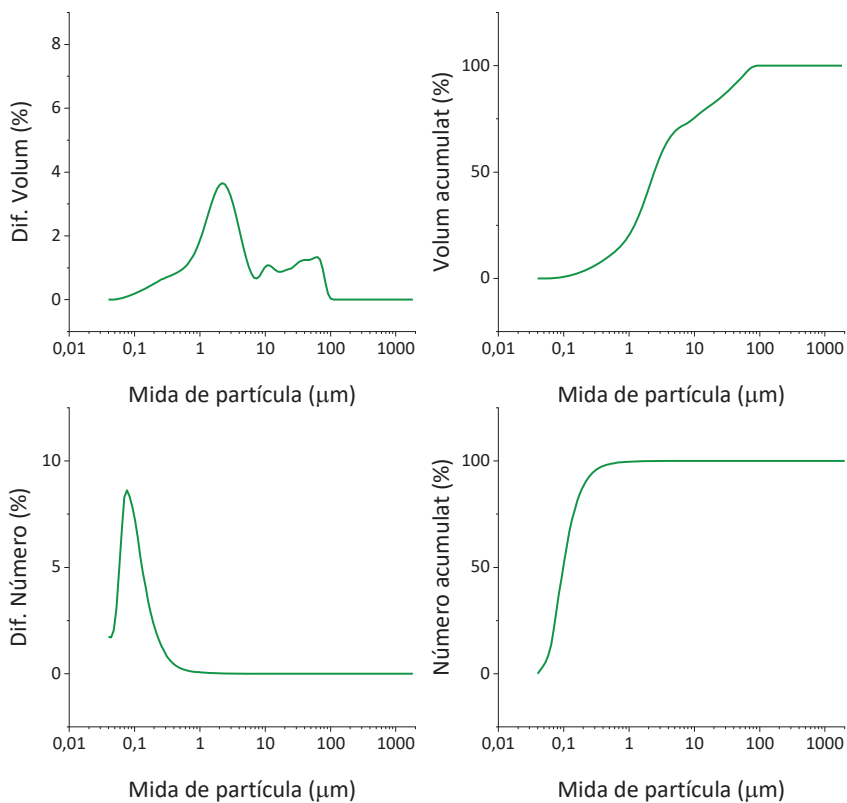


Figura 4-12 Distribució de mida de partícula per a la pols d'alúmina GRA_D en (a) distribució en % Volum, (b) acumulatiu en % Volum, (c) % distribució en Número i (d) acumulatiu en % Número.

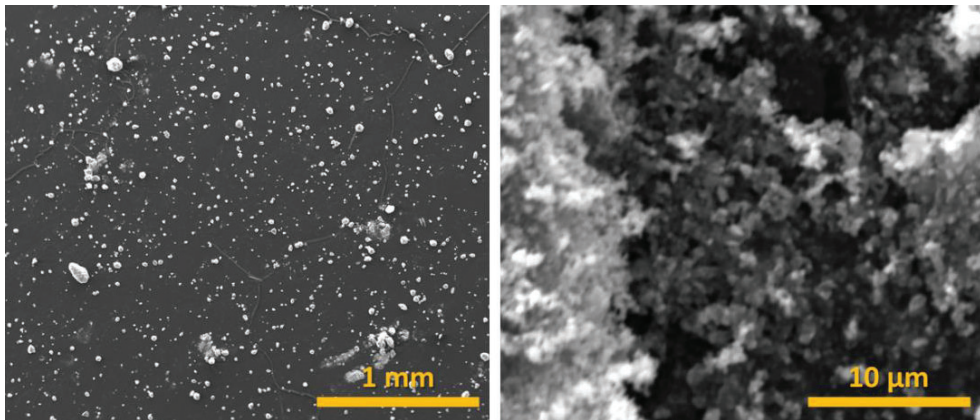


Figura 4-13 Micrografies SEM per electrons secundaris a 100 augments (esquerra) i 10.000 augments (dreta) de la pols GRA_D.

La micrografia SEM segueix mostrant partícules majoritàriament per sota de la micra de diàmetre, i força més petites que les de l'alúmina SCHAR. És possible, que les partícules estiguin per sota de la sensibilitat de l'equip de PSD. En aquest cas, és probable que el pic que s'està mesurant sigui conseqüència de la dispersió per múltiples refraccions del làser en dos o més partícules, enlloc de la mesura de partícules individuals.

La Figura 4-14 mostra la comparativa entre els tres tipus de pols ceràmica estudiats, SCHAR, GRA_A i GRA_D, on s'hi pot observar les diferències en distribució de mida de partícula en volum obtingudes. Al mateix temps, es pot observar com en distribució per número de partícules no hi ha una gran diferència entre mostres perquè aquelles partícules més petites que estan en majoria, són molt similars entre si.

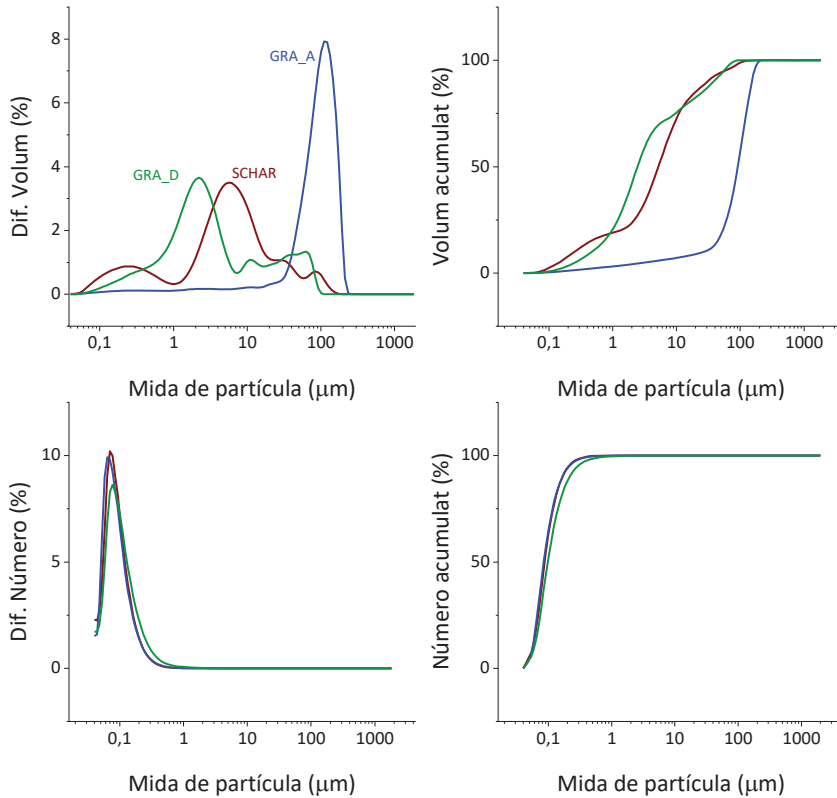


Figura 4-14 Comparativa de la distribució de mida de partícula per a els tres tipus de pols d'alúmina en (a) distribució en % Volum, (b) acumulatiu en % Volum, (c) % distribució en Número i (c) acumulatiu en % Número.

Per tal de donar valors característics per a cada tipus de pols, en la Taula 4-1 es recull el valor mitjà dels percentils principals en volum (d_{10} , d_{50} i d_{90}) de cadascuna, així com la variació estàndard entre mesures. Cada pols s'ha mesurat amb un mínim de tres assajos.

Taula 4-1 Valors mitjans de mida de partícula en els percentils estàndard en volum de les diferents alúmines en pols utilitzades

Mostra	d₁₀ (µm)	d₅₀ (µm)	d₉₀ (µm)
SCHAR	0,276 ± 0,016	5,7 ± 0,4	34 ± 8
GRA_A	30 ± 12	100,8 ± 1,9	167,2 ± 1,7
GRA_D	0,52 ± 0,04	2,7 ± 0,4	42 ± 8

Per completar la caracterització, al mateix temps s'ha determinat l'àrea superficial de la pols en sec per BET (teoria de Brunauer-Emmett-Teller) (TriStar 3000, Micrometrics, Norcross (GA), EUA). Els resultats es troben recollits en la Taula 4-2.

Taula 4-2 Valors d'àrea superficial obtinguda per BET de les pols d'alúmina

Mostra	Àrea superficial BET (m²/g)
SCHAR	1,328 ± 0,008
GRA_A	5,13 ± 0,05
GRA_D	7,60 ± 0,06

Tot i l'aparença de que les diferents pols presenten una distribució de mides de partícula similar, els resultats de BET indiquen el que es buscava des d'un principi. La alúmina SCHAR presenta una menor superfície específica que l'alúmina GRA_A i GRA_D, per tant, la seva mida de partícula primària serà més gran i presenta menys superfície exposada. La alúmina GRA en canvi, al presentar major àrea específica, indica una major àrea disponible que es pot traduir en una menor mida de partícula primària. També el factor de que l'alúmina GRA_D presenti major superfície específica que la GRA_A indica que

el procés d'eliminació dels atomitzats ha estat exitós, aconseguint una major superfície lliure.

Tot i això, l'àrea específica de les tres pols està sobre el mateix ordre de magnitud i, amb aquests valors, s'espera que es comportin de forma similar, especialment en quant a dosificació dels dispersants utilitzats.

4.2.3 Additius

Per tal d'assegurar la màxima estabilitat i una bona homogeneïtat de les partícules en la matriu polimèrica, s'han estudiat un conjunt de quatre dispersants basats en diferents químiques i recomanats per a aquest tipus de sistemes. Aquests són BYK-W 985, BYK-W 969, BYK-P 105 i DISPERBYK-2013, cedits tots ells per BYK-Chemie GmbH, Wesel, Alemanya.

El BYK-W 985, que s'anomenarà senzillament W985, es tracta d'una solució d'un polièster acídic de fórmula no coneguda. Es tracta d'un additiu humectant i dispersant que redueix notablement la viscositat final, incrementant el grau de càrrega de sòlid possible. Per contra, no està dissenyat per a evitar la sedimentació de les càrregues.

El BYK-W 969, que s'anomenarà senzillament W969, es tracta d'una solució de la sal d'un copolímer acídic hidroxi-funcional. És un additiu humectant i dispersant que accelera la incorporació de partícules i disminueix notablement la viscositat resultant. Com que és un dispersant hidroxi-funcionalitzat, queda incorporat en la matriu polimèrica.

El BYK-P 105, que s'anomenarà senzillament P105, és un polímer d'àcid carboxílic insaturat de baix peix molecular. Aquest additiu controla la floculació creant una estructura tridimensional entre partícules. D'aquesta forma, evita la

sedimentació de les partícules, però no disminueix de forma notable la viscositat final de la mescla.

Finalment, el BYK 2013, que s'anomenarà senzillament 2013, és un copolímer d'estirè i anhídrid maleic. És un additiu estabilitzant que prevé la sedimentació de partícules i al mateix temps redueix de forma notable la viscositat final.

A més a més, per a evitar la formació de bombolles durant el procés d'impressió i l'oclusió d'aire en les peces finals s'ha afegit l'antiespumant BYK-A 515 o BYK 1794, també cedits per BYK-Chemie GmbH. Aquests antiespumants estan basats en formulacions polimèriques lliures de silicó de composició no coneguda. L'ús de un o l'altre s'ha determinat per raons arbitràries segons recomanacions del distribuïdor.

4.3 Preparació de les tintes

Les diferents mescles entre la part polimèrica líquida i la pols ceràmica es realitzaran sempre per homogeneïtzació amb molí de boles horitzontal. S'utilitzaran diferents contenidors de LDPE de diferents volums entre 30 ml i 1000 ml, Figura 4-15, en funció del volum de mostra desitjada. El recipients són sempre de color ambre, per a evitar la interacció del material amb fonts de radiació no desitjades, i evitar l'inici del procés de polimerització.



Figura 4-15 Exemples de contenidors de LDPE ambre de diferents volums des de 1 L fins 30 ml.

El material de mescla del molí consistirà en boles d'alúmina de 5-6 mm de diàmetre amb una puresa del 92 %. Per a assegurar un bon funcionament del molí, s'ha assegurat que en tots els casos almenys un 35 % del volum total del recipient de mescla es troba buit, facilitat el moviment de les boles i la suspensió.

L'objectiu del material de mescla en aquest molí no és l'esmicolament de les partícules ceràmiques primàries sinó el desaglomerament d'aquestes, així com l'aplicació d'esforços en el si del material per tal d'homogeneïtzar la formulació final. Per aquest motiu la relació entre la mida de les boles i la mida de les partícules és força elevat. Els temps de mescla no seran inferiors a 48 hores, quan s'ha corroborat que el material ha arribat a l'equilibri i es troba ben homogeneïtzat. En la mateixa línia, la velocitat de gir es mantindrà per sota de 60 rpm per a evitar l'esmicolament per fricció a alta velocitat.

Els diferents components s'afegiran sempre en el mateix ordre segons les recomanacions del fabricant dels additius. Primer de tot, s'incorporarà l'antiespumant i desairejant en la resina base. Aquest no interfereix en els altres processos i així inicia la seva funció i evita la formació de bombolles i la incorporació d'aire. El moviment del molí juntament amb el moviment de les boles, genera la formació de moltes bombolles força estables si no s'utilitza, Figura 4-16. L'ordre d'addició de l'antiespumant no és un pas crític i es podria afegir en qualsevol moment. Un cop incorporat l'antiespumant s'afegeix el dispersant en la resina. Un cop homogeneïtzada la mescla, s'afegeix finalment la pols ceràmica. En el cas de les suspensions més concentrades, l'addició de la pols ceràmica es farà en diverses etapes per a facilitar-ne la humectació i incorporació.



Figura 4-16 Imatge de les bombolles formades durant el procés de mescla d'una formulació amb contingut en alumina i dispersant però sense antiespumant.

4.4 Metodologia i equips de fabricació additiva

Per realitzar les impressions s'empraran dos sistemes diferents de fabricació additiva basats en estereolitografia.

La longitud d'ona de l'iniciador coincideix amb l'energia d'emissió del sistema LED-LCD i està englobada en l'espectre d'emissió del sistema DLP, fent que sigui adequada per als dos sistemes d'impressió. Els avantatges i inconvenients de cada tipus tecnologia i font d'emissió es poden trobar en el Capítol 1.

4.4.1 Sistema DLP

Es tracta d'una tecnologia basada en un projector DLP (Acer H6510BD) amb una resolució de 1920 x 1200 píxels i una brillantor de 3000 lm a partir d'una bombeta d'emissió en visible. En l'ideal de màxima eficiència lumínica, 683 lm corresponen a 1 W de potencia, el que correspon a que el projector emprat li correspon una potencia efectiva de 4,39 W. L'equip ha estat desenvolupat en el marc del projecte de col·laboració amb la Fundació CIM-UPC i la UPC, *Nuevas tecnologías para la impresión 3D de materiales avanzados (NET3D+)-DPI2016-80119-C3-3-R* i es pot observar en la Figura 4-17. El disseny es basa en una sistema d'impressió per submersió en un tanc de resina (anomenat normalment en anglès *top-down*, Figura 1-5) en el que la plataforma, capa a capa, es va introduint dins un tanc amb el material líquid i es van curant les capes superiors. Existeix un anivellador que escombra la superfície de la resina

cada cop que l'equip canvia de capa per a eliminar excessos en el creixement del material i mantenir l'altura de capa consignada en el procés.

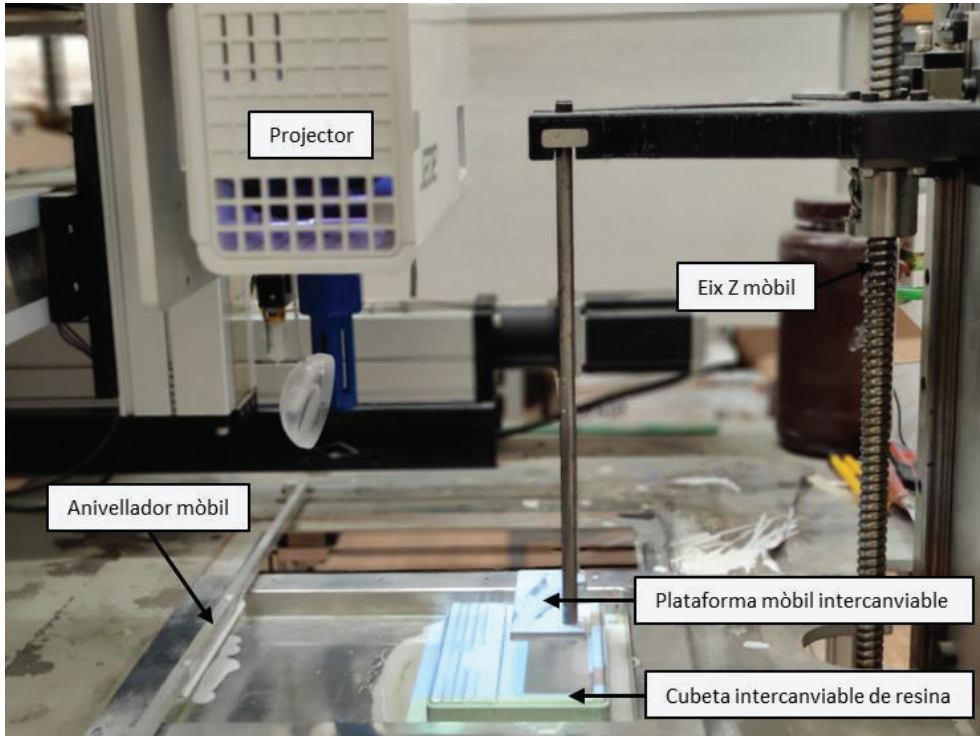


Figura 4-17 Equip d'impressió per DLP.

La disposició de l'equip permet canviar la posició del projecteur, i al mateix temps de l'àrea de projecció. Això es tradueix en una densitat energètica variable que depèn de la distància d'impressió del projecteur. Això es té en compte en el moment de calcular la intensitat de la llum emesa en el procés d'impressió, que es calcula com la potència efectiva dividida per l'àrea de projecció, segons l'Equació 4-3. També es pot canviar la superfície d'impressió i l'altura màxima d'impressió mitjançant canvis de la plataforma i la cubeta de resina.

Equació 4-3

$$I = P/A_{\text{projecció}}$$

Així doncs, la intensitat teòrica del projector s'ha de calcular per a cada impressió en funció de la distància del projector a la plataforma.

La intensitat de radiació del projector s'ha tractat de mesurar experimentalment amb un radiòmetre, *UV-full Silverline* (UV-DESIGN, Brachtal, Alemanya), amb rang de mesura de 230 fins 410 nm i un rang de valors de 0 a 2000 mW/cm². El radiòmetre no es capaç de mesurar cap senyal per a el projector, per el que es defineix que el projector emet amb longituds d'ona superiors, dins l'espectre visible, o amb molt poca intensitat. Com de les mesures de espectroscòpia UV-visible es desprèn que el fotoiniciador és capaç de interaccionar amb radiacions de fins a 450 nm, i experimentalment s'ha comprovat que el projector és capaç de fotopolimeritzar les dues resines, es determina que el projector emet amb suficient energia de 410 fins 450 nm, produint aquesta polimerització.

4.4.2 Sistema LCD

El segon sistema es tracta del sistema comercial d'impressió 3D per LED-LCD Anycubic M3 Pro (Anycubic, Shenzhen, Guangdong, Xina). En contraposició a l'altre sistema, aquesta es basa en un sistema d'impressió per aixecament de la plataforma sobre un tanc de resina de base transparent (*bottom-up* en anglès, Figura 1-4) on, també capa a capa, es va curant les diferents parts de l'objecte a construir, però en aquest cas des de la part inferior (Figura 4-18). També difereix la font de radiació UV, que en aquest cas és una matriu de 40 LEDs monocromàtics (405 nm) distribuïts sota una pantalla LCD amb resolució 6K que permet una àrea d'impressió de 19,7 x 12,2 cm amb una resolució de 34 µm.

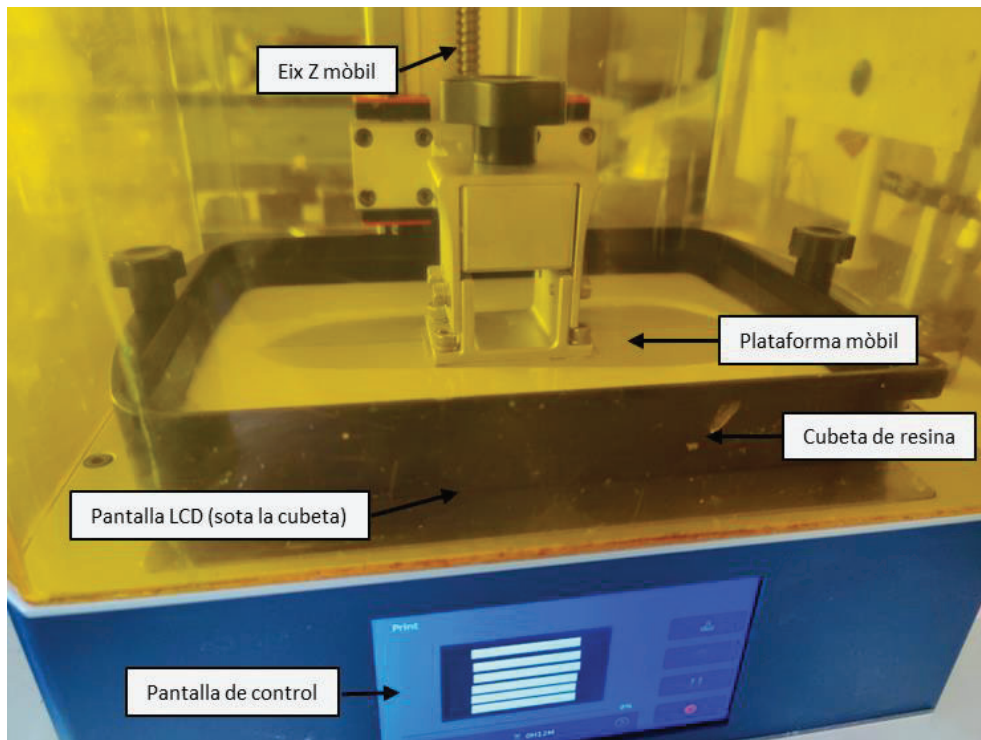


Figura 4-18 Equip d'impressió per LCD Aycubic M3 Plus.

Segons especificacions, el sistema presenta una intensitat de radiació en la longitud d'ona d'emissió (405 nm) de 5,0 a 6,5 mW/cm². La mesura de la intensitat de radiació feta in situ a l'aparell mitjançant el radiòmetre *UV-full Silverline* indica una intensitat de radiació de 3,6 mW/cm², inferior a la facilitada en les dades tècniques.

CAPÍTOL 5

RESINES ACRÍLIQUES

IMPRESSES PER SLA-DLP

Els polímers fotosensibles no solen presentar un comportament mecànic destacable. És habitual, que presentin propietats pobres comparades amb altres polímers. A aquest factor si afegeix una gran variabilitat en quant a propietats degut als diferents graus de entrecruament assolibles per efecte de la fotopolimerització. Això fa que la majoria de materials susceptibles d'obtenir-se per fabricació additiva basada en estereolitografia presentin un comportament mecànic pobre i sovint poc reproduïble. En aquest capítol s'estudia l'efecte de l'addició de partícules a un sistema fotosensible per tal d'obtenir un material compost amb propietats mecàniques millorades, imprimible per SLA-DLP.

5.1 Introducció

L'objectiu principal d'aquesta secció és l'obtenció de materials estables i de fàcil ús, que presentin unes propietats mecàniques finals superiors a les resines disponibles actualment. Per a fer-ho, s'estudiarà la incorporació de partícules ceràmiques com a reforç per a l'obtenció d'un material compost de base polimèrica [43,51].

Sovint, les propietats mecàniques dels productes fabricats per tecnologies basades en la estereolitografia no compleixen especificacions mecànicament exigents [52,53]. Les resines acríliques utilitzades normalment presenten mòduls inferiors a 1 GPa i, sovint, no assoleixen una conversió completa, que a més a més, no és uniforme al llarg de l'altura de capa [54,55]. Al mateix temps, l'ús de diferents fonts de llum i tecnologies disponibles en el mercat durant el procés fa que els resultats obtinguts siguin diferents per a un mateix material [2,56]. Aquesta variabilitat és deguda principalment al mètode de curat utilitzat i l'altura de capa escollida així com el temps d'exposició empleat, que es tradueix en un material final diferent.

En aquest capítol, primer s'estudiarà el comportament mecànic de la resina SPOT-HT impresa mitjançant una tecnologia basada en SLA, formada per una làmpada en l'espectre visible i un sistema de projecció DLP per *Digital Micromirror Device*. Un cop completament caracteritzada la resina base, es formularan diferents suspensions ceràmiques basades en la mateixa resina per tal d'obtenir un material compost de matriu polimèrica, amb la finalitat

d'incrementar la capacitat mecànica del material resultant. Per tal d'obtenir les millors propietats serà determinant obtenir suspensions completament homogènies i desaglomerades, així com que aquestes presentin la màxima estabilitat.

Un altre factor important és assolir una conversió homogènia durant la impressió per a tots els materials estudiats. La conversió de la resina acrílica determinarà les propietats mecàniques del material, per tant, per a determinar l'efecte de la incorporació de les partícules, s'ha d'aconseguir que les peces finals es trobi en el mateix grau de conversió. Per tal de poder controlar la conversió assolida, s'utilitzarà un model matemàtic de fotopolimerització frontal (FPP).

5.2 Fotopolimerització frontal de resines acríliques

5.2.1 Paràmetres rellevants

Com a material viscoelàstic, les propietats de la resina un cop curada variaran en funció de diversos paràmetres. Com tots els polímers, el seu mòdul elàstic variarà en funció de la temperatura i velocitat d'assaig. En capítols anteriors s'ha determinat com la viscositat del material polimèric, i amb la viscositat les propietats mecàniques, disminueixen al augmentar la temperatura. El grau de dependència de les propietats del material un cop curat amb la temperatura i velocitat d'assaig s'estudiarà més endavant.

A més a més, al tractar-se d'un procés on el grau de conversió assolit varia en funció del temps d'exposició, definir i determinar la conversió del material serà un punt clau. Per tal de determinar el grau de conversió, la reacció es seguirà mitjançant espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier (FT-IR). El seguiment de la reacció és possible gracies al tipus de procés de polimerització d'una resina acrílica radicalària, que segueix de forma general l'esquema de la Figura 5-1.

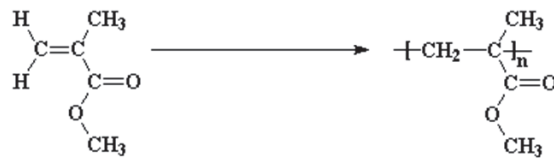


Figura 5-1 Esquema de reacció de polimerització entre grups acrilats per a la formació de cadenes polimèriques per reacció de creixement de cadena radicalària.

L'àrea normalitzada del pic d'absorció corresponent a l'energia de *stretching* del enllaç doble entre carbonis, que va desapareixent a mesura que els dobles enllaços presents en la resina líquida van formant cadenes polimèriques, és indicador del grau de conversió del polímer. A més a més l'àrea normalitzada de la banda d'absorció corresponent a l'energia de *stretching* entre el doble enllaç present entre l'oxigen i el carboni del grup acrilat es manté constant ja que no intervé en la reacció. Aquesta última correspon al pic d'absorció a una longitud d'ona de 1730 cm^{-1} que es manté invariant al llarg d'aquesta reacció i s'utilitza com a referència per al normalitzat de l'espectre. El pic de 810 cm^{-1} , entre altres, com els presents a 1410 i 1640 cm^{-1} , són indicadors del doble enllaç de la part vinílica del polímer. S'ha escollit el pic de 810 cm^{-1} com referència per la facilitat d'integració al presentar menys solapaments que

altres opcions. D'aquesta forma es defineix la conversió de la resina (χ) mitjançant la Equació 5-1.

$$\text{Equació 5-1} \quad \chi = 1 - \frac{A_f^{810} / A_f^{1730}}{A_0^{810} / A_0^{1730}}$$

Donat que l'objectiu principal és determinar l'efecte de l'addició de partícules ceràmiques en el material base, serà determinant mantenir constants la resta de variables de les que depenen les propietats mecàniques. Mantenir una velocitat i temperatura d'assaig constant serà molt important però relativament senzill d'aconseguir. En canvi, aconseguir un grau de conversió uniforme en tots els materials desenvolupats requereix de l'ús d'altres eines.

De forma indirecta, es pot estimar també el grau de conversió en funció de la temperatura de transició vítria del material (T_g). L'augment del grau de conversió i entrecreament de les cadenes del material produeix un augment en la T_g del material final. Per tal de seguir el grau de conversió, es pot caracteritzar la T_g del material a través d'assajos de calorimetria diferencial d'escombrat (DSC) i assajos mecànics dinàmics amb escombrat de temperatura (DTMA).

5.2.2 Model de fotopolimerització frontal

S'ha utilitzat un model matemàtic per a processos de fotopolimerització unidireccional per tal de determinar la naturalesa del procés. Aquest model permet calcular la distribució del grau de conversió al llarg de cada capa del nostre objecte imprès de tal forma que es conegui el grau de conversió final en funció de la dosi energètica rebuda (d). La dosi energètica correspon a la

quantitat d'intensitat de radiació emesa (I) per el temps d'exposició (t), Equació 5-2.

$$\text{Equació 5-2} \quad d = I \cdot t$$

Es tracta d'un model numèric discret utilitzat per a determinar la conversió de monòmer a polímer (χ) per cada punt i moment del material, d'acord amb les característiques del material i els paràmetres d'impressió. El model utilitzat ha estat desenvolupat pel grup de recerca Recerca en Estructures i Mecànica de Materials (REMM) de la UPC [55], amb el qual hi ha hagut una estreta col·laboració. El model es basa en models numèrics de fotopolimerització frontal invariant desenvolupats [57–59] i es basa en els següents supòsits: (a) la fotopolimerització només avança en la direcció de fabricació, (b) l'exposició energètica és uniforme en tota la superfície de construcció, (c) no és té en compte la transmissió del procés de conversió al llarg del pla de construcció. Tenint en compte aquests supòsits, l'ús d'aquest model no té en compte l'efecte de la dispersió de la llum produïda per la superfície de les partícules que s'afegiran com a reforç.

Es defineix el grau de conversió d'un material fotosensible amb un paràmetre adimensional, Φ , definit per el grau de conversió en un punt (χ) respecte el màxim grau de conversió assolible ($\chi_{m\grave{a}x}$), Equació 5-3.

$$\text{Equació 5-3} \quad \Phi = \chi / \chi_{m\grave{a}x}$$

Aquest paràmetre es relaciona mitjançant la Equació 5-4 amb els paràmetres d'impressió i característiques del material on, K és la taxa efectiva de conversió del material, d és la dosi energètica d'exposició a la radiació causant de la polimerització, μ el factor d'atenuació del material i z és la direcció de construcció.

$$\text{Equació 5-4} \quad \Phi = 1 - \exp(-K \cdot d \cdot \exp(-\mu \cdot z))$$

El material es considera sòlid o polimeritzat un cop el valor de conversió està per sobre un valor crític (ϕ_c), que correspon a una conversió mínima (χ_{\min}) per a obtenir un material sòlid, i determina el gruix de capa resultant en una fotopolimerització sense límit (z_f) per a una dosi energètica determinada, Equació 5-5.

$$\text{Equació 5-5} \quad \frac{\chi_{\min}}{\chi_{\max}} = \Phi_c = 1 - \exp(-K \cdot d \cdot \exp(-\mu \cdot z_f))$$

El model numèric és pot utilitzar per tal d'obtenir un grau de conversió homogeni i controlat per tal de que les propietats del material també siguin homogènies al llarg de la direcció de fabricació mitjançant modelització matemàtica. Això és possible gracies al càlcul de la dosi energètica necessària per capa per a produir una polimerització completa, tenint en compte l'energia acumulada per les capes posteriors [44].

Cadascun dels paràmetres del model es poden trobar mitjançant processos experimentals. El grau de conversió i conversió màxima i mínima es poden calcular mitjançant mesures per espectroscòpia FT-IR. tal com s'ha indicat en l'apartat anterior. La resta de paràmetres s'obtenen a partir d'assajos de profunditat de curat coneixent els valors de conversió determinats i les característiques del sistema de fabricació.

L'aplicació del model matemàtic per a determinar els paràmetres necessaris per a assolir el grau de conversió desitjat es dur a terme en col·laboració amb el Dr. Jordi Bonada del grup de recerca REMM de la UPC i no és objecte d'estudi en aquesta tesi. Així doncs, un cop obtinguts els valor necessaris per a executar el model, només es detallarà la informació obtinguda per aquest com és la dosi energètica necessària per a obtenir un curat homogeni al llarg de tots

espècimens fabricats i que es trobi en un grau de conversió màxima. El model també permetria optimitzar el grau d'intensitat de la llum per tal de millorar la precisió de fabricació de l'equip [55].

5.3 Optimització de la impressió i caracterització mecànica de la resina base impresa

Inicialment, s'estudià el comportament mecànic de la pròpia resina SPOT-HT a través del valor del seu mòdul elàstic a compressió en espècimens fabricats amb l'equip SLA-DLP a màxima conversió. S'ha escollit màxima conversió per a assegurar que el grau de conversió entre les diferents mostres és sempre el mateix i que un cop s'afegeixin les partícules, els possibles canvis en les propietats mecàniques siguin causats completament per l'addició de les partícules i no per diferències en el grau de conversió de la part polimèrica. Per a corroborar que les provetes assajades es troben a màxima conversió es realitzaran assajos previs per a determinar les variables necessàries per a aplicar l'Equació 5-4.

5.3.1 Paràmetres d'impressió

Per determinar els temps de curat utilitzats en la impressió de la proveta s'ha realitzat un estudi de profunditat de curat. Per tal de treballar-hi correctament s'ha dut a terme amb el mateix projector i distància d'irradiació que en l'equip d'impressió. L'estudi consisteix en exposar un petit quadrat de

llum de dimensions constants (10 x 10 mm) a diferents temps d'exposició total. La llum fotopolimeritzarà el material a una distància z , Figura 5-2, que augmentarà en funció del temps d'exposició a l'augmentar de forma conjunta amb l'energia d'exposició o dosi energètica.

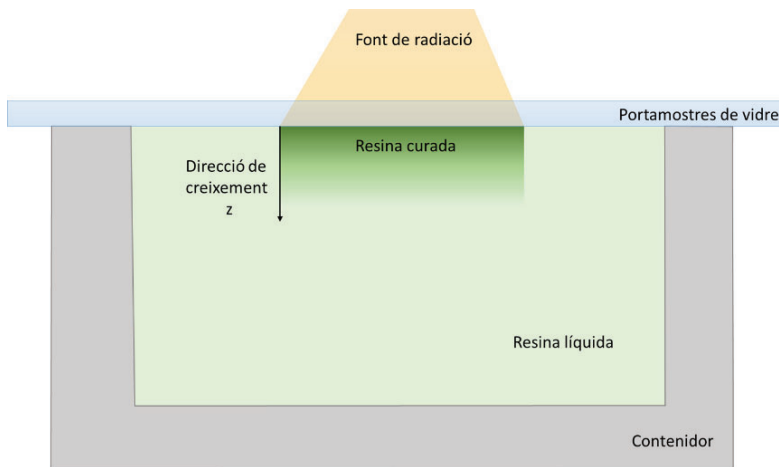


Figura 5-2 Esquema del procés d'obtenció de mostres per a determinar la profunditat de curat d'una resina fotosensible.

En els sistemes d'impressió per immersió en tanc de resina, aquesta mesura no es pot fer de forma directa ja que al polimeritzar des de la superfície superior i interioritzar en el contenidor de resina, no hi ha cap part fixa que subjecti la capa creada i no en permeti la mobilitat. Per tal de poder realitzar la mesura, s'utilitza un sistema on un portamostres de vidre cobreix de forma parcial o totalment una petita cubeta amb la resina líquida, de forma que el material polimèric fotosensible estigui en contacte amb el vidre que el cobreix, Figura 5-2.

Per aquest estudi, diferents mostres s'obtenen d'irradiar mitjançant aquest sistema a diferents temps (3, 4, 5, 7, 10 i 15 s) a una distància de projecció de 19 cm aproximadament, que correspon a una àrea d'impressió de 153,4 x 86,3

mm, que equival a una intensitat de 33,17 mW/cm², Equació 4-3. Amb els temps de curat emprats i la intensitat es pot calcular les dosis energètiques corresponents mitjançant l'Equació 5-2, que correspondran a 33,17 J/cm² per a cada segon. De les mostres polimeritzades, se'n mesura el gruix total polimeritzat un cop netejades de l'excés de resina líquida per un flux d'isopropanol. La mesura del gruix és fa mitjançant un micròmetre de rellotge per diferència d'altura, Figura 5-3.

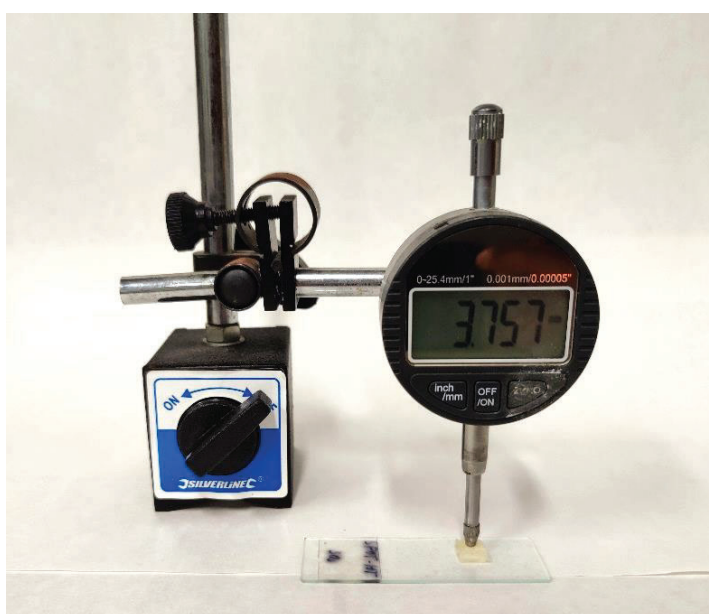


Figura 5-3 Sistema de mesura dels gruix de capa per diferència d'altura mitjançant un micròmetre de rellotge.

La relació entre el gruix de la capa resultant o profunditat de curat (z_f) i la dosi energètica segueix l'equació de la corba de treball, Equació 5-6.

$$\text{Equació 5-6} \quad z_f = D_p \cdot \ln\left(\frac{d}{E_c}\right)$$

On D_p és una constant relacionada amb la profunditat de penetració de la llum, d és la dosi energètica i E_c l'energia mínima necessària per a obtenir una

capa sòlida. Representant gràficament el valor de la profunditat de curat en funció del logaritme neperià de la dosi energètica, Figura 5-4, s'obté una línia recta de regressió d'on extraure les constants de l'equació. El pendent de la recta correspon al valor de D_p i el valor de la intersecció amb l'eix correspon a $(-\ln(E_c) \cdot D_p)$.

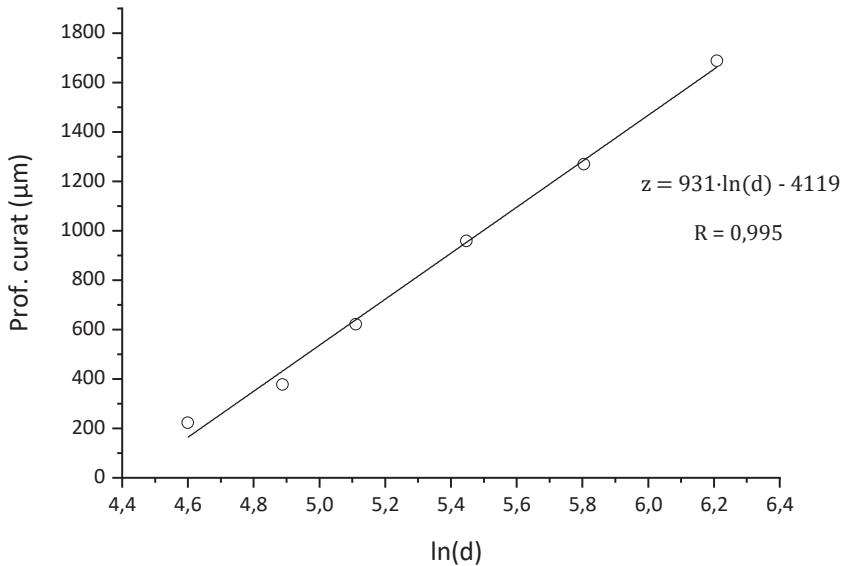


Figura 5-4 Corba de treball per a la resina SPOT-HT i l'equip SLA-DLP, relacionant la profunditat de curat amb la dosi energètica irradiada sobre el material.

Així doncs, per a la resina SPOT-HT, D_p presenta un valor de 931 μm i E_c un valor de 83,45 mJ/cm^2 .

Seguint la equació de la corba de treball es determina la dosi energètica mínima per a assolir un gruix de capa determinat. Tot i això, aquesta equació no té en compte en cap moment el grau de conversió assolit per el material. Al ser la conversió un paràmetre determinant, s'aplicarà enlloc de la corba de

treball, el model de la Equació 5-4, que es pot representar de forma homòloga a l'Equació 5-6 formant l'Equació 5-7 mitjançant l'ús de logaritmes.

$$\text{Equació 5-7} \quad z_f = \frac{1}{\mu} \cdot \ln(d) + \frac{\ln\left(\frac{K}{\ln\left(\frac{1}{1-\phi}\right)}\right)}{\mu}$$

En aquest cas, l'equació resultant es pot representar gràficament exactament igual que en la Figura 5-4. Per a aquest cas, el valor del pendent de la recta es correspon amb la inversa del valor μ . Per tant, μ correspon a la inversa de D_p . Així doncs, a la resina SPOT-HT li correspon un valor de μ de $1,07 \text{ mm}^{-1}$.

La resta de components que sumen en l'Equació 5-7 i són independents de la dosi energètica es corresponen a la intersecció de la regressió lineal amb l'eix.

Per determinar el valor de K i poder utilitzar el model, és necessari determinar primer el valor de ϕ . Tal com s'ha explicat amb anterioritat, aquest valor es determinarà a partir de mesures d'espectroscòpia FT-IR. Les mesures es realitzaran mitjançant l'equip SpectrumTwo™ (PerkinElmer, Walham (MA), USA). Es tracta d'un equip FT-IR per reflectància total atenuada (ATR) que permet generar l'espectre de la mostra sense més preparació que una cara de contacte plana. Per al correcte ús de l'equació i el model FFP, es necessita determinar el màxim de conversió assolible per el sistema de fabricació ($\chi_{m\grave{a}x}$) i el mínim valor de conversió assolible que permet obtenir una capa sòlida del material ($\chi_{m\grave{a}n}$) o conversió crítica. Per a obtenir el valor màxim de conversió s'ha preparat 5 mostres del polímer mitjançant l'exposició a la font de llum de l'equip SLA-DLP durant 15 min. Per a la conversió mínima, s'han preparat el mateix número mostres seguint la metodologia per a les mesures de la

profunditat de curat, Figura 5-2, a 15 s de temps d'exposició i se n'ha mesurat la part més allunyada de la font de llum. També és necessari realitzar una mesura de l'espectre IR de la resina líquida per a tenir el punt de partida i valors de conversió nul·la. Els espectres resultants es poden observar en la Figura 5-5.

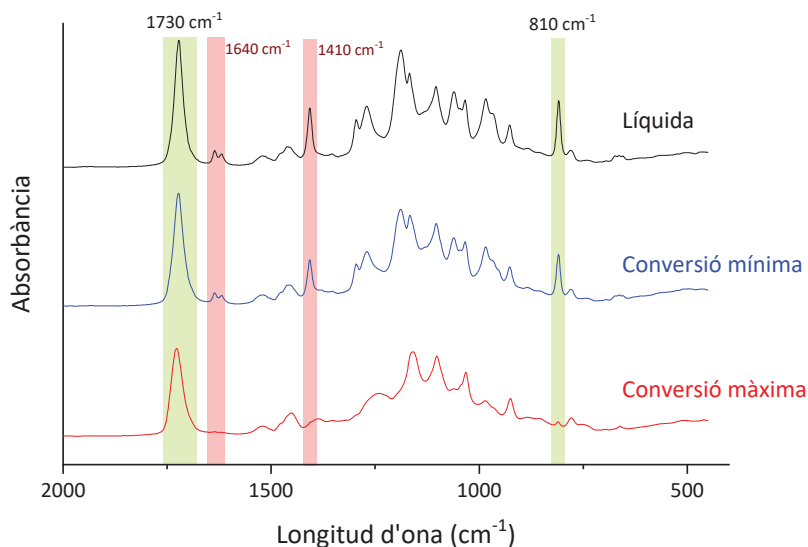


Figura 5-5 Espectres d'absorció FT-IR representatius per a la resina SPOT-HT (a) líquida, (b) curada per la part més llunyana a la font de llum i (c) completament curada.

En la Figura 5-5 s'observa la presència del pic invariant a 1730 cm^{-1} , així com la resta de pics relacionats amb el procés de polimerització a 810 , 1410 i 1640 cm^{-1} . Com es pot observar, a mesura que la conversió augmenta, el primer pic es manté constant, mentre que els altres tres disminueixen notablement la intensitat fins casi la seva desaparició. Si es comparen els pics de 810 , 1410 i 1640 cm^{-1} es pot observar com el de 810 cm^{-1} és el que presenta una línia base més ben definida, per tant, s'ha considerat el millor per a realitzar els càlculs

d'àrea per a seguir el progrés de la reacció. Els valors de les àrees d'integració per a els pics de cada mostra un cop normalitzats respecte al pic de 1730 cm^{-1} es poden consultar a la Taula 5-1, així com els valors de conversió associats.

Taula 5-1 Valors de l'àrea dels pics a 810 cm^{-1} d'IR respecte l'àrea dels pics de referència, així com la conversió associada.

Mostra	Àrea pic 810 cm^{-1} normalitzada	Conversió, χ
SPOT-HT líquid	0,111	0
Conversió mínima	0,084	0,24
Conversió màxima	0,021	0,81

A partir d'aquests valors es calcula el valor de ϕ_c amb l'Equació 5-5 i s'obté un valor de 0.30. Aquest valor correspon a la fracció de grau de curat necessari respecte el màxim grau assolible en aquest procés per a obtenir un material sòlid.

Coneixent el valor de μ i ϕ_c , es pot representar gràficament els resultats segons l'Equació 5-8 per tal d'extreure el valor de K , Figura 5-6. Coneixent aquest valor es pot aplicar el model descrit amb anterioritat per tal de conèixer el grau de conversió total del polímer en qualsevol punt de la peça a fabricar, així com conèixer el temps d'exposició necessari per a obtenir un valor de conversió total determinat i homogeni al llarg de tot el material.

$$\text{Equació 5-8} \quad \exp(z_f \cdot \mu) = K \cdot \frac{d}{\ln\left(\frac{1}{1-\phi_c}\right)}$$

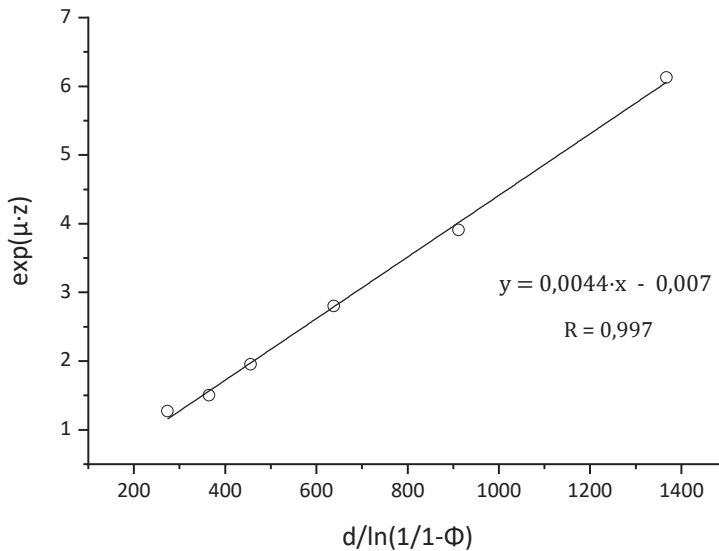


Figura 5-6 Línia de tendència per a els valors referents a l'Equació 5-8 per a la resina SPOT-HT.

Del pendent de la recta se n'extrau directament el valor de K que per a la resina SPOT-HT en l'equip SLA-DLP és de $0,0044 \text{ cm}^2/\text{mJ}$. Aplicant el model matemàtic per a obtenir una conversió uniforme i màxima al llarg de tota la mostra es determina una dosi energètica necessària per a la completa polimerització de $126 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ per a una altura de capa de $75 \text{ }\mu\text{m}$ d'espessor, equivalent a un temps d'exposició de 4 s per capa per a l'equip SLA-DLP amb la configuració establerta fins ara.

5.3.2 Propietats mecàniques a compressió

L'elecció de assajos a compressió vers tracció o flexió va estar condicionada als diferents contenidors de resina disponibles per a l'equip SLA-DLP. Els contenidor necessari per a la fabricació de provetes per als assajos de compressió (Figura 5-7) és el que conté un volum total de resina necessària inferior respecte altre que permetrien la fabricació de provetes de tracció i

flexió, donada la seva llargada molt més gran. D'aquesta forma, tant la preparació de les suspensions a caracteritzar com el consum de matèries primeres es troben més optimitzats.

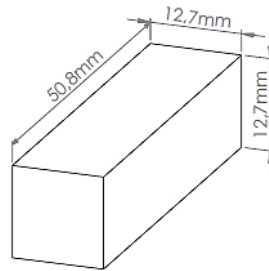


Figura 5-7 Esquema i dimensions de les provetes de compressió per a determinar el mòdul elàstic segons normativa ASTM D695.

Es fabricaran un mínim de 5 provetes per a cadascuna de les direccions preferent de fabricació per tal de determinar el mòdul elàstic del material i si aquest canvia en funció de la direcció d'impressió. Aquestes direccions es poden observar en la Figura 5-8 i sempre s'anomenaran en funció de l'eix que acompanya la mesura més llarga per a cadascuna de les geometries d'assaig.

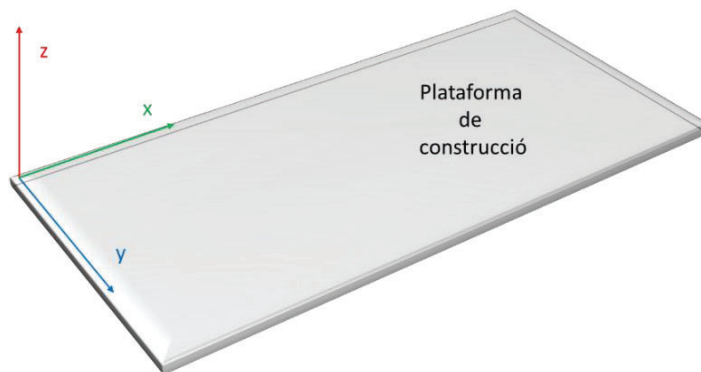


Figura 5-8 Esquema de la plataforma de construcció de l'equip i les tres direccions preferents de construcció: x, y i z.

Els assajos a compressió s'han realitzat seguint la norma ASTM D695, directament amb les provetes impreses sense cap tipus de postprocessat ni rectificació de dimensions. La velocitat de càrrega és de 2,6 mm/min i tots els assajos s'han realitzat a temperatura ambient amb la màquina universal d'assaig 3366 (Instron, Nordwood (MA), EUA) amb una cel·la de càrrega de 10 kN, Figura 5-9. El desplaçament s'ha enregistrat mitjançant correlació d'imatge digital (DIC).

Un mínim de 5 assajos s'han dut a terme per a cada condició d'obtenció del material. Les corbes de tensió deformació resultats es poden observar en la Figura 5-10 per als espècimens fabricats en la direcció preferent X. Totes les gràfiques de tensió-deformació per a provetes de compressió es representaran amb els mateixos eixos per a facilitar-ne la comparació, sense tenir en compte la tensió de fallada.

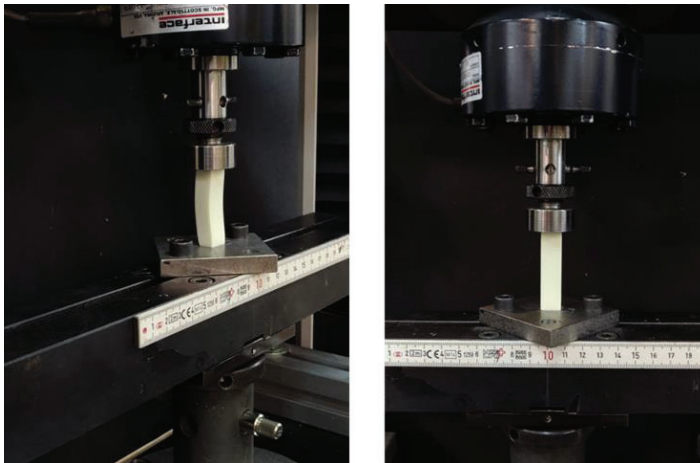


Figura 5-9 Equipament d'assaig a compressió amb una proveta assajada fins fallada.

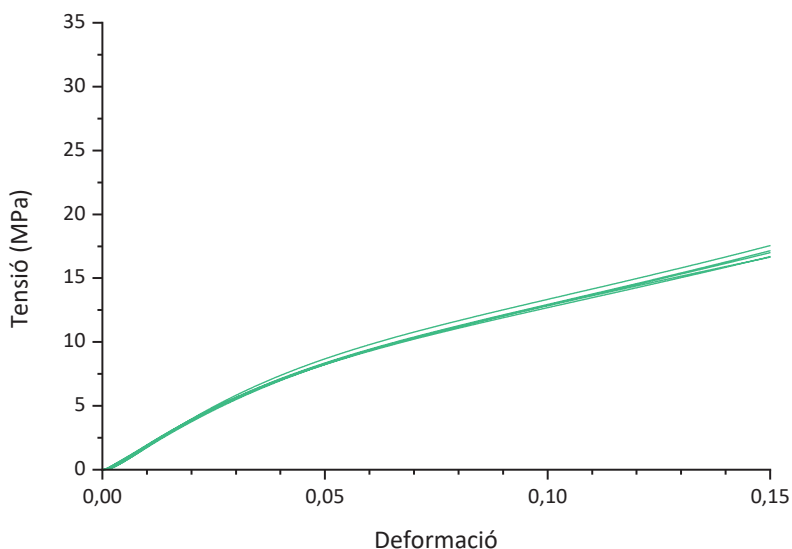


Figura 5-10 Superposició de les corbes tensió-deformació a compressió per a totes les mostres assajades de la resina SPOT-HT fabricades amb l'equip SLA-DLP en direcció X.

Com es pot observar la variabilitat entre mostres és força petita, destacant l'alta reproductibilitat del procés i la poca diferència efectiva de conversió entre les mostres. S'observa que el pendent de la recta no és constant al llarg de l'assaig. Presenta un canvi brusc de pendent per sobre els 5 MPa de tensió que podria associar-se al límit elàstic del material. Tot i això, al tractar-se d'un material viscoelàstic, no hi ha un límit elàstic clar i existeix deformació plàstica durant tot l'assaig. Per tal de determinar el mòdul elàstic, s'aplicarà la definició de la normativa d'assaig, i s'obtindrà a partir del mòdul secant a una deformació del 0,6 % després d'eliminar qualsevol desajust de la part inicial.

Els mateixos assaigs s'han realitzat per a les provetes fabricades en direcció Y i Z. A continuació es mostra la representació d'una corba representativa de les provetes impreses en cada direcció, Figura 5-11.

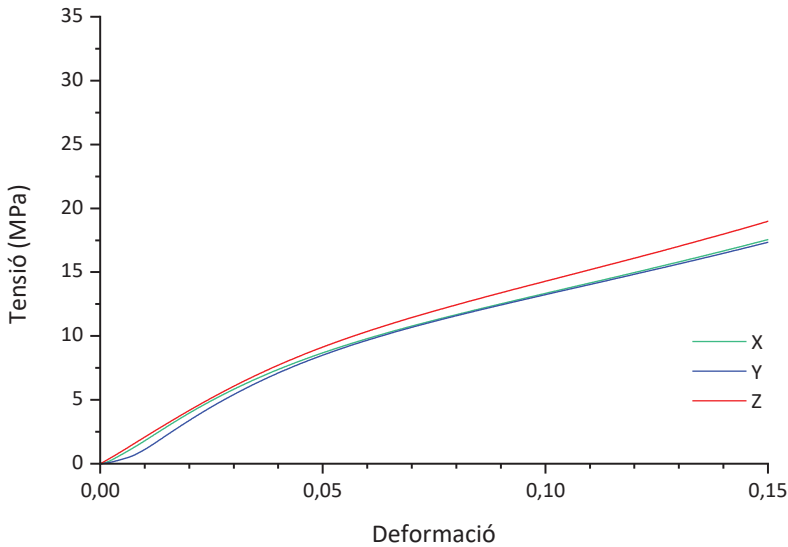


Figura 5-11 Corba tensió-deformació a compressió per a una mostra representativa de la resina SPOT-HT fabricada amb l'equip SLA-DLP de cadascuna de les direccions de fabricació X, Y i Z.

Calculant el mòdul elàstic segons la norma ASTM D695 tal com s'acaba de descriure, s'obtenen per a cadascuna de les direccions els resultats que s'exposen en la Taula 5-2.

Taula 5-2 Resultats i variació estàndard del mòdul elàstic a compressió segons la direcció preferent de fabricació per a un conjunt de mínim 5 assajos.

	Direcció d'impressió		
	X	Y	Z
Mòdul elàstic (MPa)	214 ± 5	220 ± 20	220 ± 20

Tal com es pot observar en els resultats, no hi ha una gran diferència entre les direccions de fabricació de les provetes mecàniques, per tant, es determina

que per a aquest material i equip, aconseguint un grau de conversió màxim el material és isotròpic i presenta un mòdul elàstic a compressió de 220 MPa.

5.4 Formulació, impressió i caracterització mecànica de la resina reforçada impresa

5.4.1 Formulació de la suspensió

S'han formulat diferents suspensions de la resina reforçada a partir de l'alúmina SCHAR, el dispersant DISPERBYK 2013 i l'antiespumant BYK 1794. L'objectiu és estudiar el comportament de tres suspensions diferents al 5, 10 i 15 % en pes d'alúmina sobre el total de la suspensió, un cop polimeritzat com a material compost.

La quantitat de dispersant s'ha determinat mitjançant un seguit d'assajos reològics en diferents suspensions al 70 % en pes d'alúmina. L'excés d'alúmina sobre el rang a estudiar s'ha utilitzat per a incrementar les diferències de viscositat resultants del contingut de dispersant. L'antiespumant s'ha dosificat en un 0.4 % en pes respecte al total de la formulació segons les especificacions tècniques del fabricant. La preparació de totes les suspensions s'ha realitzat segons el procediment establert al Capítol 4 amb un temps mínim de mescla de 48 hores.

Les quantitats de dispersant estudiades van del 0,5 al 5 % en pes respecte la massa de sòlid. La viscositat final de les suspensions s'ha determinat mitjançant assajos de corba de flux amb el reòmetre Haake Mars III (Thermo Fisher, Waltham (MA), EUA). Per a cada formulació s'ha utilitzat una rampa de velocitats de cisallament incrementant de forma logarítmica des de $0,1 \text{ s}^{-1}$ fins 200 s^{-1} utilitzant una geometria de mesura plat-plat de 35 mm de diàmetre i una obertura entre plats de $500 \mu\text{m}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ controlats per bany circulatori termostàtic. Algunes corbes resultants es poden observar en la Figura 5-12.

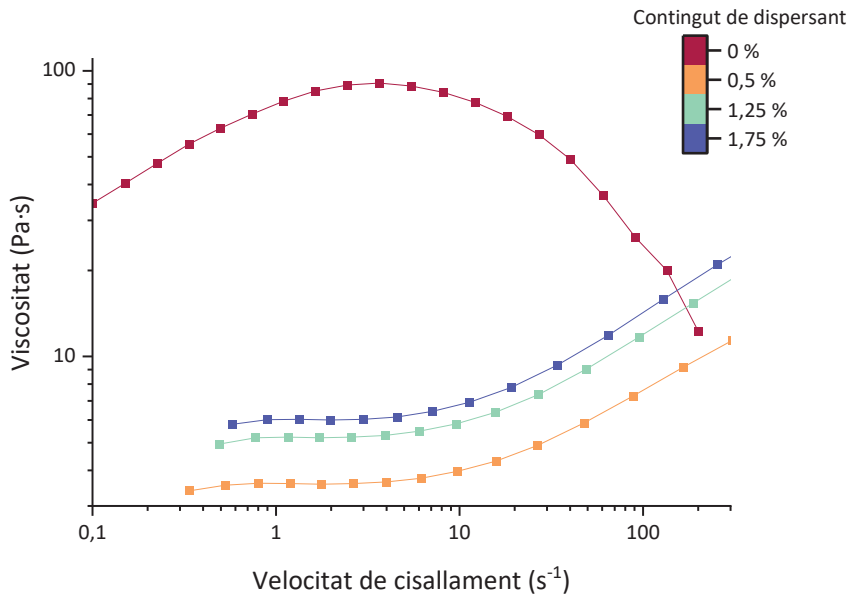


Figura 5-12 Corbes de viscositat per a diferents suspensions al 70 % en pes d'alúmina SCHAR i diferent contingut en dispersant.

Les corbes de viscositat mostra que la suspensió d'alúmina SCHAR al 70 % sense dispersant presenta un fort comportament dilatant fins un màxim on presenta un comportament pseudoplàstic. És habitual, que aquesta baixada després d'un màxim en un pic de dilatància estigui produït per un trencament

de la continuïtat de la mostra mesurada en el reòmetre, disminuint la senyal de força i donant un fals comportament de pseudoplasticitat.

Pel que fa a les corbes amb presència de dispersant, en el rang mesurat s'observa un pla newtonià fins 10 s^{-1} aproximadament, on comença un comportament dilatant. La viscositat en el pla newtonià és mínima en la corba del 0.5 % de contingut de 2013 i va augmentant a mesura que augmenta el contingut en dispersant. L'evolució de la viscositat a 1 s^{-1} es pot observar en la Figura 5-13.

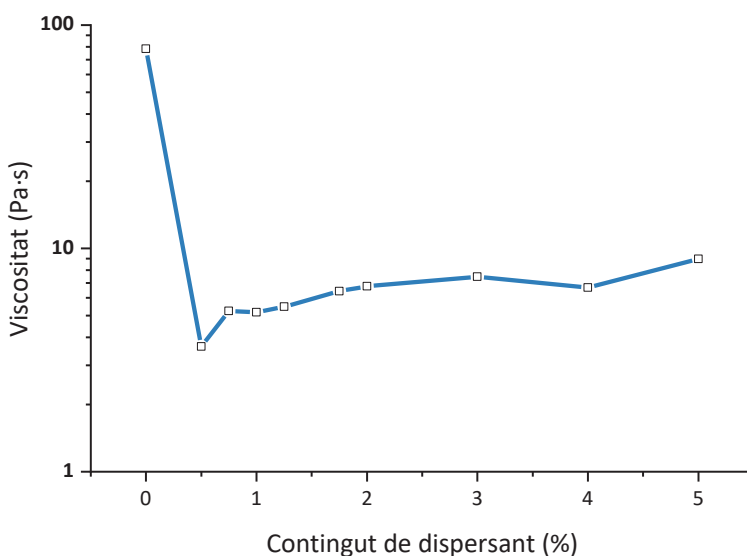


Figura 5-13 Evolució de la viscositat a 1 s^{-1} en funció del contingut de dispersant 2013 per a una suspensió al 70 % en pes de alúmina SCHAR.

Troband-se el mínim de viscositat en el 0,5 % en pes de dispersant respecte el sòlid, aquesta és la concentració escollida per les formulacions a estudiar. Cada formulació es compondrà i s'anomenarà com es recull en la Taula 5-3.

Taula 5-3 Resum en percentatges en pes de la composició per a cadascuna de les formulacions preparades.

Formulació ¹	Resina	Alúmina	Dispersant	Antiespumant
	SPOT-HT	SCHAR	DISPERBYK 2013 ²	BYK 1794 ³
HT_05_SCHAR_2013	95 %	5 %	0.5 %	0.4 %
HT_10_SCHAR_2013	90 %	10 %	0.5 %	0.4 %
HT_15_SCHAR_2013	85 %	15 %	0.5 %	0.4 %

¹ No es té en compte per al percentatge de cada component els additius presents.

² Dispersant respecte la massa de sòlid a dispersar.

³ Antiespumant respecte la massa total de la mescla.

Un cop preparades les suspensions es caracteritzen en quant a viscositat i reactivitat per a assegurar-ne el bon funcionament en l'equip de fabricació additiva.

Les mesures reològiques s'han dut a terme amb el reòmetre Haake Mars III amb les mateixes condicions que anteriorment s'ha descrit. Els resultats de la corba de viscositat es poden observar en la Figura 5-14.

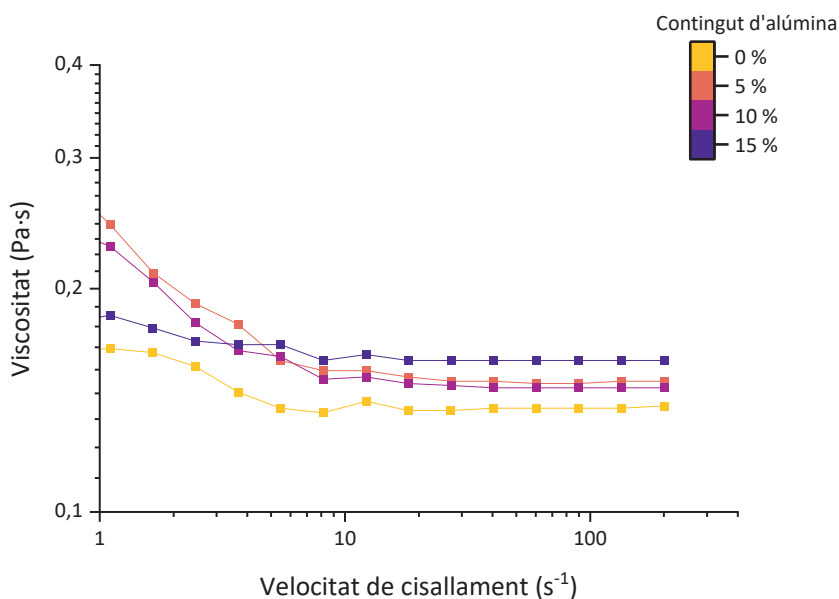


Figura 5-14 Corbes de viscositat per a diferents suspensions al 5, 10 i 15 % en pes d'alúmina SCHAR amb un 0,5 % de dispersant 2013 i la resina SPOT-HT.

Existeix un augment de la viscositat en funció de l'addició de càrrega ceràmica. Les suspensions presenten un inici amb comportament pseudoplàstic a tensions de cisallament baixes que esdevé en un pla newtonià quan la velocitat de cisallament augmenta. La viscositat en el pla newtonià augmenta des de 140 mPa·s en la SPOT-HT fins a 160 mPa·s en la suspensió amb el 15% en pes d'alúmina, HT_15_SCHAR_2013. En tot cas, l'augment és molt poc significatiu i no s'espera que provoqui cap problema d'impressió.

Igual que amb la resina SPOT-HT, el següent pas és determinar la reactivitat i paràmetres de treball de la suspensió preparada. Les mostres al màxim i mínim de conversió assolible s'han preparat igual que per a la resina base. Com exemple, els espectres per a la suspensió amb un 5% en pes d'alúmina, HT_05_SCHAR_2013, es poden veure en la Figura 5-15. La suspensió presenta un espectre molt similar al de la resina base. L'espectre d'absorció de l'alúmina

es pot veure a l'extrem inferior de longituds d'ona, però no interfereix amb l'espectre de la resina.

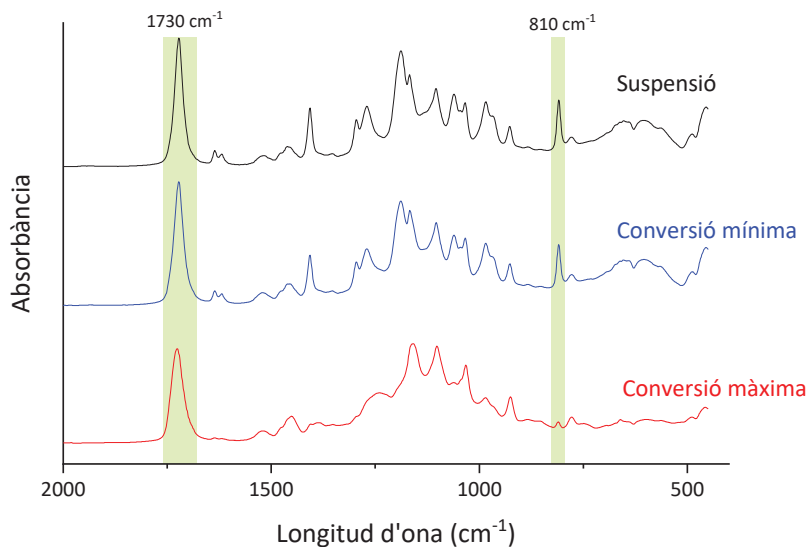


Figura 5-15 Espectre FT-IR de la suspensió HT_05_SCHAR_2013 com a suspensió sense conversió, amb conversió mínima i amb conversió màxima.

Els espectres s'han determinat per a cadascuna de les suspensions i els valors de conversió màxims i mínim calculats es poden consultar en la Taula 5-4. Tal com es pot observar, la variació respecte la resina base és mínima.

Taula 5-4 Àrees normalitzades per a cadascun dels pics normalitzats característics de la reacció de polimerització i conversions mínima i màxima calculada per a cadascuna de les resines.

Mostra	χ_{\min}	χ_{\max}
HT_05_SCHAR_2013	0,24	0,81
HT_10_SCHAR_2013	0,25	0,81
HT_15_SCHAR_2013	0,24	0,80

Donats aquests resultats, per tal de simplificar l'operació, es mantenen els valors de conversió màxima i mínima associats a la resina SPOT-HT, determinant que són invariables al afegir una quantitat d'alúmina en l'interval fins al 15 % en pes.

Un cop determinada les conversions associades a les suspensions, és determina la corba de treball per a cadascuna d'elles, Figura 5-16. El procediment per a la seva obtenció és exactament el mateix que el descrit amb anterioritat per a la resina SPOT-HT.

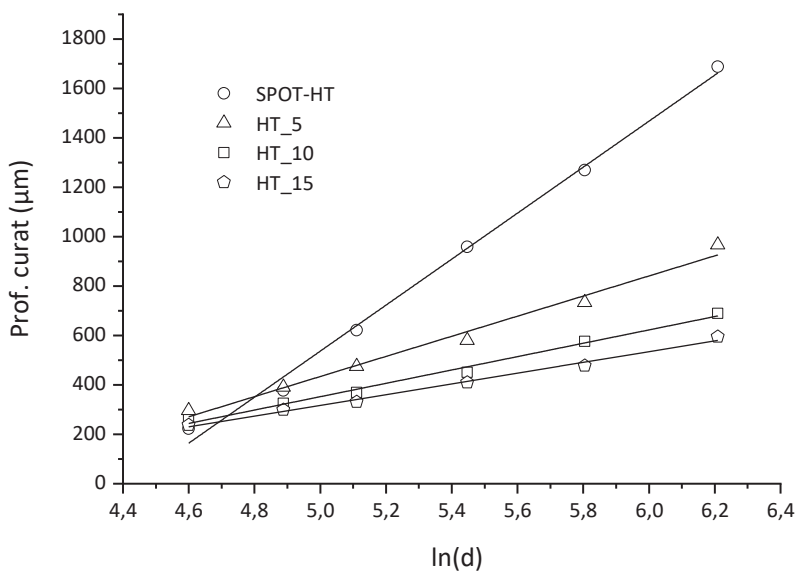


Figura 5-16 Corbes de treball per a la SPOT-HT i les suspensions del 5, 10 i 15 % en pes d'alúmina SCHAR amb dispersant 2013 al 0,5 % en pes.

Un cop determinada la corba de treball se n'extreu el valor de μ i es representen els valors per a extraure'n la constant K , Figura 5-17.

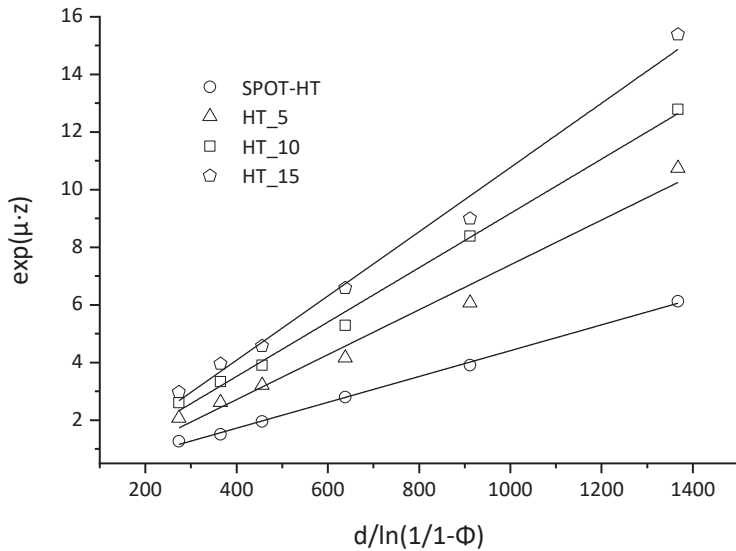


Figura 5-17 Línia de tendència per a els valors referents a l'Equació 5-8 per a la resina SPOT-HT i les suspensions del 5, 10 i 15 % en pes d'alúmina SCHAR amb dispersant 2013 al 0,5 % en pes.

Els valors per a les constants μ i K per cadascuna de les suspensions es recullen en la Taula 5-5.

Taula 5-5 Valors de les constants μ i K per a les diferents suspensions preparades i la resina base.

Formulació	μ (mm ⁻¹)	K (cm ² /mJ)
SPOT-HT	1,07	0,004
HT_05_SCHAR_2013	2,45	0,007
HT_10_SCHAR_2013	3,69	0,009
HT_15_SCHAR_2013	4,59	0,011

Tant μ com K incrementen amb l'addició de partícules d'alúmina. Això es traduirà amb una atenuació major de llum i una penetració menor d'aquesta. Per tant, es necessitarà més temps d'exposició per a assolir la conversió màxima de la resina. Amb els valors obtinguts s'aplica el model realitzat en col·laboració amb la UPC i es determina un temps d'impressió de 9 , 10 i 12 s per a les suspensions al 5 ,10 i 15 %, respectivament.

De cadascuna de les suspensions es fabrica un mínim de 5 espècimens de compressió com els descrits en la Figura 5-7, en cadascuna de les direccions principals de fabricació amb l'equip SLA-DLP.

5.4.2 Propietats mecàniques a compressió

El assajos a compressió s'han realitzat sota la mateixa norma i amb les provetes impreses de la mateixa manera i condicions que per a la resina SPOT-HT. Es presenten les gràfiques tensió-deformació resultants per a X, Y i Z en la Figura 5-18, Figura 5-19 i Figura 5-20 respectivament, per a cadascuna de les formulacions i la comparativa amb la resina base per a cadascuna de les direccions.

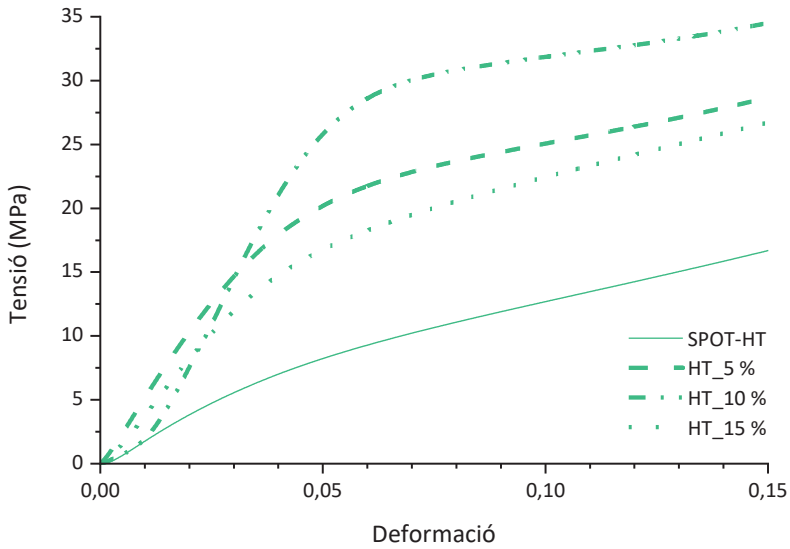


Figura 5-18 Corbes tensió-deformació per a la resina SPOT-HT i les suspensions al 5, 10 i 15 % en pes d'alúmina impreses en la direcció X.

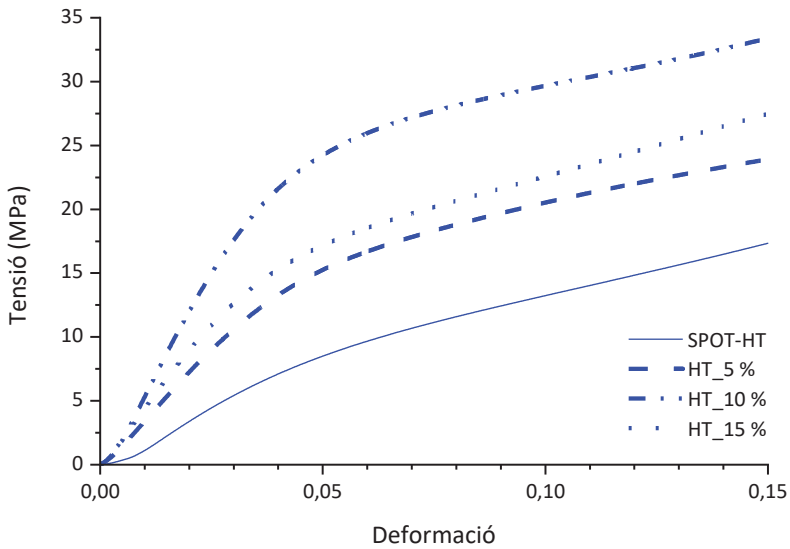


Figura 5-19 Corbes tensió-deformació per a la resina SPOT-HT i les suspensions al 5, 10 i 15 % en pes d'alúmina impreses en la direcció Y.

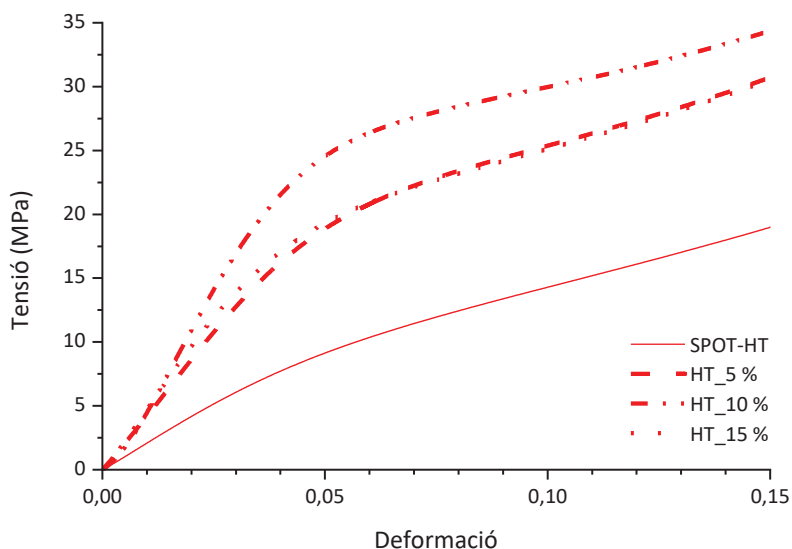


Figura 5-20 Corbes tensió-deformació per a la resina SPOT-HT i les suspensions al 5, 10 i 15 % en pes d'alúmina impreses en la direcció Z.

A partir del pendent de la corba de la gràfica en la seva secció inicial un cop extret el peu d'assentament de la proveta, s'obtenen els valors de mòdul elàstic secant per a cadascun dels materials desenvolupats. Els valors es recullen en la Taula 5-6 i es comparen en la Figura 5-21.

Taula 5-6 Valors de mòdul elàstic a compressió i desviació estàndard per als materials assajats en funció de la direcció de fabricació.

Formulació	Mòdul elàstic (MPa) en funció de la direcció d'impressió		
	X	Y	Z
HT_05_SCHAR_2013	520 ± 40	480 ± 50	440 ± 20
HT_10_SCHAR_2013	640 ± 60	610 ± 50	640 ± 50
HT_15_SCHAR_2013	470 ± 30	430 ± 30	500 ± 30

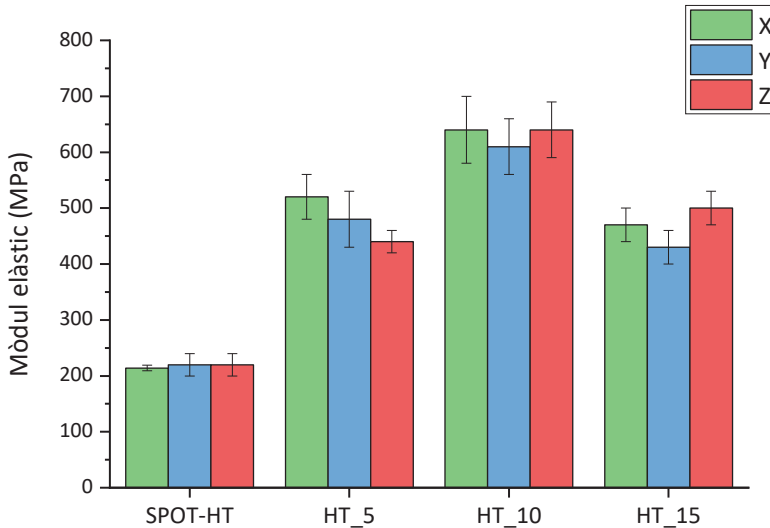


Figura 5-21 Comparativa dels valors de mòdul elàstic obtinguts segons la composició i direcció de fabricació per a cada material.

Existeix una tendència per a totes les direccions d'impressió on s'arriba a un màxim tant de mòdul elàstic com en límit elàstic en la composició al 10 % d'alúmina. Les composicions al 5 i 15 % d'alúmina presenten mòduls molt similars entre elles. El comportament en Z de les dues és igual en quan a mòdul i límit elàstic. En X i Y sembla que el mòdul de les suspensions al 5 % en alúmina és lleugerament superior.

Si es comparen el mateix material en X, Y i Z es pot observar certa variació entre els valors obtinguts. Tot i així, no es veu una tendència clara en quant a que hi hagi una direcció d'impressió amb millors propietats i, la variabilitat, sembla ser aleatòria.

El principal resultat és que el mòdul elàstic de la suspensió en 10 % en massa d'alúmina com a reforç presenta les millors propietats incrementant el mòdul elàstic des de 220 MPa en la resina base fins més de 600 MPa.

5.4.3 Efecte de l'altura de capa

Per finalitzar amb aquestes formulacions, s'ha verificat el model matemàtic de fotopolimerització frontal emprat per a la selecció de les condicions de fabricació, produint mostres fora de les condicions descrites.

Utilitzant el material amb millors propietats obtingut, HT_10_SCHAR_2013, s'han preparat provetes de compressió mantenint el temps d'irradiació però doblant l'altura de capa de 75 μm fins 150 μm . També s'ha fabricat una sèrie extra de provetes amb altura de capa de 150 μm , però amb el temps d'exposició calculat segons el model. Les provetes s'han assajat a compressió exactament amb les mateixes condicions que les sèries de provetes anteriors. Els gràfics tensió deformació es presenten en la Figura 5-22.

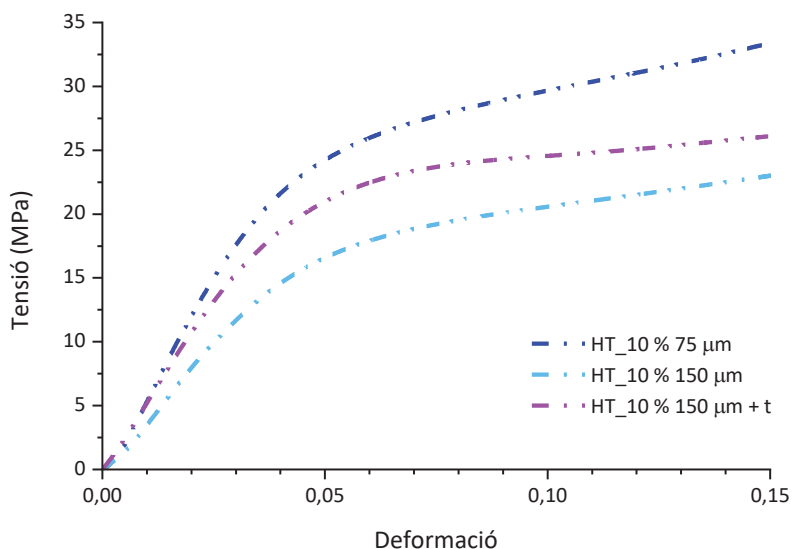


Figura 5-22 Corbes tensió-deformació per a provetes de la suspensió al 10% en pes d'alúmina impreses en la direcció Y amb el temps de curat normal i la altura de capa de 75 μm , amb el temps de curat normal i una altura de capa de 150 μm , i amb el temps corregit per a l'altura de capa de 150 μm .

L'efecte esperat es veu clarament, per a les mostres amb altura de capa de 150 μm i mateix temps d'exposició que les de 75 μm , el mòdul elàstic és molt inferior 470 ± 20 MPa que el corresponent al material assajat completament polimeritzat. El mòdul elàstic depèn enormement del grau de conversió del polímer, a l'exposar el mateix temps un gruix de resina que duplica la capa programada, aquesta, tot i formar una capa sòlida que permet la impressió, no queda completament polimeritzada, produint un material amb prestacions mecàniques inferiors. En canvi, si es corregeix el temps de curat, el mòdul obtingut per a una altura de capa de 150 μm és de 600 ± 30 MPa. Aquest valor es troba en l'ordre de magnitud del mòdul per al material completament curat i amb una altura de capa de 75 μm .

Aquest assajos corroboren l'ús del model per a controlar el grau de polimerització del material a obtenir, i per a assegurar que tots els materials assajats es troben en les mateixes condicions.

5.5 Conclusions

S'ha formulat una suspensió susceptible de ser impresa mitjançant l'equip SLA-DLP, que millora les propietats des d'un punt de vista mecànic respecte les resines acríliques sense reforçar.

Determinar el grau de conversió del material a estudiar ha estat un factor clau a l'hora de caracteritzar les seves propietats mecàniques. L'espectroscòpia per FT-IR ha resultat útil per a determinar el grau de conversió de la resina SPOT-HT, a partir de la integració del pic a 810 cm^{-1} respecte l'àrea del pic

invariable de l'acrilat a 1730 cm^{-1} . El grau de conversió màxim assolible per la resina SPOT-HT amb l'equip SLA-DLP és del 81 %.

L'aplicació del model matemàtic de fotopolimerització frontal ha permès determinar el temps d'exposició que assegura la conversió màxima de la resina base. Aquest temps és d'un mínim de 4 s per capa de $75\text{ }\mu\text{m}$ de gruix per a la correcta impressió de les provetes.

La caracterització de les propietats mecàniques a compressió de les provetes impreses amb la resina SPOT-HT presenta un mòdul elàstic de 220 MPa en totes les direccions estudiades, X, Y i Z. Per tant, el material imprès obtingut és isotròpic.

S'han obtingut tintes imprimibles per SLA-DLP a partir de suspensions d'alúmina SCHAR al 5, 10 i 15 %, fent ús del dispersant DISPERBYK 2013 al 0,5 % en massa respecte la massa de sòlid en cada cas. El valor de 0,5 % d'òptim de dispersant s'ha determinat a través d'assajos reològics de suspensions més concentrades.

L'ús d'una concentració del 0,4 % d'antiespumant BYK 1794 respecte la massa total de la suspensió ha permès l'obtenció de les tintes sense que generin espuma durant el mesclat i procés d'impressió, evitant defectes d'impressió.

Les suspensions obtingudes presenten una baixa viscositat, màxim $160\text{ mPa}\cdot\text{s}$, molt similar a la de la resina base de $140\text{ mPa}\cdot\text{s}$.

Els assajos de FT-IR determinen que la conversió màxima de les tintes amb contingut d'alúmina no canvia respecte la resina SPOT-HT. A partir del model i els valors de profunditat de curat es determina que els temps d'exposició per

capa de 75 µm són de 9, 10 i 12 s per a les tintes al 5, 10 i 15 % d'alúmina, respectivament. Aquests valors s'empren satisfactòriament per a l'obtenció de provetes per a assajos mecànics a compressió en cadascuna de les direccions preferents de fabricació de l'equip.

El valor màxim de mòdul elàstic a compressió s'obté per a les provetes impreses amb la suspensió al 10 % de contingut en alúmina SCHAR amb un valor de 600 MPa. Les suspensions al 5 i 15 %, presenten mòduls elàstics a compressió inferiors de 480 i 470 MPa, respectivament. Totes les provetes estudiades tenen propietats mecàniques isotròpiques.

Adicionalment, s'ha determinat un temps de 20 s d'irradiació per capa de 150 µm per a assolir una conversió màxima per a la tinta que conté un 10 % d'alúmina. S'ha comprovat que si el temps d'exposició per capa és el determinat mitjançant el model, el mòdul és de 600 MPa, igual que per al material anterior a 75 µm. En canvi, si s'imprimeix a la meitat de temps, el mòdul resultant és de 470 MPa.

L'ús del model FPP permet obtenir el temps d'irradiació necessari per a mantenir el grau de conversió del polímer controlat. D'aquesta forma, es pot obtenir resultats més reproduïbles i comparatius. A més a més, s'ha validat el seu ús i les conseqüències de no utilitzar-lo.

En conclusió, s'ha formulat una tinta estable i de baixa viscositat perfectament utilitzable per SLA-DLP, amb un contingut òptim d'alúmina del 10 % que proporciona les millors propietats mecàniques a compressió. L'ús del dispersant DISPERBYK 2013 i l'antiespumant 1794 en milloren la estabilitat i homogeneïtat. El material obtingut incrementa el mòdul elàstic del material base de 220 MPa fins 600 MPa.

CAPÍTOL 6

RESINES ACRÍLIQUES IMPRESES PER SLA-LCD

Aquet capítol segueix el mateix plantejament que el Capítol 5. S'estudiarà el comportament de la mateixa resina obtinguda per SLA-LCD i es compararà amb els resultats obtinguts amb anterioritat per SLA-DLP. El diferent tipus de sistema d'irradiació genera un material amb propietats diferents. En addició, s'optimitzarà la formulació de tintes basades en suspensions d'alúmina mitjançant l'ús de diferents tipus de pols ceràmica i dispersants, i es caracteritzarà el comportament viscoelàstic de les peces obtingudes.

6.1 Introducció

En el capítol anterior s'ha obtingut una millora de les propietats mecàniques de la resina base al reforçar-la amb partícules d'alúmina, impresa amb el sistema SLA-DLP. A més, s'ha posat de manifest la utilitat de fer servir un model de fotopolimerització frontal per a assegurar la màxima conversió de les resines i així imprimir amb les condicions òptimes per a unes millorades propietats mecàniques. En aquest capítol, es comprovarà la reproductibilitat dels resultats obtinguts en el capítol anterior, però en aquest cas, es farà servir un altra sistema d'impressió basat en SLA-LCD. D'aquesta manera s'avaluarà la influència de les diferents geometries i fonts de radiació de les dues tecnologies d'impressió en el sistema resina/suspensió-radiació i, per tant, en els paràmetres d'impressió i les propietats finals de les peces.

Amb el sistema de fabricació SLA-LCD canvia la filosofia de fabricació i enlloc de ser per immersió en dipòsit de resina, és per aixecament de plataforma sobre dipòsit de resina amb fons transparent. Els avantatges d'aquesta disposició vers l'altra es troben en el Capítol 1. A més a més, l'ús d'una font de radiació diferent també canviarà el comportament fotosensible. El sistema DLP utilitzava com a font una làmpada visible que emetia amb una longitud d'ona suficient per a produir la fotopolimerització. En canvi, el sistema LCD emet una radiació monocromàtica de 405 nm a partir d'un sistema LED. L'ús de radiació quasi UV d'una única longitud d'ona propiciarà una polimerització més ràpida, però amb menys penetració [25,60], resultant amb una menor profunditat de curat.

Per comprovar les diferències entre tecnologies es caracteritzarà mecànicament la resina SPOT-HT per a comprovar l'existència de diferències en les propietats dels materials a causa de les tecnologies de fabricació.

A més a més, es prepararan noves tintes de suspensions d'alúmina per a reforç mecànic i s'avaluarà el seu comportament.

6.2 Impressió i caracterització mecànica de la resina base impresa

6.2.1 Paràmetres d'impressió

Per iniciar el procés de fabricació es determinaran abans els paràmetres d'impressió, tal com s'ha fet per a la resina amb l'equip SLA-DLP, inclòs els paràmetres del model matemàtic de fotopolimerització frontal. Tot i que les mostres es mesuraran igual que les anteriors amb un micròmetre de rellotge per diferència d'altura, aquestes es prepararan de forma lleugerament diferent. Com en aquesta disposició la llum ve de la part de sota, no fa falta un vidre que cobreixi la mostra líquida, sinó un recipient amb el fons transparent. El recipient pot ser una petita cubeta de poliestirè, Figura 6-1, o senzillament la cubeta d'impressió de la pròpia màquina. L'únic requisit és que la resina pugui créixer lliurement fins la distància que li correspongui, i la mostra es quedi enganxada en la superfície inferior. Per això, el nivell de resina ha de ser suficient com per a ser més gran que la capa més gruixuda obtinguda, però no

fa falta que el contenidor estigui completament ple i anivellat com en l'altra disposició.

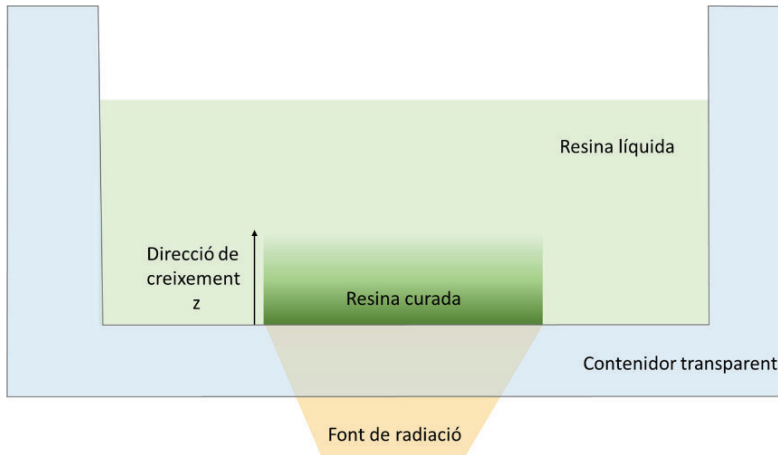


Figura 6-1 Esquema del procés d'obtenció de mostres per a determinar la profunditat de curat d'una resina fotosensible amb l'equip SLA-LCD.

Diferents mostres s'han obtingut d'irradiar quadrats de 10 x 10 mm mitjançant el sistema d'impressió SLA-LCD a diferents temps (4, 5, 7, 10 i 15 s). Coneixent la intensitat d'irradiació de l'aparell, $3,6 \text{ mW/cm}^2$, es calcula per a cada cas la dosi energètica rebuda. Amb els valors de profunditat de curat mesurats es pot representar gràficament la corba de treball de la resina SPOT-HT polimeritzada amb l'equip SLA-LCD, Figura 6-2.

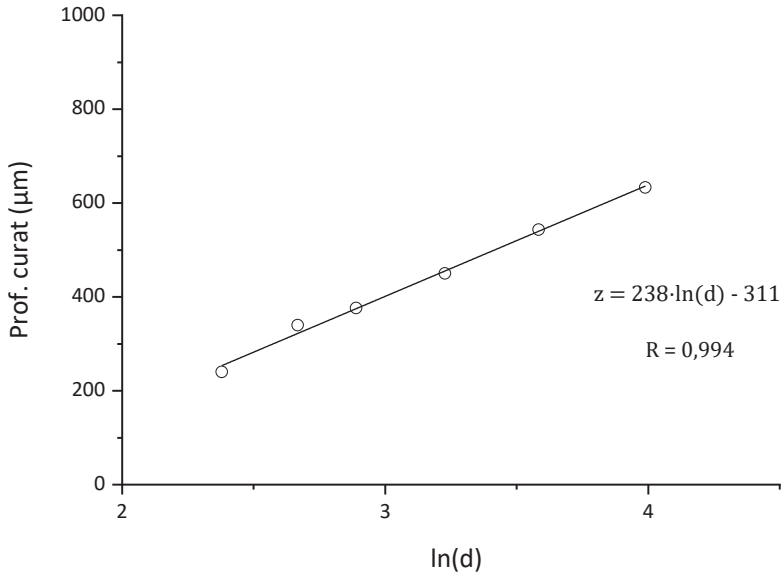


Figura 6-2 Corba de treball per a la resina SPOT-HT amb l'equip SLA-LCD.

Del pendent de la recta s'extrau el valor de μ que és de $4,15 \text{ mm}^{-1}$. Per a completar el model es necessita el valor de K , i per a obtenir-lo, els valors de conversió màxima. Tal com s'ha descrit amb anterioritat, els valors de conversió s'obtenen per la integració de l'àrea de la senyal dels pics característics de l'espectre infraroig. L'espectre de la resina líquida és el que ja s'ha presentat en apartats anteriors, ja que és el mateix material. A més a més, s'han obtingut espectres del front de conversió més llunyà de la font d'energia per a calcular la conversió mínima, així com d'una mostra sobreexposada a la radiació de l'equip per a calcular-ne la conversió màxima, Figura 6-3. Com es pot observar, els resultats són molt similars als obtinguts per les mostres fabricades amb l'equip SLA-DLP i, un cop calculat els valors, no difereixen dels obtinguts amb anterioritat. Per tant, es considera que la conversió màxima per a la resina base és la mateixa per a els dos equips de fabricació additiva.

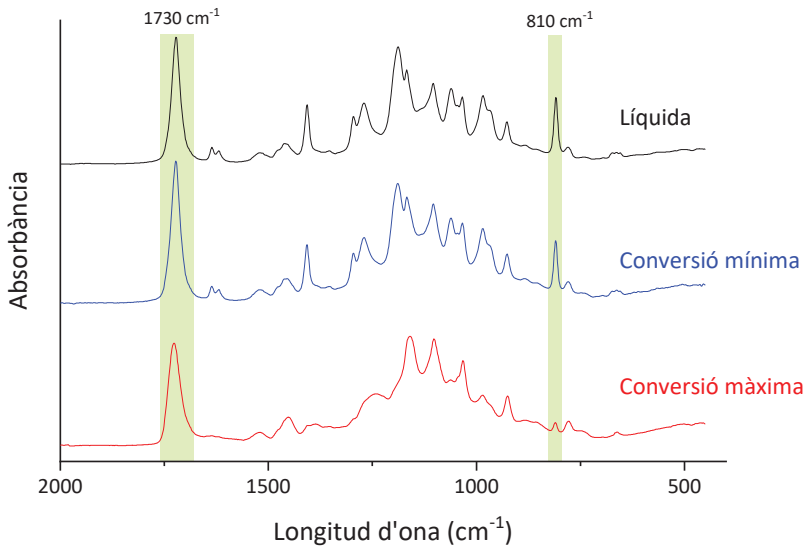


Figura 6-3 Espectres d'absorció FT-IR representatius per a la resina SPOT-HT (a) líquida, (b) curada per la part més llunyana a la font de llum i (c) completament curada amb l'equip SLA-LCD.

Utilitzant els valors de conversió crítica, ϕ_c , anteriorment calculats (0,30) es representa la línia de tendència per a l'Equació 5-8 per a extreure'n el valor de la constant K , Figura 4-1. Per a la resina SPOT-HT i l'equip SLA-LCD, la constant K és de $0,096 \text{ cm}^2/\text{mJ}$. Tant els valor de la constant μ com el de la constant K són molt diferents dels trobats amb anterioritat. Això és indicador de que aquestes constants no són característiques només del material, sinó del parell material-equipament utilitzat. Valors més grans de les dues constants es traduiran en una profunditat de curat més petita i majors temps d'exposició.

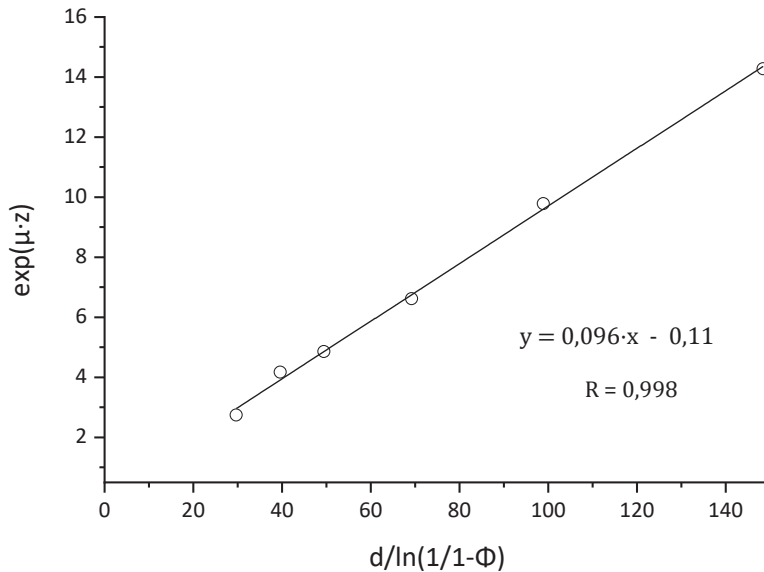


Figura 6-4 Línia de tendència per als valors referents a l'Equació 5-8 per a la resina SPOT-HT en el sistema SLA-LCD.

Destacar en aquest cas, que els valors de profunditat de curat associats al sistema SLA-LCD són menors que els del sistema SLA-DLP. El sistema LCD emet en una única longitud d'ona quasi en l'espectre UV, mentre que el sistema DLP emet a majors longituds d'ona. Les majors longituds d'ona en l'espectre visible, tenen major penetració en el material sense sofrir atenuació, incrementant la profunditat de curat.

6.2.2 Propietats mecàniques

Un cop caracteritzat el sistema material-equip de fabricació additiva, s'aplica el model matemàtic per a trobar el temps d'exposició òptim per al material. El temps d'exposició resultant en aquest cas és de 9 s per a una conversió completa.

A diferència de l'equip anterior, la disposició de l'equip SLA-LCD facilita la fabricació de peces més grans ja que no depèn del nivell de resina en la cubeta per a la seva fabricació. L'equip pot treballar amb un mínim de nivell de resina, sempre que cobreixi el mínim de la capa a fabricar. A més a més, el moviment de la màquina és més ràpid ja que no requereix d'un anivellador, augmentant la velocitat d'impressió. Aquestes dos característiques, permeten la fabricació de provetes amb més facilitat, de forma que per a aquest equip, el material s'ha avaluat mitjançant els tres assajos mecànics principals: tracció, compressió i flexió. Per contra, la longitud de la plataforma en la direcció Y és menor de la necessària per a imprimir les provetes de flexió i tracció, de forma que en aquest equip, les provetes només s'han imprès en direcció X i Z, Figura 6-5. La rapidesa de l'equip permet també crear una sèrie extra de provetes a un temps d'exposició superior per tal d'assegurar que les provetes obtingudes a 9 segons d'exposició ja es troben completament polimeritzades. Per a tots els assajos mecànics s'ha imprès una sèrie de mínim 5 provetes per a cada temps, tipus d'assaig i direcció.

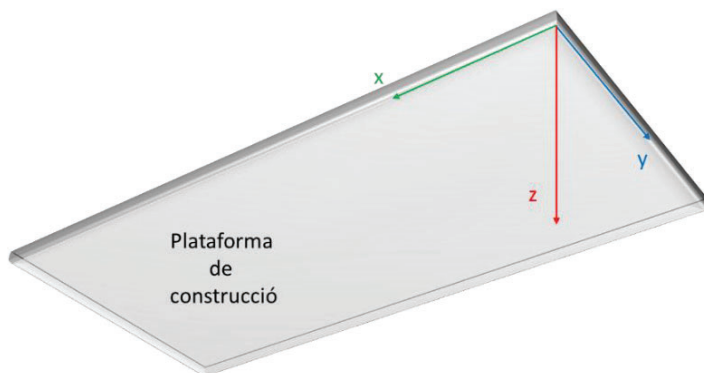


Figura 6-5 Esquema dels eixos de coordenades respecte la plataforma per al sistema SLA-LCD.

Tots els assajos mecànics de tracció s'han fet sota la norma ASTM D638 a una velocitat d'assaig de 2 mm/min en provetes de Tipus I amb una secció de canya rectangular de 13 x 3,20 mm i una llarga de 57 mm, Figura 6-6. Els assajos mecànics de compressió s'han realitzat sota la norma ASTM D695 amb provetes prismàtiques de 12,7 x 12,7 x 50,8 mm, a una velocitat de 2,6 mm/min, per a determinar el mòdul mecànic, Figura 5-7. Els assajos de flexió s'han realitzat sota la norma ASTM D790 de flexió a 3 punts amb provetes prismàtiques de 125 x 12,7 x 3,20 mm, Figura 6-6, a una velocitat de 2 mm/min i una distància entre suports de 52,6 mm.

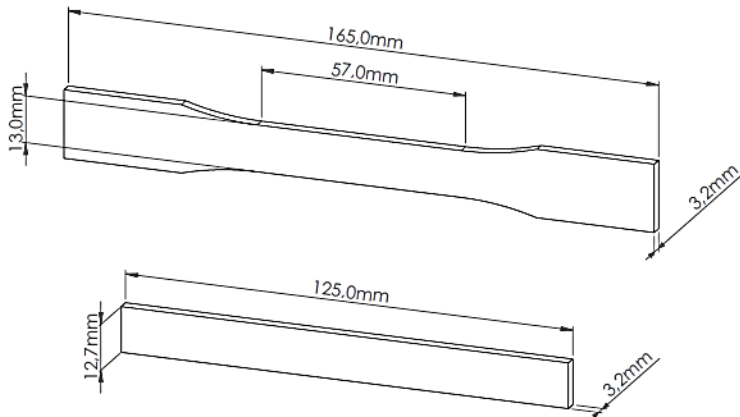


Figura 6-6 Esquema i dimensions principals de les provetes de tracció tipus I segons normativa ASTM (part superior) i provetes de flexió segons normativa ASTM (part inferior).

Els assajos de tracció s'han realitzat en màquina universal d'assaig 3366 (Instron, Nordwood (MA), EUA) amb una cel·la de càrrega de 10 kN. El desplaçament s'ha enregistrat mitjançant correlació d'imatge digital (DIC). Els assajos de flexió i compressió s'han dut a terme amb la màquina universal d'assajos Zwick/Roell ZMART.PRO (Group Zwick/Roell, Ulm, Alemanya) amb una cel·la de carga de 10 kN.

Els resultats dels assajos a tracció, exemples representatius, es poden veure representats en la Figura 6-7.

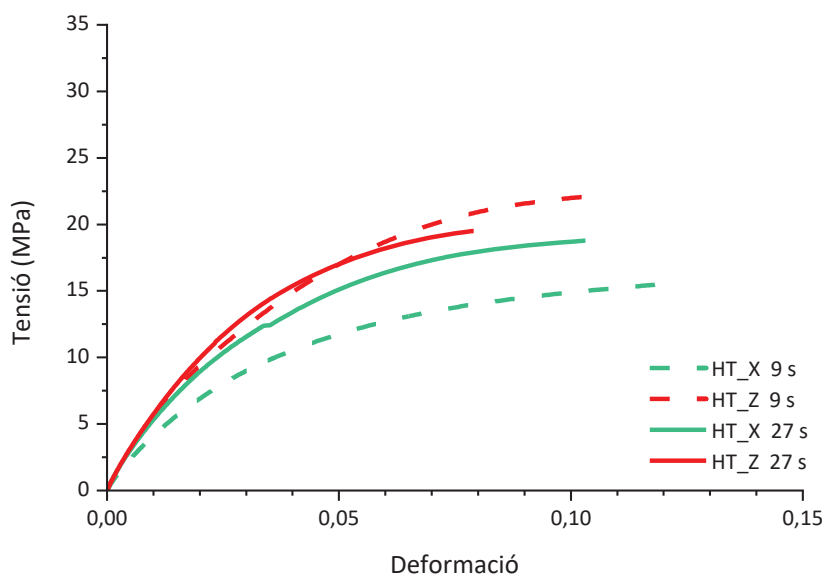


Figura 6-7 Diagrama tensió-deformació per a les provetes de tracció representatives impreses en direcció X (verd) i Z (roig), cadascuna a un temps d'exposició de 9 i 27 segons en l'equip SLA-LCD.

En aquesta representació de les corbes tensió-deformació per als quatre tipus de mostra, impresa en X o Z i a 9 s o 27 s d'exposició, és pot veure una tendència cap un mateix mòdul a conversió màxima. Les provetes impreses en Z presenten un comportament molt similar entre elles, i el seu comportament no canvia en funció dels temps d'exposició emprats. En canvi, per a les provetes impreses en X aquesta tendència no es manté. La proveta impresa a 9 s d'exposició per capa presenta propietats mecàniques inferiors que la impresa a 27 s i també que la impresa en direcció Z. Al mateix temps, les provetes impreses en X a 27 s presenten mòduls elàstics inferiors a qualsevol de les

provetes impreses en Z, incús a menys temps d'exposició. Per tant, el primers resultats per a la resina SPOT-HT amb l'equip SLA-LCD semblen indicar que, el material resultant no és isotròpic, sinó que mostra un mòdul major en la direcció de fabricació Z. A més a més, indicaria que a 9 s en direcció X el material no es troba completament polimeritzat, i encara és capaç d'augmentar el seu mòdul a majors temps d'exposició.

També cal destacar la poca linealitat de la corba obtinguda per a totes les provetes. Aquest fet produeix que extraure el valor de mòdul elàstic sigui un pas crític i el resultat variï significativament en funció del procediment utilitzat. Com a tal, el procediment emprat per a obtenir el mòdul elàstic és a partir del pendent de la recta associada a la primera zona de la gràfica, corresponent a una tensió des de 0 fins 6 MPa. Els valors resultants es recullen en la Taula 6-1.

Taula 6-1 Valors del mòdul elàstic calculat per a les provetes a tracció de la resina SPOT-HT a diferents temps d'exposició i direccions de fabricació.

Direcció	9 s	27 s
X	370 ± 6	520 ± 20
Z	570 ± 20	571 ± 16

Els valors obtinguts són força superiors als obtinguts per compressió de les provetes de resina SPOT-HT per a l'equip SLA-DLP, 220 MPa. Com les normatives a tracció i compressió no treballen a la mateixa velocitat de deformació, es pot donar el cas que la dependència de les propietats amb la velocitat d'aplicació de la carga provoqui aquesta diferència en els valors. Per tal de comprovar-ho, es procedeix a caracteritzar les provetes també a compressió i fer la comparativa entre les dues tecnologies.

Els resultats per a els quatre tipus de provetes, segons direcció i temps d'exposició, es presenten en la Figura 6-8. Les provetes de compressió segueixen la mateixa tendència que les provetes assajades a tracció, en quant a presentar un mòdul més elevat per a les provetes impreses en la direcció Z que amb la direcció X. En canvi, sembla ser que la diferència entre les provetes impreses amb un temps d'exposició de 9 s i 27 s no presenten una diferència tant significativa.

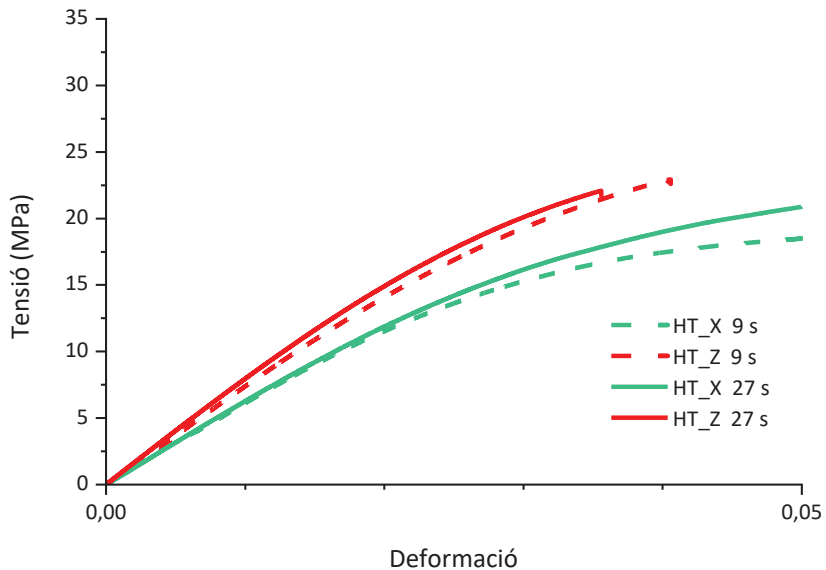


Figura 6-8 Diagrama tensió-deformació per a les provetes de compressió representatives impreses en direcció X (verd) i Z (roig), cadascuna a un temps d'exposició de 9 i 27 segons en l'equip SLA-LCD.

El càlcul del mòdul elàstic a compressió s'ha fet a partir del mòdul secant a una deformació del 0,6 % després d'eliminar qualsevol desajust de la part inicial. Els valors obtingut es recullen en la Taula 6-2.

Taula 6-2 Valors del mòdul elàstic calculat per a les provetes a compressió de la resina SPOT-HT a diferents temps d'exposició i direccions de fabricació.

Direcció	9 s	27 s
X	640 ± 50	710 ± 30
Z	700 ± 30	831 ± 15

Els valors de mòdul elàstic a compressió són superiors que els valors a tracció, i molt superiors als obtinguts per a la resina base a l'equip SLA-DLP. En aquest punt, l'efecte de la velocitat de deformació de l'assaig es posa de relleu entre els mòduls a compressió i tracció i és notable, però no amb les valors obtinguts per SLA-DLP.

La comparativa respecte al material obtingut per les dues tecnologies indica clares diferències en el material final, com es pot observar en la comparativa de les corbes de tensió deformació per a el material obtingut al temps calculat per a cadascuna de les tecnologies segons el model de fotopolimerització frontal, Figura 6-9. La diferència entre el comportament dels dos materials és molt significativa, triplicant el valor del mòdul del material en el cas de la resina obtinguda per SLA-LCD. Partint del mateix material base per a tots dos processos, l'única diferència pot radicar en el grau de conversió final. Tot i que mitjançant les mesures per FT-IR sembla ser que la conversió final no varia respecte les dues tecnologies, petits canvis en un grau de conversió molt elevat poden produir grans canvis en el mòdul elàstic obtingut. Per això, l'espectroscòpia FT-IR no presenta la sensibilitat necessària per a determinar les diferències del grau de polimerització del material quan està a prop de la conversió màxima i que s'arriba a assolir amb l'equip SLA-LCD.

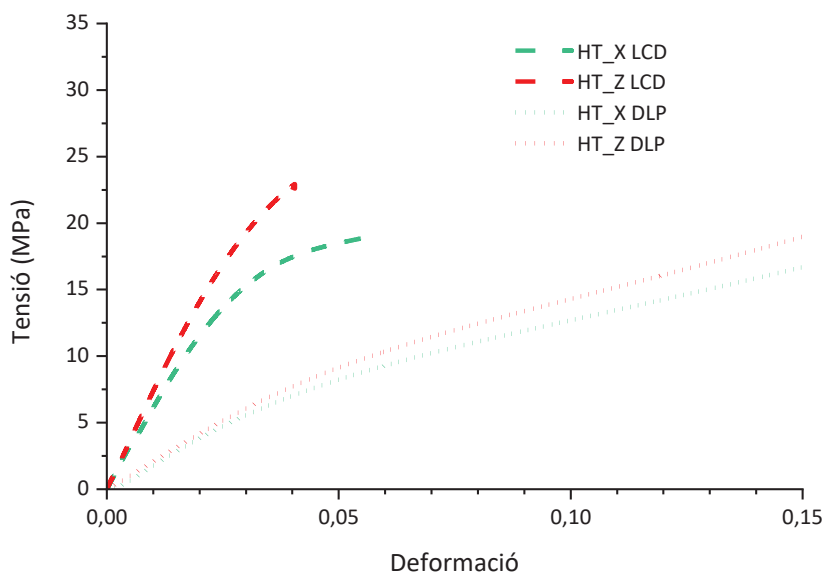


Figura 6-9 Comparativa de les corbes tensió-deformació obtingudes per a els assajos a compressió utilitzant el model FFP per a les provetes fabricades amb l'equip SLA-DLP i l'equip SLA-LCD.

Finalment, per a realitzar els assajos de flexió, a més a més de les provetes preparades en ambdues direccions als temps d'exposició de 9 i 27 s, es van preparar una sèrie extra de provetes, també en les dues direccions, però a un temps d'exposició de 3 s. L'objectiu era determinar la variació de propietats en funció del temps d'exposició i comprovar si a temps inferiors, els valors s'aproximaven més als valors obtinguts per la tecnologia SLA-DLP.

Els resultats per a la direcció X es poden observar en la Figura 6-10. Les provetes impreses a 3 s i 9 s de temps d'exposició per capa presenten un comportament força similar, en canvi, aquelles exposades un temps molt superior també assolixen un mòdul elàstic força superior.

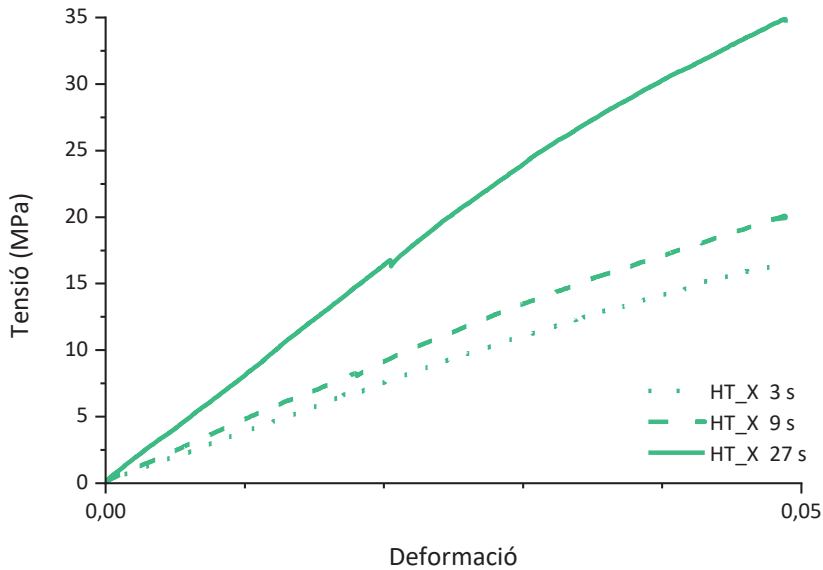


Figura 6-10 Diagrama tensió-deformació per a les provetes de flexió representatives impreses en direcció X, a un temps d'exposició de 3, 9 i 27 segons en l'equip SLA-LCD.

Els resultats per a la direcció de fabricació Z es poden observar en la Figura 6-11. En aquest cas el comportament és diferent. Les provetes impreses a 3 s presenten un mòdul elàstic clarament inferior a les dels altres dos temps d'exposició, en canvi, a temps d'exposició per capa de 9 i 27 s el comportament s'aproxima entre els dos tipus de proveta. Aquests resultats segueixen en la línia dels obtinguts per a els altres tipus d'assaig, on sembla ser que la direcció de fabricació Z assoleix més ràpid un bon nivell de conversió que es tradueix en un mòdul elàstic superior.

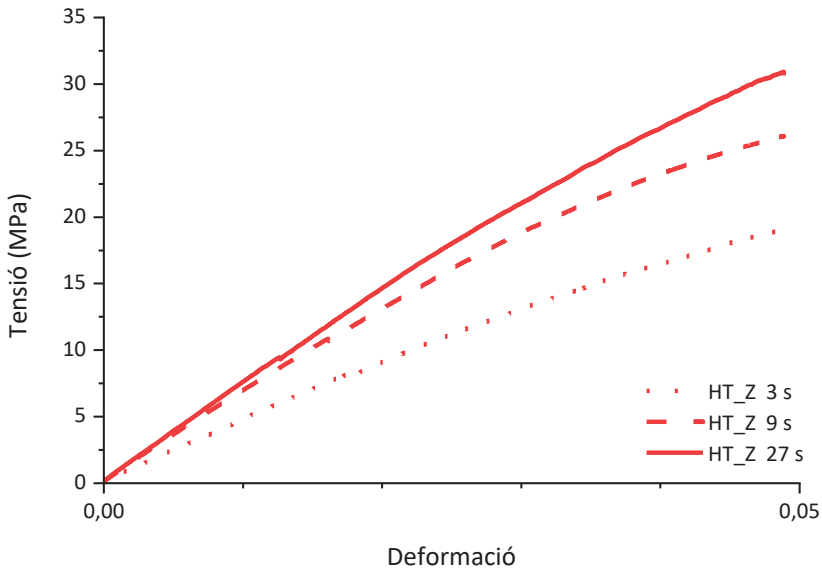


Figura 6-11 Diagrama tensió-deformació per a les provetes de flexió representatives impreses en direcció Z, a un temps d'exposició de 3, 9 i 27 segons en l'equip SLA-LCD.

Els valors del mòdul elàstic a flexió s'han calculat segons normativa mitjançant el pendent de la corba entre una deformació unitària de 0,0005 i 0,0025. Els valors resultants es recullen en la Taula 6-3.

Taula 6-3 Valors del mòdul elàstic calculat per a les provetes a flexió de la resina SPOT-HT a diferents temps d'exposició i direccions de fabricació.

LCD - flexió	3 s	9 s	27 s
X	430 ± 30	487 ± 19	760 ± 50
Z	470 ± 40	750 ± 11	750 ± 50

En tots els casos i tipus d'assaig, els valors obtinguts per al mòdul elàstic són superiors que el màxim obtingut per a la resina fabricada amb l'equip SLA-DLP. A més a més, per a cada tipus d'assaig, els valors obtinguts difereixen entre ells. En la Figura 6-12 es pot veure la comparativa entre els valors obtinguts en funció del temps d'exposició i la direcció de fabricació. Es pot observar una tendència de l'augment del mòdul elàstic en funció del temps d'exposició, fins un valor màxim. Aquest valor màxim s'observa millor en la direcció d'assaig Z, ja que tant en flexió com tracció, presenta el mateix valor aproximat a 9 s i 27 s d'exposició per capa. Els valors a compressió semblen ser sempre superiors que als obtinguts per flexió, i els de flexió als obtinguts per tracció.

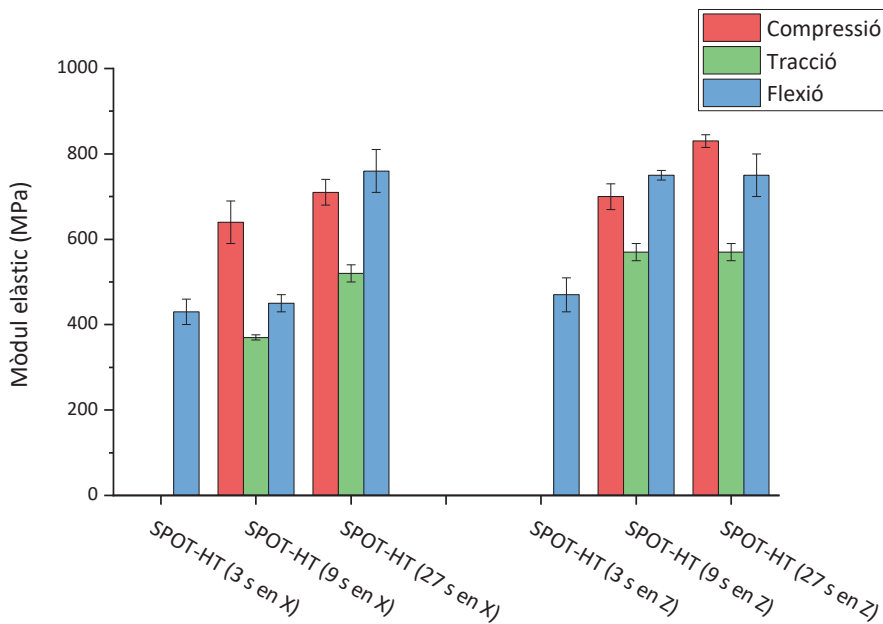


Figura 6-12 Comparativa dels valors de mòdul elàstic a compressió, tracció i flexió obtingut per a les provetes fabricades amb l'equip SLA-LCD a diferents temps d'exposició i direcció de fabricació.

Com la tendència és la mateixa en tots els tipus d'assaig, a partir d'aquest punt, les suspensions que es formularan s'assajaràn només a flexió. La selecció

de les proves a flexió s'ha fet seguint dos motius, el primer, el tipus de corbes obtingudes facilita un correcte càlcul del mòdul associat, ja que presenta una zona elàstica lineal més definida que a compressió i tracció. A més a més, les provetes de flexió són les que consumeixen un volum de resina inferior per a la seva fabricació, optimitzant les recursos disponibles. En aquest punt, també s'ha seleccionat la tecnologia de fabricació SLA-LCD com la idònia per a fabricar les següents provetes de resina reforçada perquè requereix un volum molt més petit de suspensió per a treballar i addicionalment, les propietats mecàniques obtingudes presenten valors més elevats.

Donat que la velocitat de deformació dels assajos a compressió és de $0,05 \text{ min}^{-1}$ i a tracció és de $0,035 \text{ min}^{-1}$, la dependència de les propietats del polímer respecte la velocitat d'assaig poden explicar les diferències entre el mòdul a tracció i a compressió, sent el de compressió major a causa d'una major velocitat de deformació. En canvi, la velocitat de deformació a flexió és de $0,01 \text{ min}^{-1}$ i, sent la menor de totes les velocitats de deformació assajades, el valor del mòdul de flexió és superior al de tracció i inferior al de compressió. És habitual trobar a la bibliografia diferències entre els mòdul elàstic convencional a tracció o compressió i el mòdul elàstic a flexió, pel que la diferència és raonable.

Per acabar de determinar l'efecte de la velocitat de deformació en les propietats del material, es va fabricar una nova sèrie de provetes de flexió en direcció X a 9 s i 27 s de temps d'exposició. Aquestes es van assajar a $13,2 \text{ mm/min}$, que es correspon a una velocitat de deformació de la zona central de $0,1 \text{ min}^{-1}$. Els resultats es poden observar de forma comparativa amb els obtinguts a 2 mm/min en la Figura 6-13. L'efecte de la velocitat d'assaig és

molt notable. Per a un mateix temps d'exposició, les corbes tensió-deformació a les dues velocitats d'assaig presenten diferències substancials.

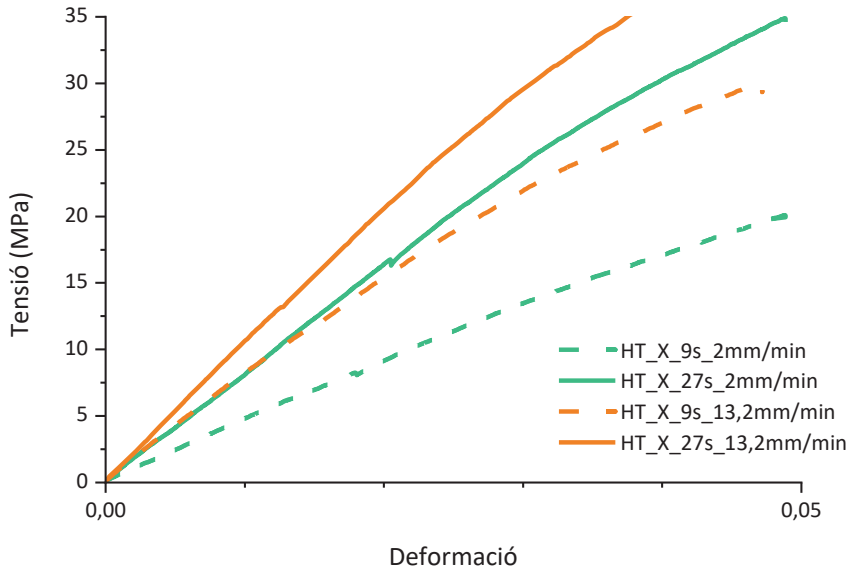


Figura 6-13 Diagrama tensió-deformació per a les provetes de flexió representatives impreses en direcció X, a un temps d'exposició de 9 i 27 segons en l'equip SLA-LCD, assajades a diferents velocitats de càrrega.

Els valors dels mòduls elàstics a flexió s'han calculat igual que en les corbes anteriors i es troben recollits en la Taula 6-4.

Taula 6-4 Valors del mòdul elàstic calculat per a les provetes a flexió de la resina SPOT-HT a diferents temps d'exposició i velocitat d'assaig a una mateixa direcció de fabricació.

Velocitat d'assaig (velocitat de deformació)	9 s	27 s
2 mm/min (0,01 min ⁻¹)	487 ± 19	760 ± 50
13,2 mm/min (0,1 min ⁻¹)	862 ± 15	1020 ± 30

Donada la influència tant marcada de la velocitat d'assaig en els resultats, es va realitzar una caracterització del comportament viscoelàstic del material a través d'assajos per DMA. Una notable dependència del mòdul elàstic d'un material polimèric respecte la velocitat d'assaig és indicador de que el mòdul també variarà enormement amb la temperatura, donada la relació existent en el comportament viscoelàstic d'un material entre la temperatura i la freqüència de deformació al que es sotmet el material.

6.2.3 Propietats viscoelàstiques

Tot i l'existència de valors de mòdul elàstic obtinguts segons la normativa establerta per a l'obtenció dels mòduls de materials polimèrics, aquests poden ser poc representatius del material si el material presenta un fort comportament viscoelàstic. Per tal de determinar aquest comportament s'han realitzat assajos mecànics dinàmics en funció de la temperatura amb l'equip DMA Q800 (TA Instruments, New Castle (DE), USA). Els assajos s'han realitzat des de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ fins $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ amb la disposició de flexió a tres punts amb armella fixa a una freqüència de 1 Hz i deformació del $0,01\%$ constants durant tot l'assaig. Les provetes per a l'assaig són prismàtiques de $2 \times 10 \times 36\text{ mm}$. Aquest assaig permet obtenir la variació del mòdul d'emmagatzematge (E') o elàstic, el mòdul de pèrdues (E'') o viscós, i la tangent de delta ($\tan \delta$), que indica la contribució de cada part, tot en funció de la temperatura. El mòdul E' sofrirà una caiguda en quant el material arribi a la temperatura T_g . El valor de la caiguda, la temperatura en que es produeix, així com els valors de E'' i $\tan \delta$ donaran informació de les propietats viscoelàstiques i mecàniques del material.

En la Figura 6-14 es presenten els resultats de DMA per a la resina SPOT-HT fabricada amb un temps de exposició per capa de 9 s.

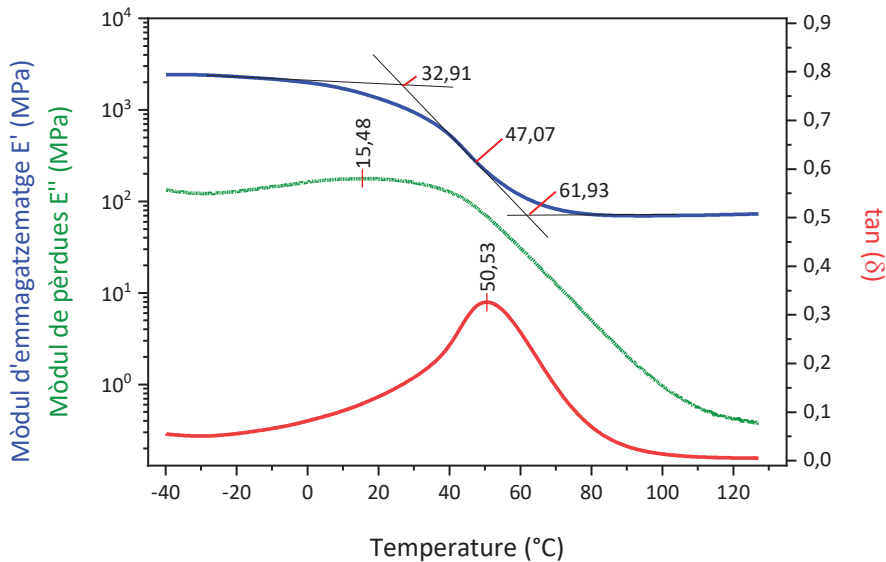


Figura 6-14 Corbes per a E' , E'' i $\tan \delta$ vs temperatura per a la resina SPOT-HT curada a 9 s per capa. Es troben marcades diferents temperatures de T_g segons les diferents definicions d'aquesta.

La Figura 6-14 mostra els valors de tres variables en funció de la temperatura a la que es sotmet el material, a una deformació i freqüència designades. La blava, E' , és el mòdul elàstic o mòdul d'emmagatzematge. Aquest sempre disminuirà al augmentar la temperatura, sempre que no es produeixin reaccions durant l'assaig. El pendent de la recta en el rang de temperatures de treball indica la dependència de les propietats mecàniques amb la temperatura. Quan es produeix un salt com el que es pot observar, es tracta de la temperatura de transició vítria, on en un rang petit de temperatures, el mòdul elàstic es desploma. Seguint el perfil de la corba, es pot definir la T_g mitjançant tres punts diferents: el punt d'inici o *onset*, el punt

d'inflexió i el punt final o *endset*. Habitualment, el valor que descriu la T_g és el que es correspon amb el punt d'inflexió. Tot i així, depenen del tipus de material i sistema a caracteritzar es poden definir les altres dues temperatures com T_{onset} i T_{endset} . Per a la resina SPOT-HT impresa amb l'equip SLA-LCD els valors de T_g , T_{onset} i T_{endset} són de 47,07, 32,91 i 61,93 °C, respectivament.

La corba verda es correspon al mòdul viscos o mòdul de pèrdues, E'' . Aquesta corba acompanya a E' i, per a materials amb comportament predominantment elàstic, sempre és inferior en valor. Quan arriba a la temperatura de transició, el valor de E'' assoleix un màxim que, al ser característic i dependent de la temperatura de transició, pot definir una altra temperatura, T_{loss} . Per sobre de la temperatura de transició, E'' disminueix fins assolir un valor és o menys constant. El valor de T_{loss} és de 15,48 °C per a la mostra estudiada.

Finalment, l'última corba de color roig representa la tangent de δ . L'angle δ correspon a l'angle de fase entre els dos mòduls anteriors. Al final, defineix la quantitat de comportament sòlid o viscos que presenta el material. Si un material presenta un valor de $\tan \delta$ inferior a 1 en tot moment, significa que de forma general el material té un comportament predominantment elàstic, encara que presenti una component viscosa. El perfil de la corba durant la temperatura de transició també presenta un màxim que pot definir una altra temperatura, T_{tan} . Per a la mostra estudiada el valor de T_{tan} és de 50,53 °C.

Els valors corresponents a T_{tan} i T_{loss} , són independents del tipus de representació que es realitzi dels valors, ja que es corresponen a un màxim. En canvi, T_g , T_{onset} i T_{endset} variaran en funció de si els valors es troben en una representació logarítmica o lineal com es pot veure en la Figura 6-15. En escala

lineal els valors de T_g , T_{onset} i T_{endset} són de 24,10, -3,81 i 51,25 °C. Els valors són tots menors que els calculats a partir de la representació logarítmica, ja que s'accentua la caiguda.

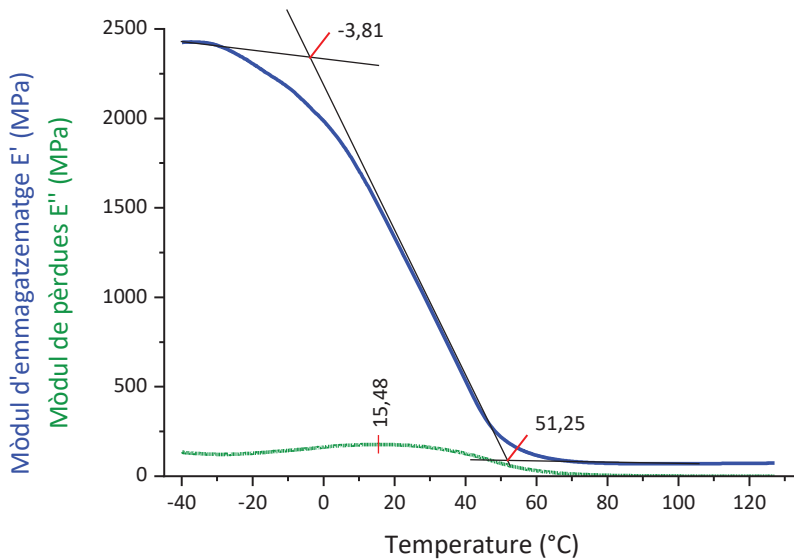


Figura 6-15 Corbes per a E' i E'' per DMA de la SPOT-HT en escala lineal i marcades diferents temperatures de T_g segons les diferents definicions d'aquesta.

Observant la Figura 6-15 es destaca clarament un obstacle amb la resina estudiada. La temperatura a la que es realitzen els assajos mecànics, temperatura ambient al voltant de 23-25 °C, el material es troba en plena caiguda de propietats mecàniques degut a la temperatura de transició. Això provoca que petites diferències en la temperatura ambiental magnifiquin l'error de mesura de les propietats mecàniques. Per tal motiu, la temperatura s'ha de controlar correctament per als assajos mecànics realitzats.

Com els valors de T_g , T_{onset} i T_{endset} són dependents del tipus de representació gràfica associada i de les tangents utilitzades per al seu càlcul,

contenen més variabilitat que les temperatures definides per un màxim. Tot i així, a efectes de comparar diferents materials, s'ha seleccionat T_g , T_{loss} i T_{tan} com les temperatures d'interès representatives de la transició, per a la propietat que es vol estudiar, ja que coincideix amb un rang de temperatures on el mòdul elàstic del material disminueix de forma significativa i on pràcticament ja es troba en zona gomosa.

El mateix tipus de mesura s'ha realitzat per a mostres impreses a 3 s i 27 s d'exposició per capa. Les corbes resultants es poden observar en la Figura 6-16 i la Figura 6-17. Les corbes resultants presenten el mateix comportament que per al temps de curat de 9 s per capa. Petites diferències es poden observar en la Figura 6-18 on es representa la comparativa entre els resultats de DMA per a els tres tipus de mostres.

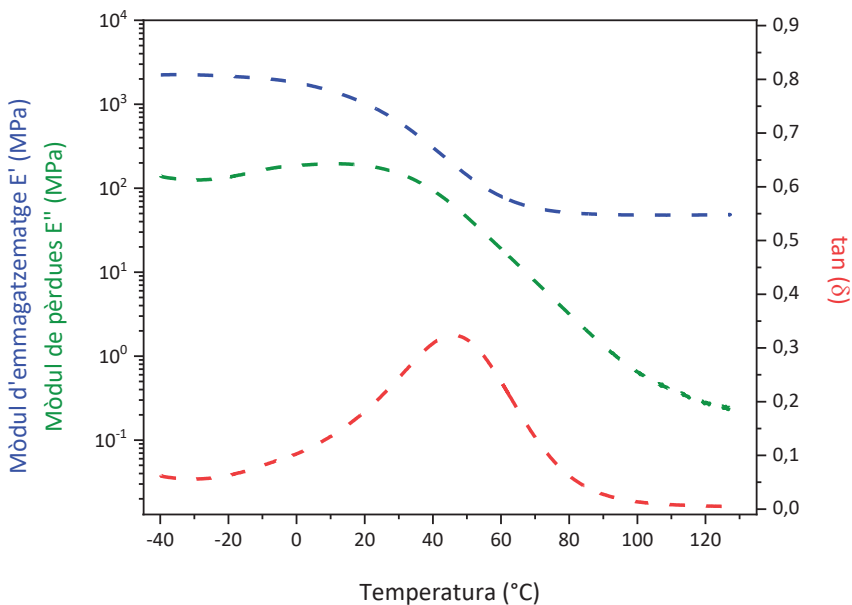


Figura 6-16 Corbes per a E' , E'' i $\tan \delta$ per DMA de la resina SPOT-HT curada a 3 s per capa.

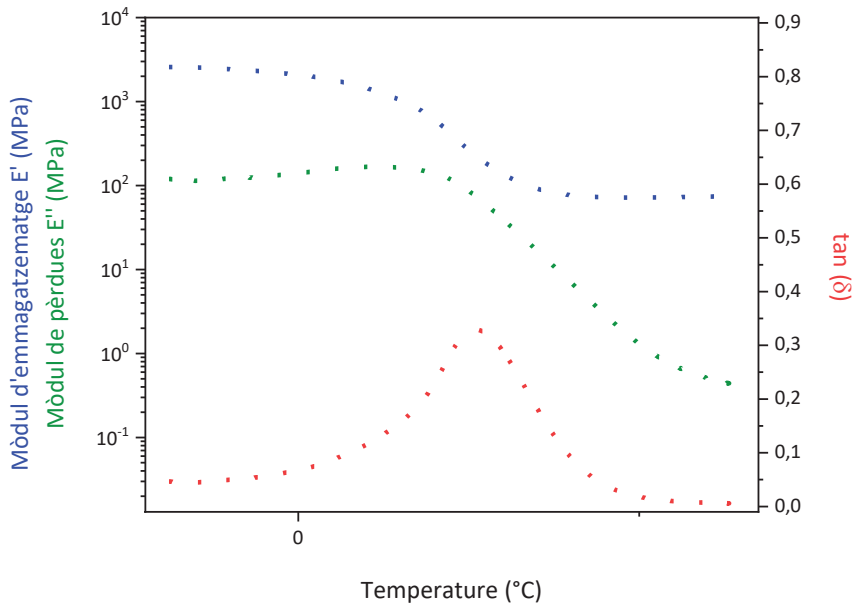


Figura 6-17 Corbes per a E', E'' i tan δ per DMA de la resina SPOT-HT curada a 27 s per capa.

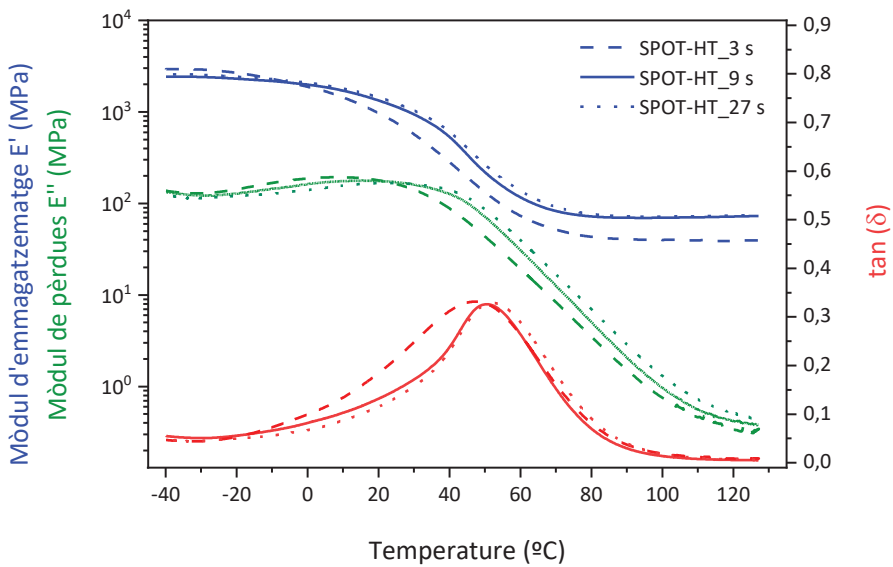


Figura 6-18 Comparativa de les corbes de DMA per a la resina SPOT-HT curada a 3, 9 i 27 s de temps d'exposició per capa.

Com es pot observar, existeixen diferències molt petites entre les corbes associades a 9 i 27 s d'exposició per capa, però tot i així, s'intueix que el material obtingut a partir de temps d'exposició per capa de 27 s presenta una temperatura de transició més elevada que la resta. Al tractar-se d'una transició que es produeix en el rang de temperatures d'assaig, l'augment d'aquest valor ocasiona un augment en el mòdul elàstic a flexió caracteritzat. El que presenta un comportament diferent és el material obtingut a temps d'exposició per capa de 3 s. Aquest presenta una temperatura de transició clarament inferior que les altres dues i, a més a més, el mòdul elàstic a altes temperatures és clarament inferior que per a els altres dos materials, denotant que el material presenta un grau d'entrecruament menor i, per tant, presentant una menor rigidesa. Aquests resultats segueixen estant en línia amb els resultats obtinguts per a flexió, i ajuden a complementar l'explicació dels fenòmens observats.

Per últim, una última mesura de DMA s'ha realitzat amb la mateixa metodologia per a una proveta impresa amb l'equip SLA-DLP a màxima conversió. Els resultats es poden observar en contraposició amb els aconseguits per al material obtingut amb l'equip SLA-LCD en la Figura 6-19.

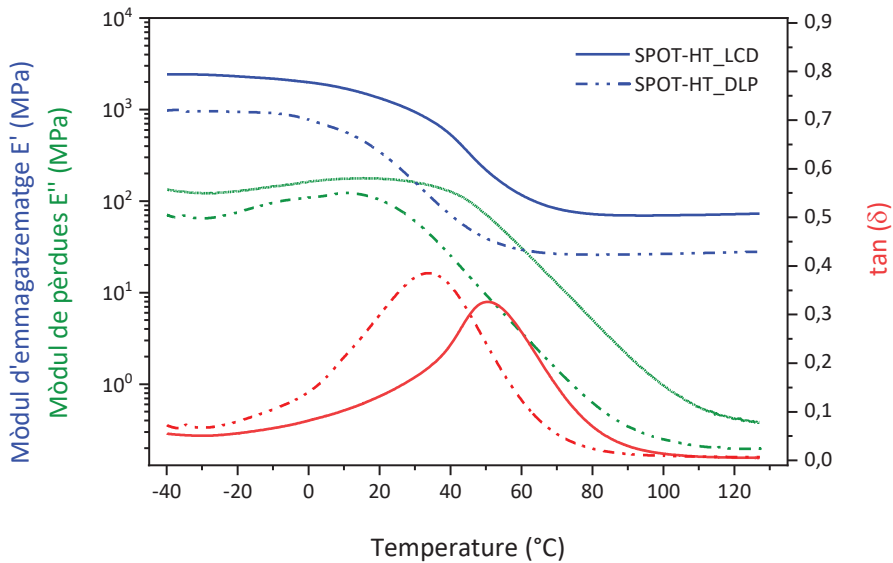


Figura 6-19 Comparativa de les corbes de DMA per a la resina SPOT-HT curada a 9 s de temps d'exposició per capa amb l'equip SLA-LCD i 4 s per capa amb l'equip SLA-DLP.

Els resultats mostren clarament com el material imprès amb el sistema SLA-DLP presenta uns mòduls inferiors respecte el material obtingut per al sistema SLA-LCD. És molt destacable que inclús el material obtingut a 3 s amb l'equip SLA-LCD superi el material a conversió màxima de l'equip SLA-DLP. Aquests resultats són indicadors de que els dos sistemes de conversió aconseguen un material final diferent. Ja s'havia observat amb els assajos mecànics anteriors com les diferències en quant a propietats entre els dos materials eren molt diferents. Amb els resultats de DMA, s'identifica que el material obtingut per SLA-DLP presenta una temperatura de transició molt més baixa i que a temperatura ambient es troba en la zona final de la caiguda de propietats.

Si es representen els mòduls elàstics en escala lineal, la diferència es veu encara més clara, Figura 6-20. A pesar de tot, cal destacar que els valors que s'obtenen amb aquests assajos no coincideixen amb el mòdul obtinguts per assajos de flexió. Primer, perquè la velocitat de deformació per als dos assajos no és la mateixa, i segon perquè no s'està avaluant el mateix mòdul, un és estàtic i l'altre dinàmic. Tot i això, el comportament generalitzat serà el mateix

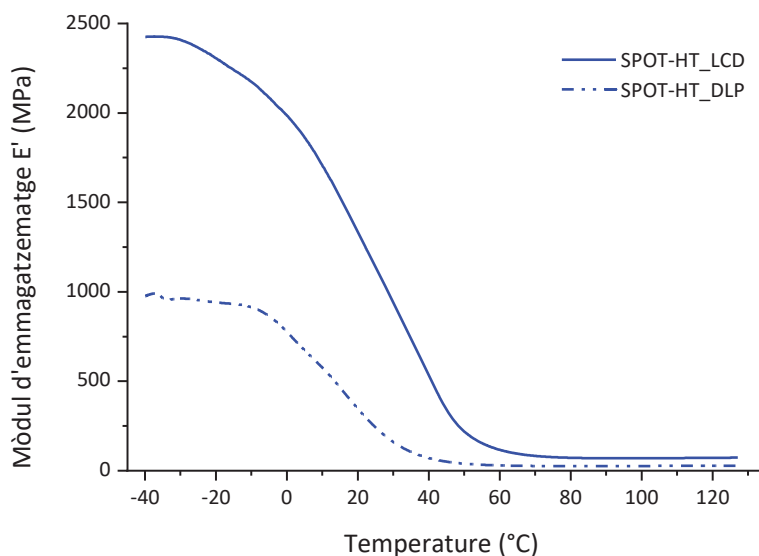


Figura 6-20 Comparativa del mòdul d'emmagatzematge per a la resina SPOT-HT curada a 9 s de temps d'exposició per capa amb l'equip SLA-LCD i 4 s per capa amb l'equip SLA-DLP en escala lineal.

A mode resum, la Taula 6-5 recull els valors de temperatura de transició per a cadascun del material avaluats basant-se en la T_g , T_{loss} i T_{tan} .

Taula 6-5 Valors de T_g calculats per a cadascuna de les mostres avaluades.

Mostra	T_g (°C)	T_{loss} (°C)	T_{tan} (°C)
SPOT-HT_DLP	11,87	10,34	28,43
SPOT-HT_LCD_3 s	10,10	8,27	47,12
SPOT-HT_LCD_9 s	24,10	15,48	50,53
SPOT-HT_LCD_27 s	26,03	22,84	51,69

Com es pot observar en els valors recollits, l'inici de la caiguda de propietats mecàniques (T_{loss}) és produeix a temperatures lleugerament inferiors en la mostra SPOT-HT_LCD_3 s que en la mostra SPOT-HT_DLP. A mesura que augmenta el temps d'exposició, augmenta la temperatura d'inici de la caiguda de propietats. Tot i així, la resina per DLP i la resina per LCD a 3 s d'exposició presenten una T_g molt semblant, i a 9 s i 27 s d'exposició tenen una T_g més elevada i semblant entre elles. En canvi, l'arribada a l'estat gomós (T_{tan}) es produeix a temperatures molt més elevades per a les mostres impreses per LCD i augmenta amb el temps d'exposició.

6.3 Formulació de les tintes de resina reforçada

6.3.1 Selecció de l'alúmina i el dispersant

Per la preparació de les suspensions de resina reforçada per a l'obtenció de les peces finals de material compost, s'ha incrementat el nombre de variables

per a la formulació respecte la obtinguda al Capítol 5. En aquest cas, s'ha avaluat la utilització de dos tipus de partícules de reforç diferents, SCHAR i GRA_D, així com l'efecte de quatre dispersants diferents, W969, W985, P105 i 2013, per a seleccionar el més idoni per a l'aplicació.

El primer pas en el procés és la selecció del dispersant més idoni per a cada pols. La selecció i optimització del dispersant s'ha realitzat de forma diferent en aquest cas. En la suspensió anterior per a imprimir amb SLA-DLP, la optimització del dispersant es va realitzar mitjançant l'avaluació de la viscositat d'una suspensió concentrada, per a extrapolar després el mateix valor a una suspensió poc concentrada. Tot i que l'òptim de dispersant es pot trobar d'aquesta forma donat que depèn de la superfície de partícules en suspensió, no és un procediment útil si es vol estudiar l'estabilitat. L'estabilitat de la suspensió serà un factor clau a l'hora de desenvolupar el material. Com més temps es mantinguin les partícules en suspensió, menys probable és que es produeixin gradients de concentració durant la impressió i més temps es podrà emmagatzemar el material sense problemes.

Així doncs, la selecció del dispersant s'ha realitzat per a suspensions poc carregades, 10 % en massa de sòlid, utilitzant els diferents dispersants. Per a observar l'efecte de cada dispersant s'han preparat suspensions al 10 % en pes d'alúmina i un 1 % de cadascun dels dispersants respecte la quantitat de sòlid. Les suspensions s'han preparat tant per a l'alúmina SCHAR com per a la GRA_D. Totes les suspensions s'han preparat segons la metodologia estàndard descrita amb un temps de mescla de mínim 48 hores.

Igual que en el procediment anterior, s'ha determinat la viscositat de la suspensió preparada. En aquest cas, les mesures s'han dut a terme amb el

reòmetre Discovery HR 20. Per a cada resina s'ha realitzat una rampa de velocitats de cisallament incrementant de forma logarítmica des de 1 s^{-1} fins 1000 s^{-1} , utilitzant una geometria de mesura plat-plat de 40 mm de diàmetre i una obertura entre plats de $500 \mu\text{m}$, així com un sistema de control de temperatura mitjançant un sistema Peltier en la base, estabilitzada a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Els resultats per a les suspensions d'alúmina GRA_D es poden observar en la Figura 6-21.

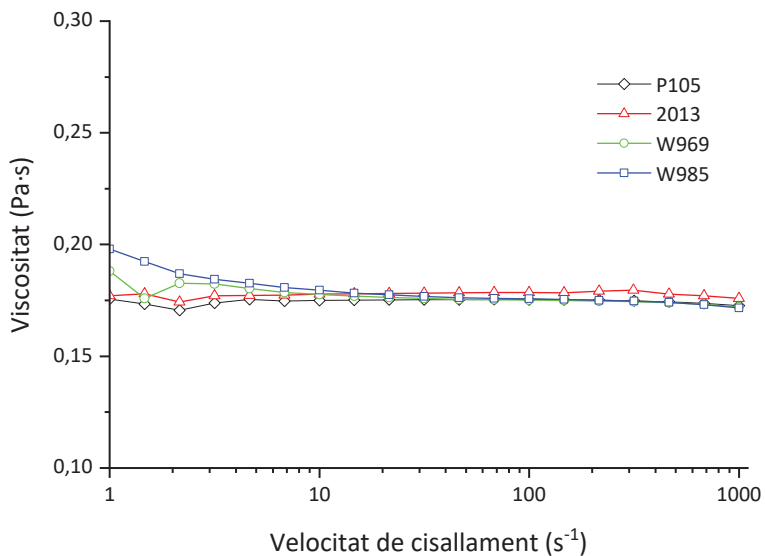


Figura 6-21 Corbes de flux i corbes de viscositat per a 4 suspensions de alúmina GRA_D al 10 % en pes en SPOT-HT amb un 1 % de contingut en diferents dispersants respecte el sòlid.

La diferència entre l'ús d'un dispersant o l'altre és inexistent. Per als quatre tipus de dispersant, la viscositat resultant presenta una corba majoritàriament newtoniana amb un valor aproximat d'entre 170-180 mPa·s. Com la variació respecte la viscositat de la resina SPOT-HT base és poc rellevant, 140 mPa·s, la selecció del dispersant no es pot dur a terme per a diferències en la viscositat final.

L'altre paràmetre que ha de complir el dispersant és el d'estabilitzar la suspensió en l'espai, és a dir, mantenir en suspensió les partícules el màxim temps possible, i completament separades entre si. Així doncs, s'ha de caracteritzar la velocitat de sedimentació, i la mida de partícula de la pols d'alúmina en suspensió.

La forma habitual de caracteritzar la velocitat de sedimentació és dipositant la suspensió a mesurar en un tub o vial, resguardat de la radiació que el pugui fer polimeritzar, i observar com es va formant un gradient de les partícules al sedimentar, deixant una zona sense partícules en la part superior, en funció del temps de repòs. Es mesura aquesta zona on les partícules han sedimentat a diferents temps i es calcula el percentatge de retenció de les partícules respecte l'altura total del recipient de repòs [61,62]. Aquesta metodologia presenta diferents inconvenients, ja que l'apreciació de la banda de sedimentació és molt subjectiva al no formar-se un front clar de partícules, sinó un gradient de menys a més concentració d'aquestes. Per tant, les mesures porten un gran error d'observació associat.

En aquest treball, es canvia la metodologia de mesura visual per l'ús de l'equip Turbiscan™ Classic MA 2000 (Formulacion S.A., Toulouse, France). L'equip utilitza tubs estandarditzats on es col·loca la suspensió a estudiar, Figura 6-22. Aquest tubs s'introdueixen a l'aparell, on una part mòbil escaneja el tub en vertical, generant un perfil de la transmissió i de la retrodispersió de la llum a través de la mostra. Al tractar-se de suspensions força opaques, la senyal de transmissió no és útil per a l'avaluació d'aquest tipus de mostres, però sí la de retrodispersió.

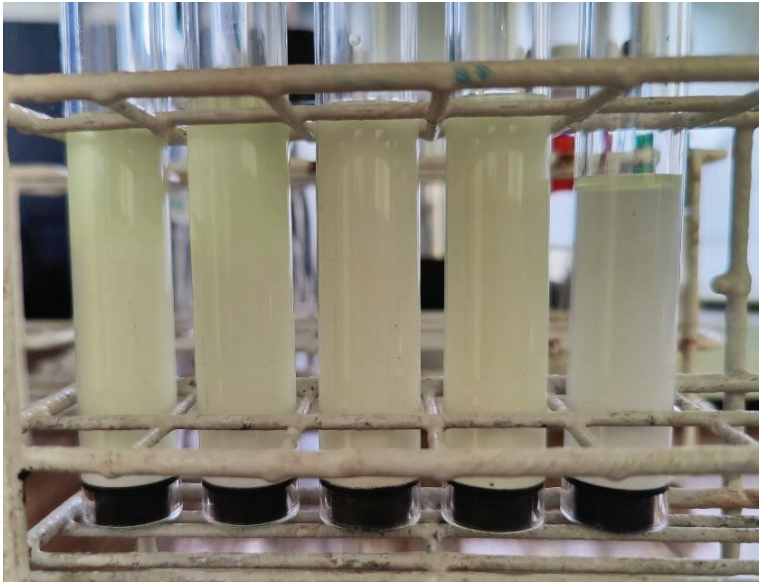


Figura 6-22 Tubs Turbiscan amb diferents suspensions d'alúmina

El mateix tub s'escaneja a un temps de inici, i es va escanejant a mesura que passa el temps, generant un gradient de perfils de retrodispersió. En la Figura 6-23 es pot observar els resultats per a diferents perfils a diferents temps per a una suspensió d'alúmina GRA_D al 10 % en pes i un 1 % de dispersant P105 respecte la quantitat de sòlid. Seguint el perfil de esquerra a dreta, coincidint l'esquerra amb la part inferior del tub, es troba una primera zona de retrodispersió baixa. Aquesta correspon al tap negre de la base del tub, i es restarà del percentatge total d'altura de la mostra. Després, augmenta fins valors màxims, que es correspon a la mostra a estudiar. L'alúmina presenta una gran reflexió de la llum i poca absorció, el que fa que aquesta senyal sigui molt significativa. El valor màxim es manté constant, fins que comença a decaure en la part superior. Per a els primers temps, la caiguda és molt pronunciada, perquè passa de la mostra al buit del tub. Sovint aquesta part superior després de la primera caiguda presenta irregularitats per a la formació d'un menisc de resina o la presència de gotes no desitjades en la paret del tub.

A mesura que passa el temps, la caiguda es va suavitzant, i passa a tenir cert pendent enlloc de ser una caiguda brusca. Això és degut a la sedimentació de les partícules, que van disminuint en concentració a mesura que passa el temps, però no formen un front de sedimentació definit, sinó un gradient on, cada cop la retrodispersió és menor, ja que la resina transmet la llum, no la reflexa.

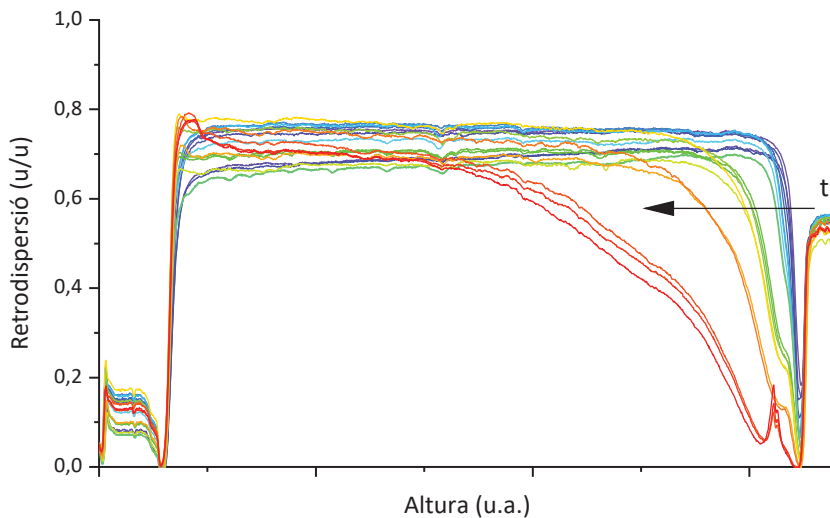


Figura 6-23 Perfils de retrodispersió de la suspensió d'alúmina GRA_D al 10% en pes i un 1% de dispersant P105 respecte la quantitat de sòlid col·locada en el tub del Turbiscan en funció del temps.

Per determinar la velocitat de sedimentació i poder comparar les diferents mostres, s'ha escollit un valor constant de retrodispersió com a front de sedimentació. En aquest cas, el valor escollit ha estat el de 0,6. Per a cada temps de mesura, s'ha determinat l'altura a la que li correspon un valor de 0,6 i se n'ha calculat el percentatge respecte l'altura inicial, és a dir, l'altura a la que li correspon el valor de 0,6 a temps 0. Els resultats per als quatre

dispersants a un 1 % de concentració respecte un 10 % d'alúmina GRA_D en suspensió, estan representats en la Figura 6-23.

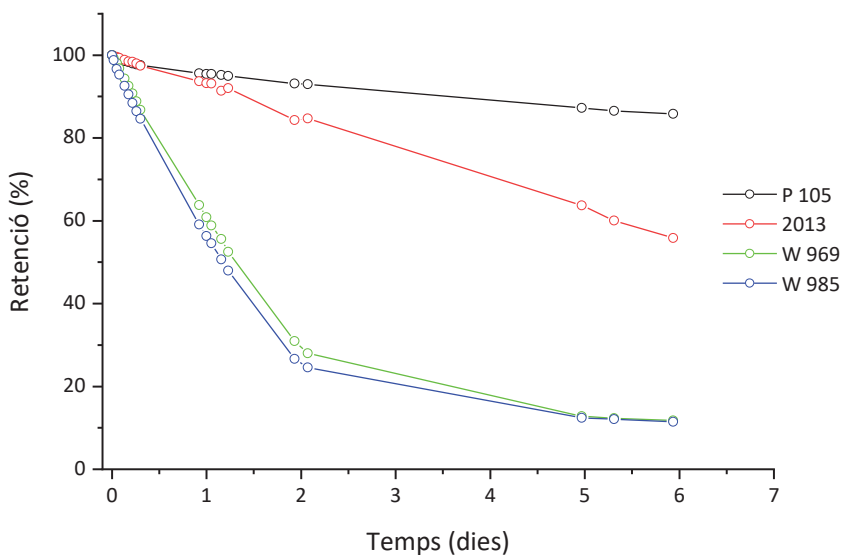


Figura 6-24 Corba de sedimentació en funció del temps de repòs per a les diferents suspensions al 10 % en pes d'alúmina GRA_D i un 1% dels diferents dispersants.

Com es pot observar, les suspensions preparades amb els dispersants W969 i W985 sedimenten completament amb poc més de dos dies, presentant velocitats de sedimentació molt semblants. El dispersant 2013 reté les partícules en suspensió més temps que els dos anteriors, però el front de sedimentació disminueix a raó d'un 10 % al dia. En canvi, el dispersant P105 manté una retenció de la suspensió molt elevada, superior al 90 % passats 7 dies. Aquesta velocitat de sedimentació és molt baixa, donant un material molt estable amb el temps.

El mateix procediment s'ha realitzat per als quatre dispersants però amb un 10 % d'alúmina SCHAR. Els resultats es poden observar en la Figura 6-25.

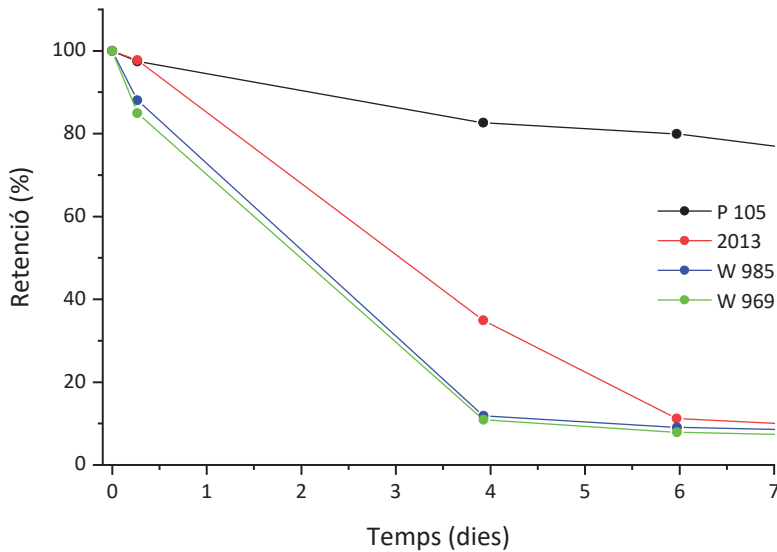


Figura 6-25 Corbes de sedimentació per a suspensions al 10 % en pes d'alúmina SCHAR i un 1 % de cadascun dels diferents dispersants.

El tipus de comportament per a cada dispersant és molt similar. Els dispersants W969 i W985 presenten una sedimentació molt ràpida on en pocs dies ja es troba completament lliure de partícules en suspensió. El dispersant 2013 presenta una retenció lleugerament superior que els altres dos, però la velocitat de sedimentació és molt més elevada que per a l'alúmina GRA_D i als 6 dies el material es troba completament sedimentat. Altre cop, el dispersant P105 és el que manté les partícules en suspensió durant més temps, però amb menys facilitat que amb les partícules GRA_D.

Un cop determinat que el dispersant més adient és el P105 per a les dos suspensions, s'ha realitzat el mateix procediment per a diferents suspensions amb un contingut en dispersant P105 del 1 al 4% en pes respecte l'alúmina, per a els dos tipus d'alúmina. La Figura 6-26 mostra el resultat per a les suspensions amb alúmina GRA_D .

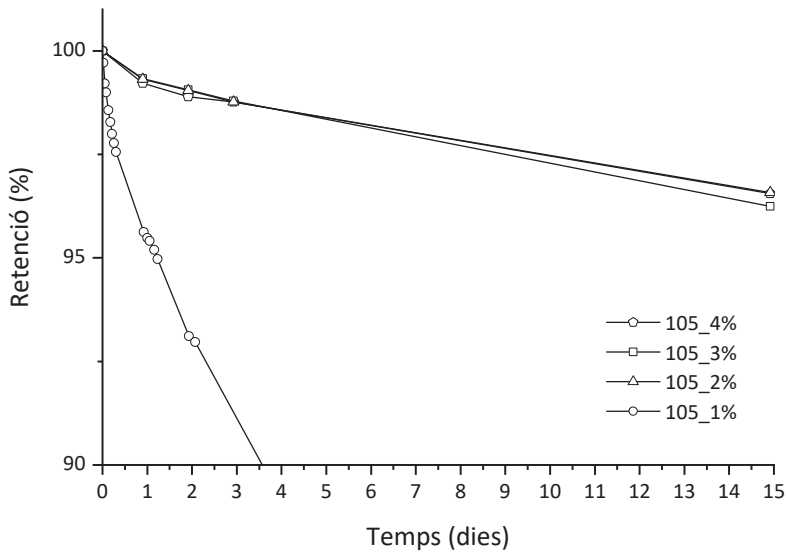


Figura 6-26 Corbes de sedimentació per a suspensions al 10 % en pes d'alúmina GRA_D i diferents continguts en dispersant BYK P105.

Els resultats mostren com, augmentant el contingut del 1 % de dispersant respecte el sòlid al 2 %, l'estabilitat augmenta encara més, presentant valors de retenció molt elevats, d'un 97 % passats 14 dies. Les formulacions amb més contingut de dispersant presenten exactament el mateix comportament. Per tant, el contingut òptim seleccionat és el del 2 %.

La Figura 6-27 mostra els resultats per a l'alúmina SCHAR.

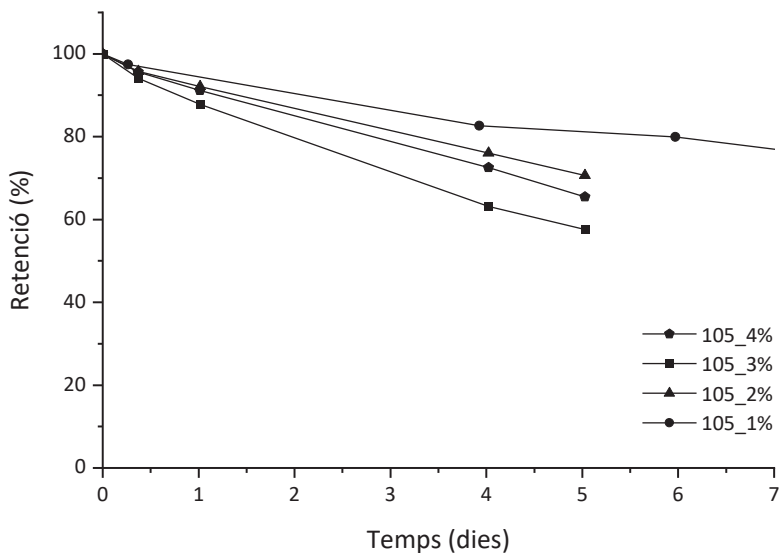


Figura 6-27 Corbes de sedimentació per a suspensions al 10 % en pes d'alúmina SCHAR i diferents continguts en dispersant BYK P105.

Per l'alúmina SCHAR, els resultats són lleugerament diferents. La formulació que presenta una major estabilitat és la que conté un 1 % de dispersant P105. Augmentar el contingut no augmenta la capacitat de retenció de la suspensió. Com a tal, l'òptim per a les suspensions de alúmina SCHAR serà el 1 % de P105 respecte el contingut en sòlid. Això concorda amb la mida de partícula de les diferents pols d'alúmina, ja que major mida de partícula, menor contingut en dispersant.

6.3.2 Optimització i caracterització de les suspensions

Donat que l'alúmina GRA_D presenta suspensions molt més estables, s'ha seleccionat com l'alúmina que s'emprarà principalment com a reforç. No obstant, per tal d'assegurar que la morfologia de l'alúmina no canvia molt les propietats esperades, també es formularan algunes suspensions amb l'alúmina

SCHAR per a comparar els resultats obtinguts. S'utilitzarà l'antiespumant BYK A 515 per a evitar la inclusió d'aire i la formació de bombolles durant el procés de mescla i fabricació.

EL rang proposat per a les formulacions a estudiar arriba fins un 10 % de contingut en sòlid de reforç. Per a l'alúmina GRA_D, es formulen quatre suspensions al 2,5, 5, 7,5 i 10 %. Per a l'alúmina SCHAR es formularan les mateixes suspensions canviant el tipus de reforç. La composició de cada suspensió es troba en la Taula 6-6. La preparació de totes les suspensions es farà segons el protocol establert.

Taula 6-6 Nom i composició de les diferents suspensions formulades per a l'obtenció de materials compostos.

Formulació	Resina SPOT-HT	Alúmina	Dispersant BYK P105	Antiespumant BYK A
HT_02_SCHAR_P105	97,5 %	2,5 %	1 %	0.5 %
HT_05_SCHAR_P105	95 %	5 %	1 %	0.5 %
HT_07_SCHAR_P105	92,5 %	7,5 %	1 %	0.5 %
HT_10_SCHAR_P105	90 %	10 %	1 %	0.5 %
HT_02_GRA_D_P105	97,5 %	2,5 %	2 %	0.5 %
HT_05_GRA_D_P105	95 %	5 %	2 %	0.5 %
HT_07_GRA_D_P105	92,5 %	7,5 %	2 %	0.5 %
HT_10_GRA_D_P105	90 %	10 %	2 %	0.5 %

Cadascuna de les formulacions es caracteritzarà reològicament per tal de determinar que no presenten canvis substancials en la viscositat del material final, i així confirmar la idoneïtat per a utilitzar-les per a la impressió amb SLA-

LCD. Les mesures s'han desenvolupat en el reòmetre Discovery HR 20. Cada mostra s'ha sotmès a una rampa de velocitats de cisallament incrementant de forma logarítmica des de 1 s^{-1} fins 1000 s^{-1} utilitzant una geometria de mesura plat-plat de 40 mm de diàmetre i una obertura entre plats de $500 \mu\text{m}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. La Figura 6-28 mostra com la viscositat de les suspensions d'alúmina SCHAR augmenta lleugerament a mesura que s'afegeix més contingut en sòlid. Tot i així, la viscositat resultant de la suspensió més concentrada es manté per sota de $200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, per tant, no presentarà cap problema durant la impressió.

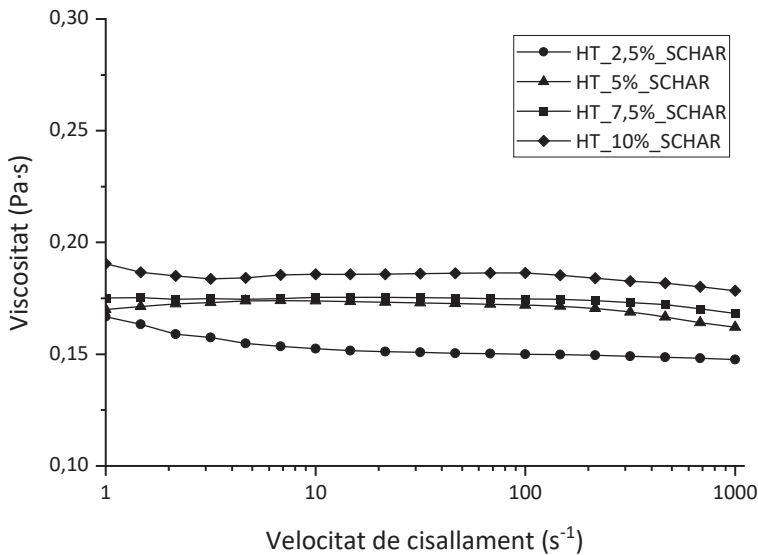


Figura 6-28 Corbes de flux i corbes de viscositat de les suspensions de resina SPOT-HT amb un (a) 2,5 %, (b) 5,0 %, (c) 7,5 %, (d) 10,0 % d'alúmina SCHAR.

Per tal d'assegurar que la suspensió es troba completament homogeneïtzada i desagregada, s'ha realitzat un anàlisi per PSD de la suspensió preparada, diluïda amb isopropanol per a poder fer la mesura directament sobre isopropanol. A mode de comparativa, s'ha preparat la mateixa suspensió intercanviant el dispersant P105 per el dispersant 2013 per

a corroborar que tots dos desaglomeren correctament la pols ceràmica. Els resultats es poden veure en la Figura 6-29.

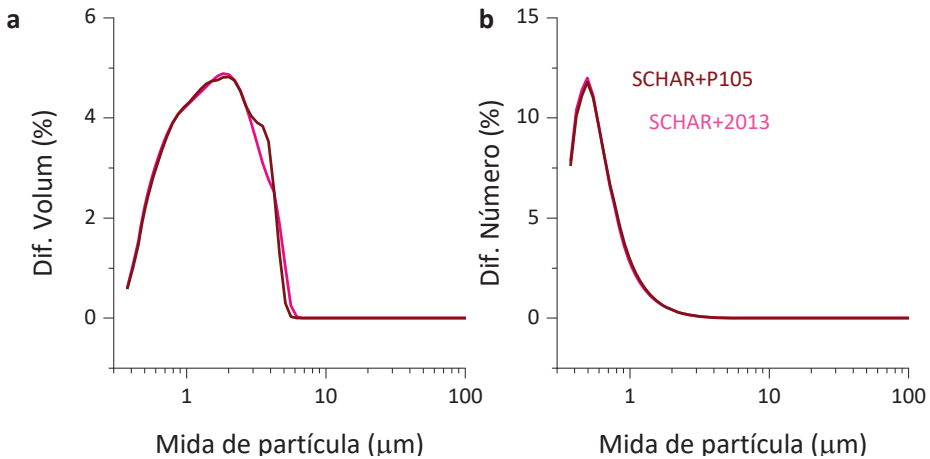


Figura 6-29 Distribució de mida de partícula per a la pols d'alúmina SCHAR en suspensió en SPOT-HT diluïda amb isopropanol i amb diferents dispersants en (a) distribució en % Volum, (b) % distribució en Número.

Els resultats mostren que per a ambdós dispersants, el procés de mescla aconsegueix arribar al mateix punt final, on existeix una distribució de mida de partícula inferior a 10 µm i polidispersa, amb un màxim en la distribució en volum al voltant de les 2 µm.

La Figura 6-30 mostra els resultats de viscositat per a les suspensions de alúmina GRA_D. En aquest cas, l'increment de viscositat és lleugerament superior, tot i que en tots els casos la viscositat es manté baixa i amb un comportament predominantment newtonià. Que l'increment de viscositat associat a l'ús de les partícules GRA_D sigui major que a l'utilitzar les partícules SCHAR és completament normal, ja que la mateixa quantitat d'unes partícules més petites, de forma general incrementarà més la viscositat de la suspensió resultant.

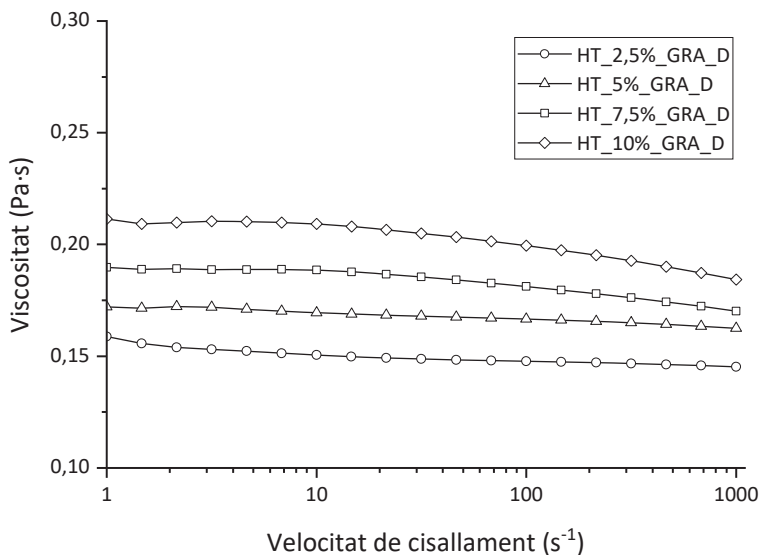


Figura 6-30 Corbes de flux i corbes de viscositat de les suspensions de resina SPOT-HT amb un (a) 2,5 %, (b) 5,0 %, (c) 7,5 %, (d) 10,0 % d'alúmina GRA_D.

Igual que per a les suspensions de SCHAR, s'ha realitzat un anàlisi per PSD de la suspensió preparada, diluïda amb isopropanol, amb una mostra comparativa preparada amb el dispersant 2013 enlloc del P105. Tal com s'observa en la Figura 6-31 els resultat és una dispersió monomodal molt monodispersa, al voltant de partícules de 0,5 μm , tant en % en volum com en % en número. La coincidència d'aquests dos valors és indicatiu de la presència de moltes partícules d'una sola mida, evidenciant la monodispersivitat de la mostra mesurada. Comparant l'ús dels dos dispersants, la mostra preparada amb el dispersant P105 sembla aconseguir una menor mida de partícula, però la diferència no és extremadament rellevant.

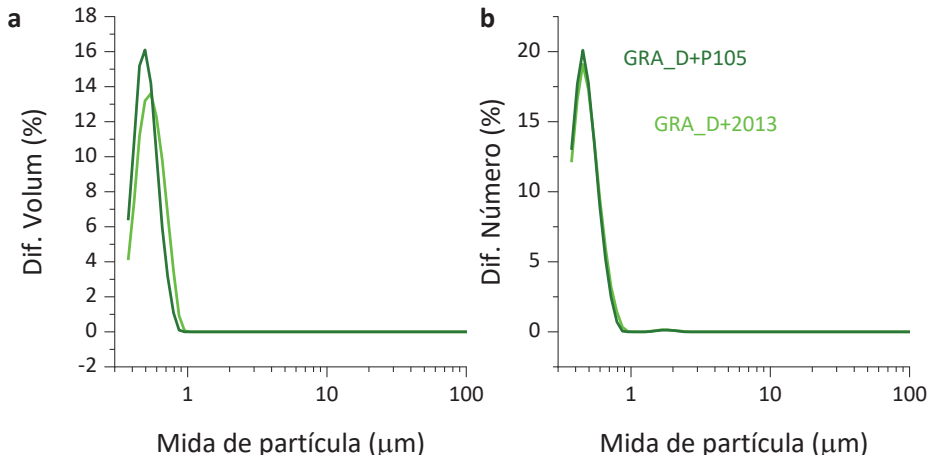


Figura 6-31 Distribució de mida de partícula per a la pols d'alúmina GRA_D en suspensió en SPOT-HT diluïda amb isopropanol i amb diferents dispersants en (a) distribució en % Volum, (b) % distribució en Número.

Si es compara els resultats per a les suspensions preparades amb els dos tipus d'alúmina, es veu clarament la diferència en la dispersió de mides de partícula entre l'alúmina GRA_D, monodispersa, i l'alúmina SCHAR, polidispersa. L'ús de pols ceràmiques polidisperses afavoreix la compactació de la pols en suspensions molt carregades, però en suspensions amb un contingut com el d'aquest cas, no és desitjable, ja que com s'ha estat veient en els resultats, no afavoreix l'estabilitat de la suspensió. En canvi, suspensions molt monodisperses semblen afavorir la homogeneïtat i estabilitat de les suspensions preparades.

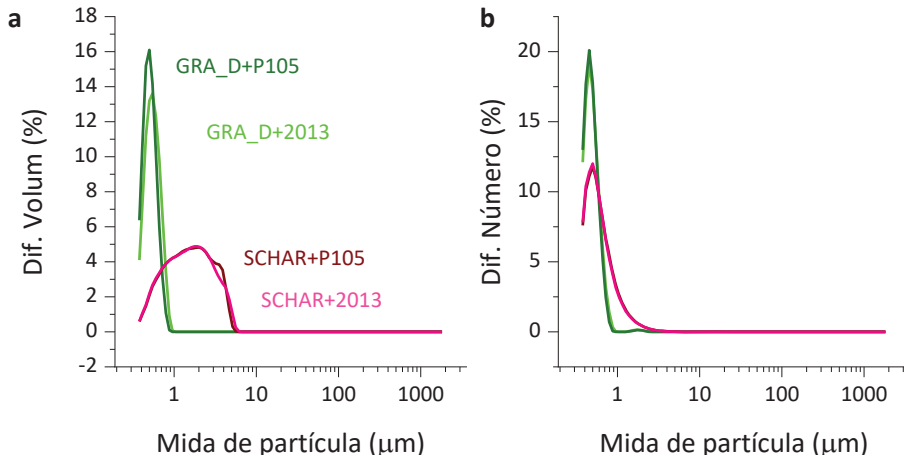


Figura 6-32 Comparativa de la distribució de mida de partícula per a les pols d'alúmina en suspensió amb diferents dispersants en (a) distribució en % Volum, (b) % distribució en Número.

Com a punt final, s'ha estudiat el paper de la concentració d'alúmina en la estabilitat de les suspensions preparades. L'estabilitat, mesurada amb el procediment establert amb el Turbiscan, s'ha mesurat per a les suspensions al 5 i 10 % de l'alúmina GRA_D al 2 % en dispersant P105, i dos suspensions més per a comparar, al 1 i 20 % de contingut de alúmina GRA_D i mateix percentatge de dispersant. Els resultats es poden observar en la Figura 6-33.

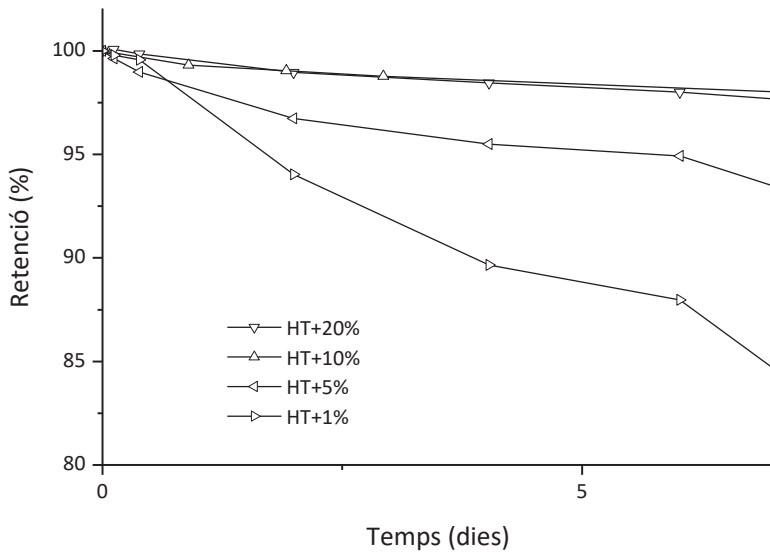


Figura 6-33 Sedimentació en funció del contingut de sòlid per a l'òptim de dispersant.

Les velocitats de sedimentació semblen indicar que l'estabilitat de la suspensió augmenta de forma progressiva a mesura que augmenta el contingut en sòlid de la suspensió, fins arribar a un màxim. En aquest cas, les suspensions que contenen menys alumina 1 % i 5%, presenten una sedimentació més accelerada que les que contenen un 10 i 20% d'alumina. En aquestes dues últimes, a més a més, la velocitat és la mateixa. Tenint en compte les especificacions del dispersant P105, on s'indica que aquest actua formant una xarxa tridimensional que evita la sedimentació de les partícules, es pot concloure que necessita d'un mínim de partícules per a poder crear aquesta xarxa. També es podria concloure que per a continguts menors de partícules, el requisit de dispersant augmentés per a poder formar aquesta xarxa i dotar d'estabilitat a la suspensió. Ja que a un 2% de P105 les suspensions presenten estabilitat suficient, les quantitats de dispersant al 2%

s'han mantingut iguals per a totes les formulacions sense necessitat de realitzar una optimització per a cada formulació.

Per completar la caracterització de les suspensions, s'ha determinat la reactivitat de cadascuna a través de la corba de treball i la profunditat de curat. Per tal de determinar la conversió màxima, s'ha procedit a realitzar els anàlisis per espectroscòpia FT-IR però, tal com s'observa en la Figura 6-34, en les suspensions amb alúmina GRA_D existeix un problema de solapament del pic de 810 cm^{-1} amb la banda d'absorció de l'alúmina. Això produeix un error a l'hora d'integrar els valors de l'àrea i calcular les conversions.

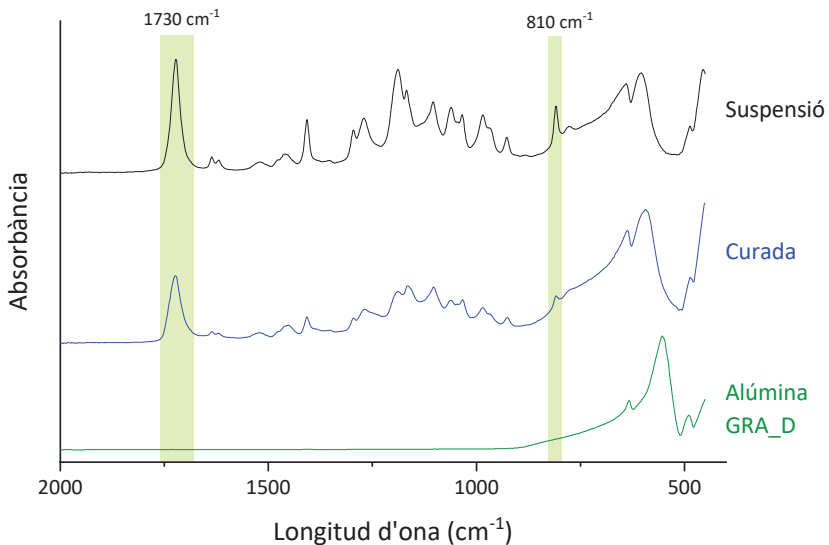


Figura 6-34 Espectre FT-IR de la suspensió HT_05_GRA_D_P105 com a suspensió sense polimeritzar i polimeritzat, així com la pols d'alúmina GRA_D.

Donat la dificultat de calcular la conversió màxima i que s'ha demostrat al Capítol 5 que els valors obtinguts per a la conversió màxima no s'han alterat amb l'addició d'alúmina, en aquest cas, s'han fet servir el mateixos per a realitzar els càlculs de les constants μ i K . La Taula 6-7 recull els valors

resultants per a les constants μ i K . Per a les suspensions d'alúmina SCHAR només es mostren els valors per a les suspensions al 5 i 10 % donat que seran les úniques que es fabricaran i caracteritzaran mecànicament.

Taula 6-7 Valors de μ i K per a les diferents suspensions d'alúmina preparades.

Formulació	μ (mm⁻¹)	K (cm²/mJ)
HT_05_SCHAR_P105	6,61	0,129
HT_10_SCHAR_P105	8,14	0,118
HT_02_GRA_D_P105	6,23	0,112
HT_05_GRA_D_P105	7,91	0,112
HT_07_GRA_D_P105	10,26	0,154
HT_10_GRA_D_P105	11,74	0,135

Els valors obtinguts mostren com l'atenuació, μ , augmenta a mesura que augmenta el contingut en sòlid. També permet comparar com aquesta atenuació augmenta molt més amb l'alúmina GRA_D que amb la SHAR, ja que un 5 % d'alúmina SCHAR s'aproxima molt als valors d'atenuació de la suspensió al 2,5% d'alúmina GRA_D. Al tenir aquesta última una mida de partícula més petita, presentarà una major superfície, provocant una interferència major en la progressió de la llum en el sí del material polimèric, contribuint en major mesura a l'atenuació de la llum. Per contra, sembla ser que la quantitat de alúmina no canvia molt notablement el valor de la constant K per a aquestes suspensions.

6.4 Caracterització mecànica i viscoelàstica de la resina reforçada impresa

6.4.1 Propietats mecàniques

Amb els resultats obtinguts per a la resina SPOT-HT impresa amb l'equip SLA-LCD, s'ha decidit seguir amb la mateixa metodologia i determinar l'efecte de diferents temps de curat en les propietats finals, donada la impossibilitat d'usar el model FPP per aquest equip de fabricació additiva. Per tant, cada suspensió s'ha utilitzat en la fabricació de series de provetes per a flexió a tres punts a tres temps de exposició per capa: 3, 9 i 27 s.

Els assajos de flexió s'han realitzat sota la norma ASTM D790 de flexió a 3 punts amb provetes prismàtiques de 125 x 12,7 x 3,20 mm, Figura 6-6, a una velocitat de 2 mm/min. Els assajos s'han dut a terme amb la màquina universal d'assajos Zwick/Roell ZMART.PRO amb una cel·la de carga de 10 kN i una distància entre suports de 52,6 mm.

A la Figura 6-35 es poden observar les corbes tensió-deformació per a les suspensions amb alumina SCHAR. Tant per a les provetes fabricades amb la composició al 5 % com les fabricades al 10 % de contingut en sòlid, el mòdul elàstic augmenta a mesura que augmenta el temps d'exposició. Això és indicador de que no s'assoleix la màxima conversió fins un llarg temps d'exposició. Si es compara el comportament de les dos formulacions, es pot observar com per a 3 s i 9 s la composició al 5 % presenta un comportament

lleugerament millor. En canvi, a màxima conversió en 27 s, el comportament per a les dues suspensions és molt similar.

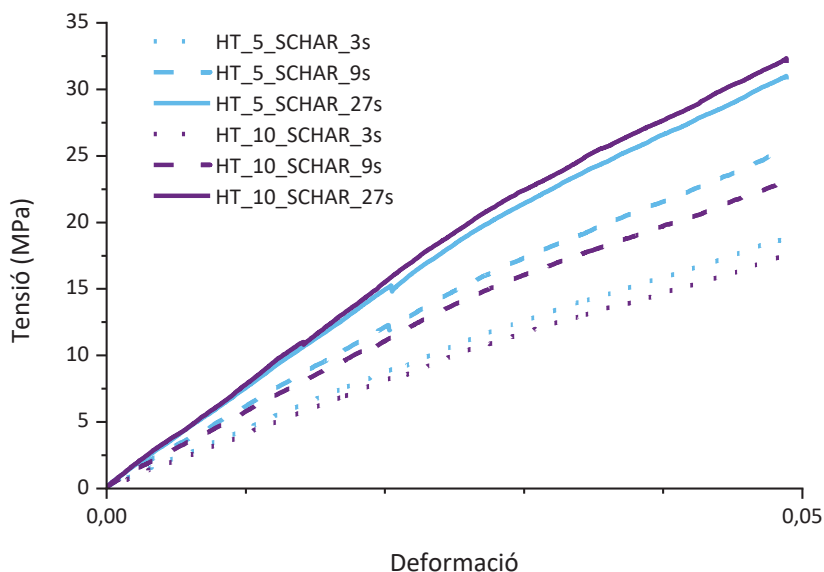


Figura 6-35 Diagrama tensió-deformació per a les provetes de tracció representatives impreses en direcció X de les suspensions preparades amb alumina SCHAR, fabricades a un temps d'exposició de 3, 9 i 27 segons amb l'equip SLA-LCD.

Els valors del mòdul elàstic a flexió s'han calculat segons la normativa mitjançant el pendent de la corba entre una deformació unitària de 0,0005 i 0,0025 igual que en assajos previs, i els valors resultants es recullen.

Taula 6-8 Valors de mòdul elàstic a flexió per a les provetes fabricades a partir de les suspensions preparades amb alumina SCHAR amb l'equip SLA-LCD.

Formulació	3 s	9 s	27 s
HT_05_SCHAR_P105	490 ± 30 MPa	670 ± 30 MPa	800 ± 30 MPa
HT_10_SCHAR_P105	430 ± 50 MPa	590 ± 60 MPa	860 ± 60 MPa

A continuació es presenten les diferents provetes per a cadascun dels tres temps d'impressió per a les quatre formulacions que contenen alumina GRA_D en diferents proporcions.

La Figura 6-36 mostra els resultats de les provetes fabricades amb la suspensió al 2,5 % en contingut d'alumina GRA_D a diferents temps d'exposició.

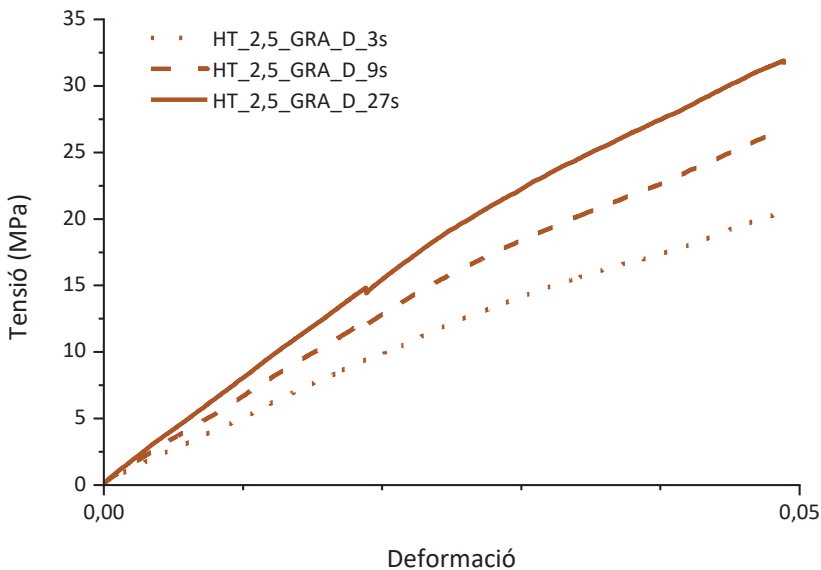


Figura 6-36 Diagrama tensió-deformació per a les provetes de tracció impreses en direcció X de la suspensió HT_02_GRA_D_P105, fabricades a un temps d'exposició de 3, 9 i 27 segons per capa amb l'equip SLA-LCD.

De la mateixa forma que en les suspensions d'alumina SCHAR, en aquest cas amb suspensions d'alumina GRA_D s'observa com el mòdul elàstic va en augment a mesura que augmenta el temps d'exposició per capa. Per tant, en aquest cas a 3 i 9 s d'exposició per capa no s'assoleix un màxim de conversió i requereix de majors temps per a arribar al màxim de propietats mecàniques.

De la mateixa forma, la Figura 6-37, la Figura 6-38 i la Figura 6-39 mostren els resultats de les suspensions al 5, 7,5 i 10 % d'alúmina GRA_D, respectivament. Els resultats segueixen exactament la mateixa tendència que amb 2,5% d'alúmina GRA_D, on el mòdul del material augmenta a mesura que augmenta el temps d'exposició.

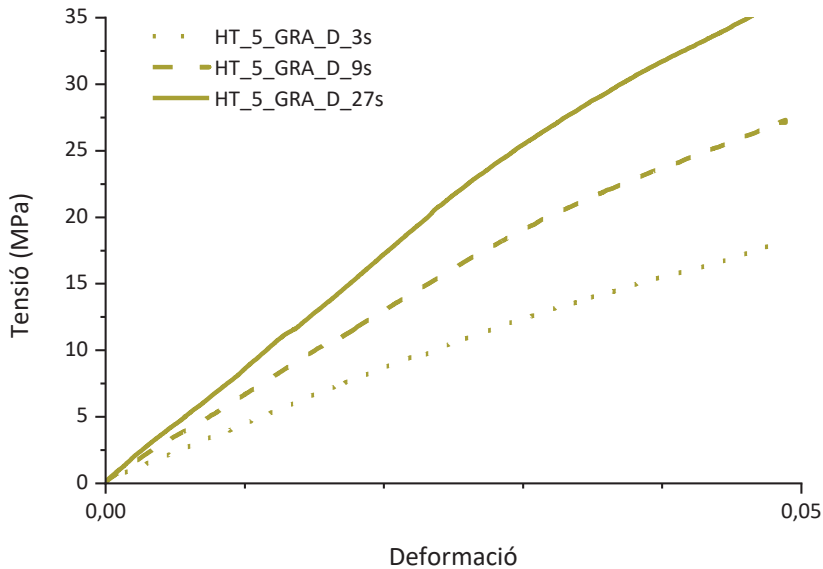


Figura 6-37 Diagrama tensió-deformació per a les provetes de tracció impreses en direcció X de la suspensió HT_05_GRA_D_P105, fabricades a un temps d'exposició de 3, 9 i 27 segons per capa amb l'equip SLA-LCD.

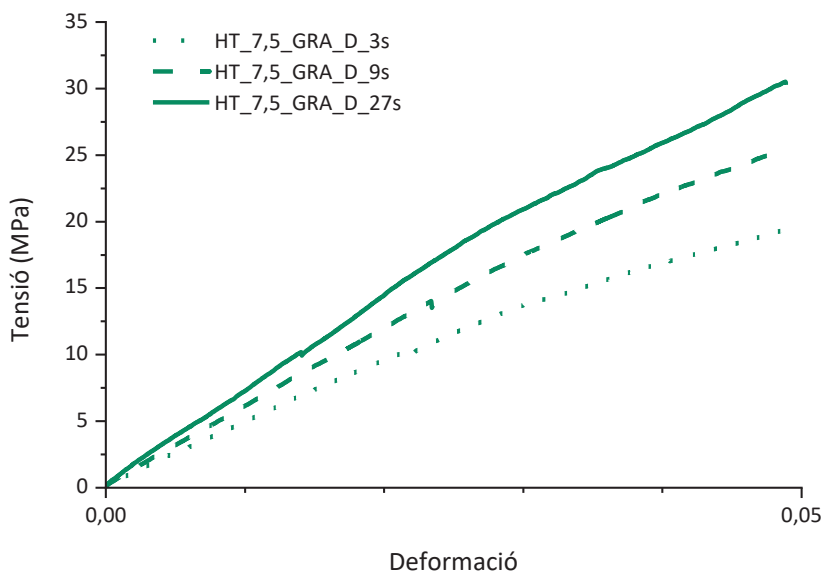


Figura 6-38 Diagrama tensió-deformació per les provetes de tracció impreses en direcció X de la suspensió HT_07_GRA_D_P105, fabricades a un temps d'exposició de 3, 9 i 27 segons per capa amb l'equip SLA-LCD.

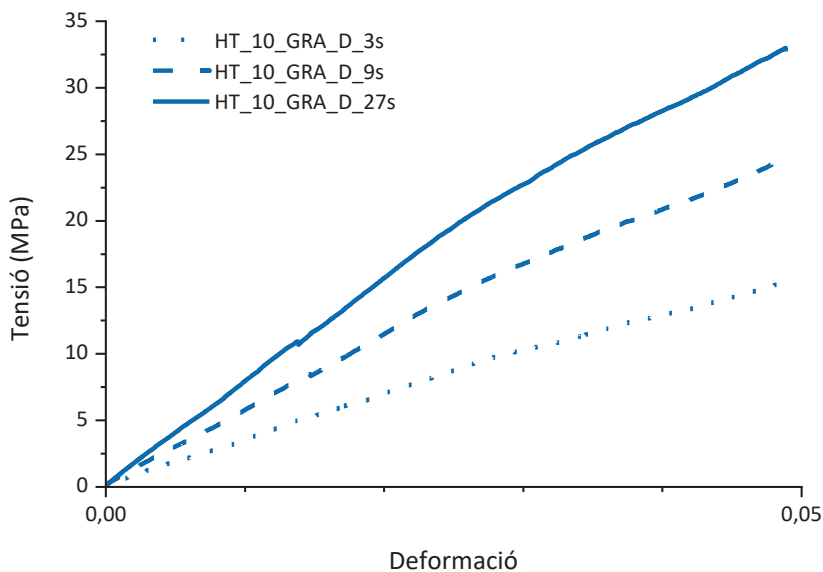


Figura 6-39 Diagrama tensió-deformació per a les provetes de tracció impreses en direcció X de la suspensió HT_10_GRA_D_P105, fabricades a un temps d'exposició de 3, 9 i 27 segons per capa amb l'equip SLA-LCD.

Si es comparen les diferents suspensions amb la resina base, SPOT-HT, per un mateix temps d'exposició de 3 s (Figura 6-40), es pot evidenciar una diferència entre les diferents suspensions en quant al comportament mecànic final. Tot i així, no presenta una tendència en quant al comportament mecànic respecte la composició del material.

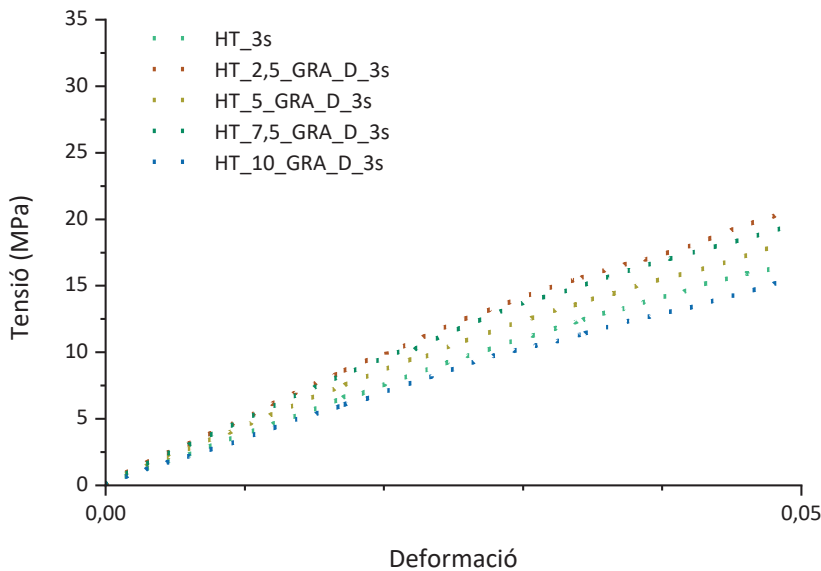


Figura 6-40 Diagrama tensió-deformació per a les provetes de tracció impreses en direcció X de la resina i les suspensions amb alúmina GRA_D, fabricades a un temps d'exposició de 3 segons per capa amb l'equip SLA-LCD.

Per el que fa als resultats a 9 s, es pot observar en la Figura 6-41 com les suspensions produeixen una millora notable en el comportament mecànic final respecte el material base. A aquest temps d'exposició, sembla que el material polimeritzat a partir de la suspensió amb un 5 % d'alúmina GRA_D presenta un valor màxim de mòdul que disminueix a mesura que el material s'allunya d'aquest valor.

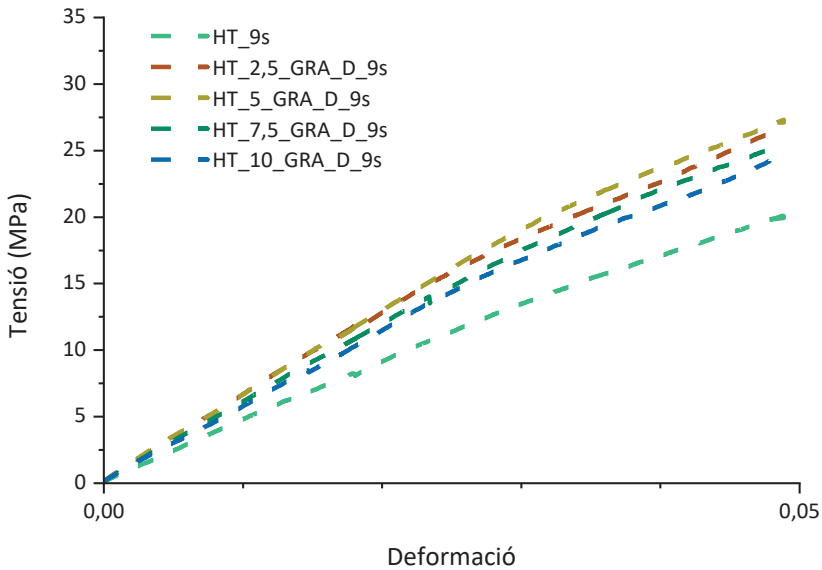


Figura 6-41 Diagrama tensió-deformació per a les provetes de tracció impreses en direcció X de la resina i les suspensions amb alúmina GRA_D, fabricades a un temps d'exposició de 9 segons per capa amb l'equip SLA-LCD.

Finalment, per a 27 s d'exposició, el material base sembla estar altre cop entre els valors de mòdul elàstic a flexió de els materials obtinguts a partir de les suspensions, Figura 6-42. Igualment, destaca els valors obtinguts per al material corresponent a la suspensió al 5 % de contingut en sòlid, que presenta un major mòdul elàstic que la resta, amb la mateixa tendència que els resultats obtinguts per a les resines reforçades amb 9 s d'exposició per capa.

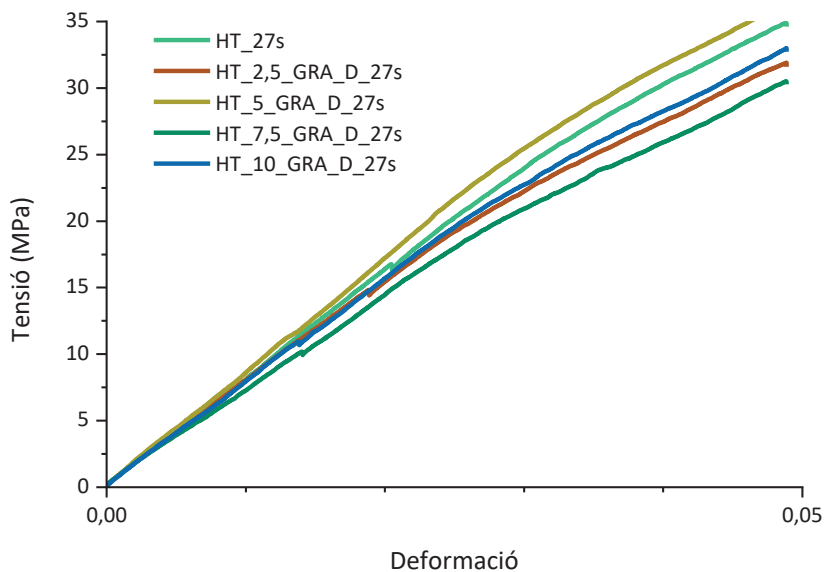


Figura 6-42 Diagrama tensió-deformació per a les provetes de tracció impreses en direcció X de la resina i les suspensions amb alumina GRA_D, fabricades a un temps d'exposició de 27 segons per capa amb l'equip SLA-LCD.

Els valors del mòdul elàstic a flexió s'han calculat com s'ha descrit amb anterioritat i els resultats s'expressen a la Taula 6-9.

Taula 6-9 Valors del mòdul elàstic a flexió calculat per a cadascun dels materials fabricats a partir de les suspensions d'alumina GRA_D per als diferents temps d'exposició.

Formulació	3 s	9 s	27 s
HT_02_GRA_D_P105	510 ± 30 MPa	691 ± 17 MPa	765 ± 30 MPa
HT_05_GRA_D_P105	460 ± 12 MPa	724 ± 15 MPa	890 ± 30 MPa
HT_07_GRA_D_P105	480 ± 18 MPa	620 ± 20 MPa	790 ± 40 MPa
HT_10_GRA_D_P105	400 ± 30 MPa	660 ± 40 MPa	750 ± 50 MPa

Els valors corroboren el raonament que s'ha dut a terme a partir de les corbes tensió-deformació de cadascun dels materials i temps d'exposició. A 3 s, no existeixen diferències notables entre els materials ni una tendència destacada. En canvi, a 9 i 27 s de temps d'exposició, destaquen els valors de la formulació HT_05_GRA_D_P105, on el valor de mòdul elàstic presenta un màxim. Si es representa aquests valors en funció del contingut en sòlid, el màxim present en aquesta composició s'accentua, Figura 6-43.

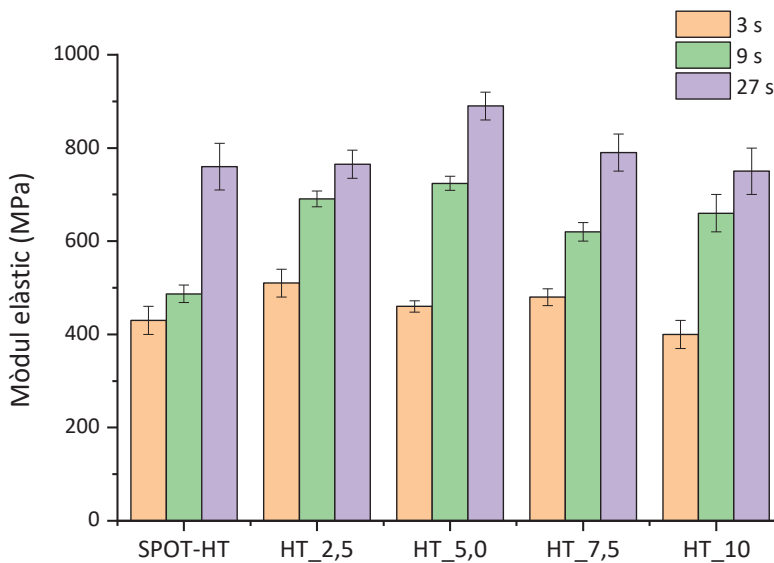


Figura 6-43 Comparativa del mòdul elàstic a flexió obtinguts per a cadascun dels materials fabricats a partir de les suspensions d'alúmina GRA_D i la resina base SPOT-HT per als diferents temps d'exposició.

Destacar també que la millora en quant a propietats mecàniques és força substancial quan el material es polimeritza amb 9 s de temps d'exposició per capa; però no és tant destacable quan el material està més curat a 27 s, on el material base arriba a assolir el mateix mòdul que la resta de materials estudiats, ni a baixos temps d'exposició de 3 s on l'efecte de les partícules és poc notable.

En conclusió, la tinta amb un 5 % d'alúmina presenta els mòduls més elevats a 9 i 27 s d'exposició. L'efecte destaca sobretot a 9 s. Tot i que els materials a 27 s d'exposició presenten mòduls més elevats, s'ha detectat, a partir dels assajos que es descriuran a continuació, que en aquests temps apareixen els primers indicadors de que el material està sofrint degradació associada a la sobreexposició de radiació. Per tant, aquest material presenta un òptim de propietats entre 9 i 27 s de temps d'exposició que s'haurà de determinar.

6.4.2 Grau de conversió i propietats viscoelàstiques

Al prescindir del model matemàtic per a determinar la conversió del polímer, no es pot assegurar que el material es trobi en el mateix estat. Per a conèixer la correlació entre les propietats mecàniques observades i el grau de conversió del material, s'ha analitzat el material tèrmicament per tal de determinar la T_g del material. La T_g del material està directament relacionada amb el grau de conversió i entrecreuament assolit, augmentant a mesura que augmenta la temperatura de transició. Per tal de determinar aquesta temperatura s'ha realitzat mitjançant dues metodologies, anàlisis per DSC i assajos per DMA.

La temperatura de transició vítria per a un polímer s'observa en una senyal de DSC com un esglaió en la línia base. Els assajos de DSC s'han realitzat amb l'equip DSC 3+ STAR^e System (Mettler Toledo S. A., Columbus (OH), EUA). Els assajos consisteixen en una rampa d'escalfament des de 0 fins 150 °C a una velocitat de 20 °C/min i un flux de nitrogen de 50 ml/min, on el material es troba en un gresol d'alumini de 40 µl. Les mostres s'han obtingut a partir d'encenalls del material a estudiar.

Els resultats per a la resina SPOT-HT i una de les suspensions estudiades, 7,5% en pes d'alúmina GRA_D amb el dispersant P105, és presenten en la Figura 6-44. Com es pot observar, el DSC mostra una temperatura de transició vítria que cobreix el rang dels 50 al 60 °C. Tot i que la temperatura és calculable per aquest mètode, no s'observen diferències significatives entre mostres.

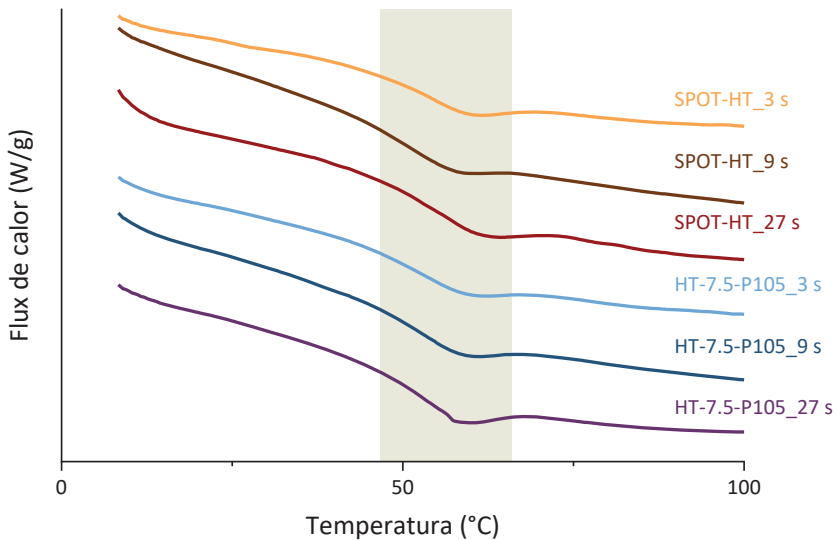


Figura 6-44 Corba de flux de calor normalitzada per DSC vs temperatura per a la resina SPOT-HT i el material obtingut a partir de la suspensió HT_07_GRA_D_P105 a tres temps d'exposició per capa diferents.

Donat que la capacitat de diferenciació del valor de T_g del DSC és petita i pot variar molt depenen de com s'ha preparat la mostra i de com es fa el càlcul a partir de la corba, s'ha determinat que l'obtenció de la temperatura de transició per DMA és més adient donada la major sensibilitat d'aquesta tècnica respecte el DSC. Els valors de DSC haurien de coincidir amb els valors obtinguts per T_{tan} .

Per DMA, els assajos s'han realitzat en provetes prismàtiques de 2x10x36 mm des de -40 °C fins 130 °C a 3 °C/min amb la disposició de flexió a tres punts convencional a una freqüència de 1 Hz i deformació del 0,01 % constants durant tot l'assaig, amb l'equip DMA Q800. Els materials estudiats són els obtinguts a 3 s, 9 s i 27 s d'exposició per a les suspensions d'alúmina GRA_D al 2,5, 5 i 10 % en pes de sòlid i un 2 % de dispersant P105. El procediment d'avaluació dels resultats ha estat el mateix que per a la resina SPOT-HT i per tant es considera el valor de T_g característic del material el valor de temperatura on es troba el màxim del mòdul de pèrdues, T_{loss} .

Els resultats per al material HT_02_GRA_D_P105 curat a 3, 9 i 27 s per capa es mostren a la Figura 6-45. De la mateixa manera que en el cas de la resina SPOT-HT sense càrregues, s'observa com a mesura que augmenta el temps d'exposició augmenta la temperatura de la transició. Aquests petits canvis en la temperatura de decaiguda de propietats mecàniques es correlacionen amb un major grau d'entrecreuament i la obtenció de millors propietats mecàniques.

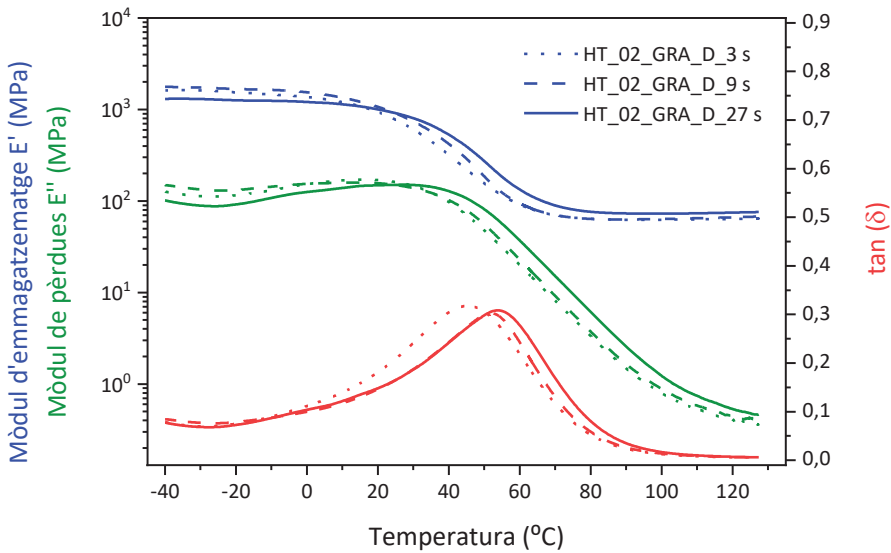


Figura 6-45 Corbes per a E' , E'' i $\tan \delta$ de l'assaig per DMA del material HT_02_GRA_D_P105 curat a 3, 9 i 27 s per capa.

A més a més, un major grau d'entrecruament comporta també una millora en els mòduls de la zona gomosa que també es pot observar. Tot i això, el que no hauria de passar és la disminució del mòdul elàstic en la zona vítria del material. Aquesta disminució del mòdul en zona vítria del material imprès a 27 s de temps d'exposició per capa pot ser degut a una degradació del propi material per una sobreexposició a la radiació UV.

Per els altres dos materials, HT_05_GRA_D_P105 i HT_10_GRA_D_P105, el comportament és el mateix, Figura 6-46 i Figura 6-47 respectivament. La única diferència principal, és que per al material al 10 % de càrrega ceràmica no es produeix una disminució del mòdul elàstic de la zona vítria a 27 s d'exposició per capa. L'alúmina pot actuar com a protector de la resina, absorbint o reflectant part de la radiació i evitant la degradació d'aquesta.

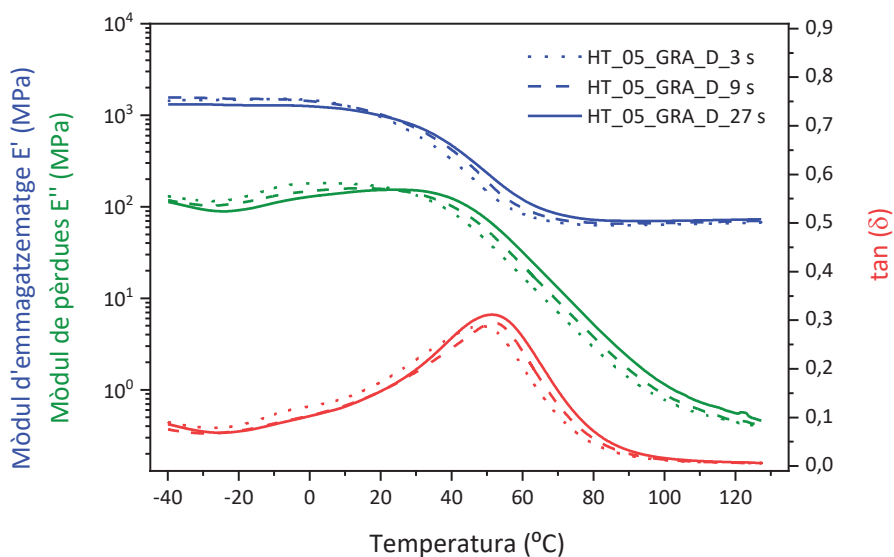


Figura 6-46 Corbes per a E' , E'' i $\tan \delta$ de l'assaig per DMA del material HT_05_GRA_D_P105 curat a 3, 9 i 27 s per capa.

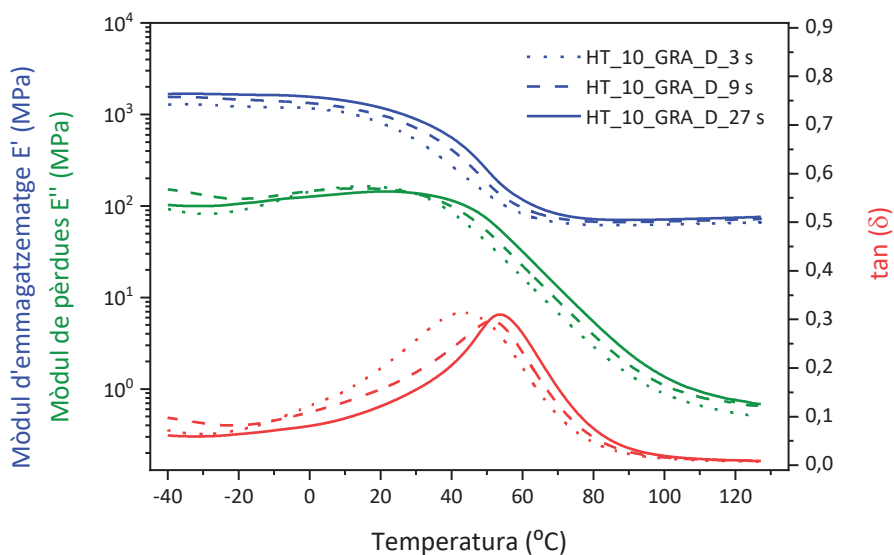


Figura 6-47 Corbes per a E' , E'' i $\tan \delta$ de l'assaig per DMA del material HT_10_GRA_D_P105 curat a 3, 9 i 27 s per capa.

Els valors de la temperatura de transició vítria calculada per a cada material, juntament amb les altres temperatures seleccionades es recullen en la Taula 6-10.

Taula 6-10 Recull dels valors obtinguts per a la temperatura de transició a través dels assajos de DMA per a cadascun dels materials caracteritzats.

Mostra	T _g (°C)		
	3 s	9 s	27 s
SPOT-HT	10,10	24,10	26,03
HT_02_GRA_D_P105	25,98	27,86	36,66
HT_05_GRA_D_P105	25,03	28,17	33,40
HT_10_GRA_D_P105	26,06	29,40	32,42
	T _{loss} (°C)		
	3 s	9 s	27 s
SPOT-HT	8,27	15,48	22,84
HT_02_GRA_D_P105	15,00	13,29	27,13
HT_05_GRA_D_P105	3,33	14,34	25,39
HT_10_GRA_D_P105	14,04	15,17	21,40
	T _{tan} (°C)		
	3 s	9 s	27 s
SPOT-HT	47,12	50,95	50,53
HT_02_GRA_D_P105	45,68	52,18	53,59
HT_05_GRA_D_P105	48,33	51,78	51,26
HT_10_GRA_D_P105	43,15	51,38	53,58

Els valors calculats de T_g destaquen l'efecte de l'addició d'alúmina augmentant el valor de T_g obtingut. A un mateix temps d'exposició, el valor de T_g és més elevat a mesura que augmenta el contingut d'alúmina. Aquest efecte està relacionat amb la quantitat de dosi energètica rebuda per el material per unitat de volum. A mateix temps d'exposició, la dosi energètica rebuda és la mateixa per unitat de volum. Tot i això, el volum de cadascun dels materials no requereix la mateixa energia per a assolir el mateix grau d'entrecreament, ja que només la requereix el volum de resina. Per tant, a major contingut de alúmina, menor necessitat de dosi energètica per a assolir el mateix grau d'entrecreament.

Aquest comportament es corrobora per a els materials impresos a 3 i 9 s d'exposició per capa, però no segueix el mateix perfil per als materials a 27 s d'exposició per capa. Per a aquest temps d'exposició, la màxima reticulació ja s'ha aconseguit, obtenint un valor màxim de 36,66 °C de T_g per al material HT_02_GRA_D_P105. En canvi, a mesura que augmenta el contingut en alúmina, la T_g a aquest temps disminueix. Aquesta disminució està relacionada amb un impediment físic per a seguir entrecreuant les cadenes de polímer, degut a la pròpia presència de les partícules, que n'impedeixen la connexió.

Els assajos per DMA permeten relacionar els canvis en les propietats mecàniques de les provetes finals obtingudes a diferents temps d'exposició amb les temperatures de transició vítria que presenten, essent molt adient per a diferenciar petites desviacions en les conversions màximes que es tradueixen en diferents propietats mecàniques. És a dir, a major temps d'exposició, hi ha una major conversió, que es tradueix en una major temperatura de transició i per tant en majors propietats mecàniques. Per contra, el DMA no facilita cap informació sobre quin dels materials presenta millors propietats mecàniques,

ja que tots quan assoleixen valors de conversió similars presenten el mateix comportament. Per tant, no és indicatiu d'on es troba l'òptim de càrrega d'alúmina per a l'obtenció de les millors propietats mecàniques, que s'ha d'avaluar amb les corbes tensió-deformació com ja s'ha demostrat.

6.5 Conclusions

Les propietats mecàniques obtingudes per a les resines impreses per SLA-LCD són superiors a les propietats mecàniques de les resines impreses per SLA-DLP. El grau de conversió del material s'ha demostrat molt rellevant en les propietats mecàniques i el factor diferencial entre una tecnologia i l'altra.

El valor de conversió màxima de la resina SPOT-HT és del 81 % sent el mateix tant per a la resina impresa per SLA-LCD com per SLA-DLP Capítol 5. Per contra, els valors de profunditat de curat són força menors per a la resina impresa per SLA-LCD, ja que aquest fet està determinat per la capacitat de penetració de la radiació produïda per a un equip i l'altre. Aplicant el model de fotopolimerització frontal descrit, s'ha determinat que amb els nous valors per a la profunditat de curat obtinguts, es requereix d'un temps de 9 s per capa per a arribar al mateix grau de conversió que el sistema SLA-DLP, sent aquets 9 s superiors als 4 s necessaris per al sistema SLA-DLP.

La resina SPOT-HT polimeritzada per el sistema SLA-LCD a 9 s per capa presenta anisotropia en totes les configuracions d'assaig mecànic: tracció, compressió i flexió. Per exemple el mòdul elàstic a flexió és de 490 MPa en X i de 750 MPa en Z. En canvi, al augmentar l'exposició a 27 s per capa, les

provetes impreses presenten propietats mecàniques gairebé isotròpiques. Per exemple, el mòdul elàstic a flexió és de 760 MPa en X i de 750 MPa en Z.

Per tant, el model FPP no és capaç de predir correctament el temps de conversió màxima, ja que majors temps d'exposició segueixen incrementant els valors de mòdul elàstic. El model FPP no és útil per a determinar el màxim en les propietats obtingudes per el sistema SLA-LCD. El model FPP funciona correctament en el sistema SLA-DLP però no en el sistema SLA-LCD.

L'increment en els mòduls elàstics a flexió en funció de la velocitat d'assaig determinen un comportament viscoelàstic important. Els mòduls obtinguts a major velocitat d'assaig són de 860 MPa en X i 1020 MPa en Z per a les provetes impreses amb un temps d'exposició de 9 s.

Les provetes impreses per SLA-LCD presenten majors mòduls d'emmagatzematge i pèrdues en la regió vítria i en la regió gomosa, així com majors valors de T_g , respecte les provetes impreses per SLA-DLP.

L'inici de la caiguda de propietats mecàniques (T_{loss}) és produeix a temperatures lleugerament inferiors en la proveta impresa a 3 s d'exposició per l'equip LCD que en la proveta impresa a 4 s per DLP. A mesura que augmenta el temps d'exposició en les provetes LCD, augmenta la temperatura d'inici de la caiguda de propietats. Tot i així, la resina per DLP i la resina per LCD a 3 s d'exposició presenten una T_g molt semblant, i a 9 s i 27 s d'exposició tenen una T_g més elevada i semblant entre elles. En canvi, l'arribada a l'estat gomós (T_{tan}) es produeix a temperatures molt més elevades per a les mostres impreses per LCD i augmenta amb el temps d'exposició.

L'ús del dispersant BYK P 105 i l'alúmina GRA_D millora l'estabilitat de les suspensions d'alúmina. El contingut en BYK P 105 òptim és un 2 % respecte del

contingut en sòlid per al rang d'alúmina del 2,5 al 10 % en pes. Les suspensions presenten una viscositat màxima de 210 mPa·s amb comportament newtonià.

En el rang entre un 2,5 i un 10 % de contingut en alúmina, les provetes impreses que presenten un major mòdul elàstic a flexió són les reforçades amb un 5 % d'alúmina, tant a 9 com a 27 s d'exposició per capa.

Les tintes impreses a 3 s d'exposició per capa no mostren cap tendència en quant a mòdul elàstic en funció de la composició i presenten mòduls més baixos que per a 9 s.

La tinta amb un 5 % de contingut d'alúmina GRA_D presenta el major mòdul elàstic a flexió amb un valor de 890 MPa per a un temps d'exposició per capa de 27 s, que incrementa lleugerament el valor de mòdul elàstic respecte la resina base. Tot i que els materials a 27 s d'exposició presenten mòduls més elevats, s'ha detectat que en aquests temps apareixen els primers indicadors de que el material està sofrint degradació associada a la sobreexposició de radiació. Per tant, aquest material presenta un òptim de propietats entre 9 i 27 s de temps d'exposició. El mòdul elàstic a 9 s d'exposició és de 720 MPa.

Les mesures per DSC de les tintes polimeritzades no són suficientment precises per a determinar diferències entre la T_g dels diferents materials obtinguts.

Els assajos per DMA corroboren que l'increment de propietats mecàniques en funció del temps d'exposició es deu a l'augment del grau de reticulació del material.

La incorporació de partícules ceràmiques no mostra canvis significatius en el valor del mòdul d'emmagatzematge per a les tintes formulades. En canvi,

mostra variació en la T_g característica per a cada material que, al estar en el rang de temperatures de treball habitual, genera diferències significatives en els valors obtinguts de mòdul per assajos mecànics.

A un mateix temps d'exposició, el valor de T_g és més elevat a mesura que augmenta el contingut d'alúmina. Aquest comportament es corrobora per als materials impresos a 3 i 9 s d'exposició per capa, però no segueix el mateix perfil per als materials a 27 s d'exposició per capa. Per a aquest temps d'exposició, la màxima reticulació ja s'ha aconseguit, obtenint un valor màxim de 36,66 °C de T_g per al material amb un 2,5 % en pes d'alúmina GRA_D i un 2 % de dispersant BYK P 105. En canvi, a mesura que augmenta el contingut en alúmina, la T_g a aquest temps disminueix a causa d'un impediment físic per a seguir entrecreuant les cadenes de polímer.

En conclusió, per a la resina i les tintes obtingudes per SLA-LCD, els mòduls elàstics són superiors als obtinguts per SLA-DLP. La baixa T_g de les provetes impreses per SLA-DLP fa que l'increment del mòdul en regió gomosa per l'addició de partícules es pugui caracteritzar mitjançant assajos mecànics estàtics. En canvi, per als materials obtinguts per SLA-LCD, al presentar una T_g major, en temperatures d'assaig, petites diferències en el valor de conversió o en la realització de l'assaig dificulten la determinació de la millora de les propietats al trobar-se en una regió de transició i no d'equilibri.

CAPÍTOL 7

RESINES HÍBRIDES EPOXI- ACRÍLIQUES IMPRESES PER SLA-LCD

L'augment en propietats mecàniques mitjançant l'addició de partícules és destacable, però al tenir les peces finals una temperatura de transició vítria propera a temperatura ambient, el seu comportament mecànic és molt variable. Per tal d'augmentar la temperatura de treball del polímer i que treballi en estat vitri, s'utilitzarà una mescla de polímer fotosensible acrílic amb una segona part epòxid-anhidre. Aquesta segona part incrementa la temperatura de transició vítria mitjançant un post-curat tèrmic, que incrementa la temperatura de treball i les propietats mecàniques a temperatura ambient.

7.1 Resines híbrides

Per tal d'evitar els problemes de falta d'un curat complet i baixes propietats mecàniques de les resines acríliques, nombrosos sistemes híbrids s'estan desenvolupant com a solució [63]. Aquestes resines híbrides complementen la resina acrílica fotosensible, amb un segon tipus de resina més rígida, usualment basada amb epòxids. En algunes d'aquestes resines, la polimerització per radical lliure de la resina acrílica es dona al mateix temps que un curat catiònic de la resina epoxídica [64–69], mentre que en altres, es requereix d'un procés seqüencial en el que un cop fotopolimeritzat el component acrílic, es realitza un processat tèrmic per a polimeritzar la part epoxídica restant [70–73]. El principal resultat és un increment de la T_g del material que aconsegueix millorar les propietats mecàniques a temperatura ambient.

Basant-se amb els estudis previs del Laboratori de Termodinàmica de la ETSEIB (UPC) [73–76] i en col·laboració amb els propis investigadors del grup de recerca POLTEPO, Polímers Termoestables Epoxídics, s'han seleccionat dues formulacions de resina híbrida en les que es basen les formulacions de les tintes per a obtenir resines híbrides reforçades amb alumina. Una de les formulacions de les resines híbrides és troba descrita en [74] i rep el nom de E60DGMA40.

La resina E60DGMA40 està formada per resina acrílica SPOT-E (Spot-A Materials, Barcelona) i una mescla de component epoxídic amb anhídrid. La

resina SPOT-E es tracta d'una resina acrílica flexible del mateix fabricant que la resina SPOT-HT i propietats similars. El component epòxid és un èter diglicidil de bisfenol-A (nom comercial EBL70, Po. int. Er. S.r.l., Asti, Itàlia), codificat com a DG. L'agent de curat d'anhídrid és l'anhídrid hexahidro-4-metilftàlic (Sigma-Aldrich, Madrid, Espanya), codificat com a HMPA. La barreja epoxi-anhídrid es denota simplement com DGMA. S'utilitza un iniciador nucleòfil, la 4-(dimetilamino)piridina (DMAP) (Sigma-Aldrich, Madrid, Espanya) per a catalitzar la copolimerització epoxi-anhídrid. El generador de radicals iniciat tèrmicament és una solució al 60% de d'1,1-di(tert-amil peroxi)-ciclohexà, amb el nom comercial LUPEROX 531M60 (abreujat com a LUP). En aquest treball s'anomenarà aquesta formulació com a E60.

La segona formulació és de nova preparació i es basa amb l'anterior però amb la substitució de la resina SPOT-E com a base per a la resina SPOT-HT. Aquesta formulació s'anomenarà HT60.

La composició final de cadascuna de les dues resines híbrides que s'utilitzaran es recull en la Taula 7-1.

Taula 7-1 Composició resines HT60 i E60.

Resina	Acrílica base	Epòxid DG	Anhídrid HMPA	Iniciador LUP ¹	Iniciador DMAP ²
HT60	60 % (SPOT-HT)	20,96 %	19,04 %	0,25 %	0,025 %
E60	60 % (SPOT-E)	20,96 %	19,04 %	0,25 %	0,025 %

¹ Percentatge respecte la quantitat de resina acrílica.

² Percentatge respecte la quantitat de resina epoxídica-anhídrid.

Per dur a terme la segona etapa de curat tèrmic, es recomana un procés de curat fins 200 °C [74].

7.2 Caracterització de les resines híbrides base: HT60 i E60

El primer que s'ha dut a terme per a caracteritzar el material és estudiar el seu comportament reològic. Les mesures s'han dut a terme amb el reòmetre Discovery HR 20. Per a cada resina s'ha realitzat una rampa de velocitats de cisallament incrementant de forma logarítmica des de 1 s^{-1} fins 1000 s^{-1} utilitzant una geometria de mesura plat-plat de 40 mm de diàmetre i una obertura entre plats de $500 \mu\text{m}$, amb la temperatura estabilitzada a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Els resultats es troben representants en la Figura 7-1.

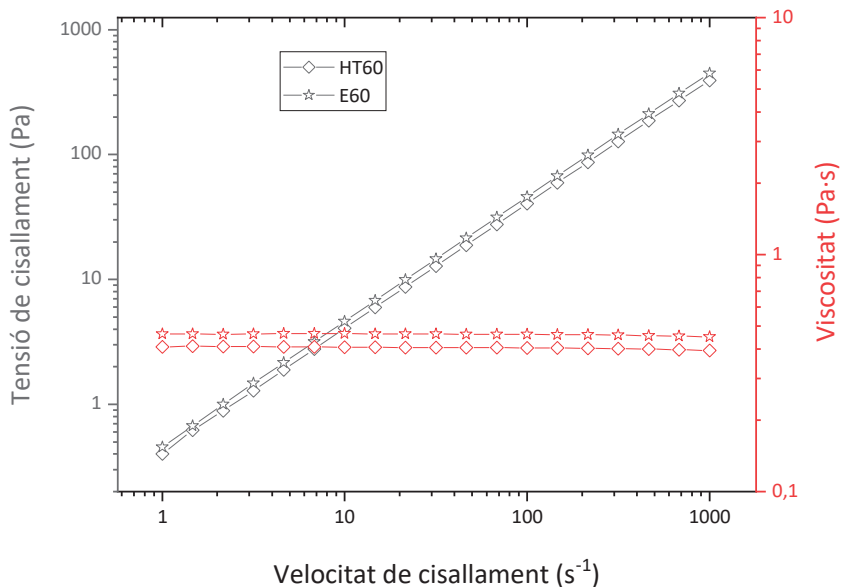


Figura 7-1 Corbes de flux i viscositat per a les resines HT60 i E60.

Tal i com es pot observar, les dues resines presenten un comportament completament newtonià. En quant a valors, presenten una viscositat més

elevada que la resina SPOT-HT, ja que les resines HT60 i E60 presenten una viscositat de 400 i 460 mPa·s respectivament, quant la resina SPOT-HT és de 140 mPa·s. L'increment de viscositat és esperable, ja que es tracta d'una mescla amb un component de naturalesa més viscosa i l'increment no és molt elevat, mantenint-se en el mateix ordre de magnitud, pel que no hi haurà d'haver problemes amb la impressió associats a la viscositat.

Un cop determinada la viscositat, s'ha determinat la seva estabilitat tèrmica mitjançant anàlisis per TGA a una velocitat d'escalfament de 10 °C/min en un flux d'aire sintètic de 50 ml/min des de temperatura ambient fins 800 °C en l'equip SDT Q600. S'han analitzat les resines HT60 i E60, així com els seus components per separat com les resines SPOT-HT, SPOT-E i l'HMPA. Les corbes de pèrdua de massa resultants es presenten en la Figura 7-2.

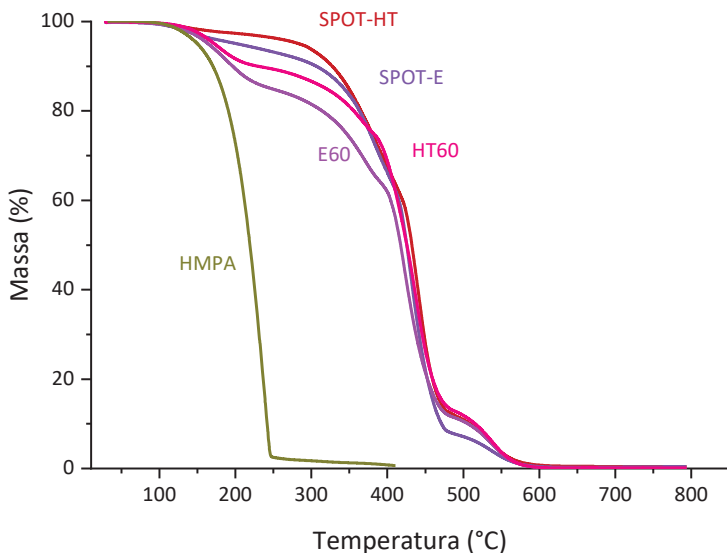


Figura 7-2 Corbes de pèrdua de massa per a l'anàlisi TGA per als 4 tipus de resina, SPOT-HT, SPOT-E, HT60 i E60, i el component anhidrid per separat, HMPA.

En els anàlisis destaca, en especial per al HMPA, la poca estabilitat tèrmica a la temperatura recomanada per a realitzar el tractament tèrmic, 200 °C. Si s'observa la zona centrant fins un màxim de 250 °C, Figura 7-3, es veu clarament com 200 °C és una temperatura de treball massa elevada per al HMPA, ja que la cinètica de descomposició d'aquest és molt elevada a aquesta temperatura. Aquesta caiguda també s'observa en els material que contenen aquest component en la seva formulació, HT60 i E60, presentant una pèrdua de massa d'aproximadament un 10 % del total per la pèrdua d'aquest component. A més a més, la resina SPOT-E també presenta una pèrdua de massa pròpia d'aproximadament un 5 % en l'anàlisi per TGA, que s'acumula a la pèrdua de massa de la part del HMPA de la resina E60. De forma que la resina E60 és capaç de perdre aproximadament un 15 % de la seva massa total amb un tractament tèrmic a 200 °C.

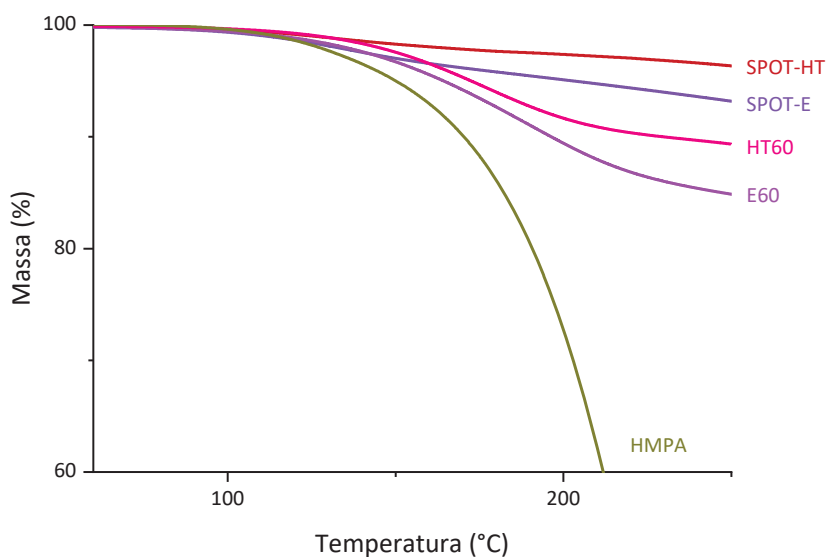


Figura 7-3 Corbes de pèrdua de massa per a l'anàlisi TGA fins 250 °C per als 4 tipus de resina, SPOT-HT, SPOT-E, HT60 i E60, i el component anhidrid, HMPA.

Per tal de plantejar un nou processat tèrmic i garantir les millors propietats sense degradar el material, s'han dut a terme anàlisis per DSC. Els assajos de DSC s'han realitzat amb l'equip DSC 3+ STAR^e System i consisteixen en una rampa d'escalfament des de -40 fins 300 °C a una velocitat de 10 °C/min i un flux de nitrogen de 50 ml/min, on el material es troba en un gresol d'alumini de 40 µl. S'ha preparat una mostra per a cada resina, SPOT-HT, HT60, SPOT-E i E60, així com dues mostres extra per a les resines HT60 i E60 a les que se'ls hi ha realitzat dos tractaments tèrmics diferents. Totes elles s'han preparat introduint la mostra líquida en el gresol de mesura, i fotopolimeritzant el material en el seu interior mitjançant un equip de postcurat UV. Les mostres extra s'han ficat en una estufa a 120 °C durant 12 hores un cop curades per UV i, només per a una de les dues de cada material, dos hores extra a 150 °C. L'objectiu és determinar si tractaments tèrmics a menors temperatures són capaços d'aconseguir conversions completes de la part epoxídica sense generar pèrdues de massa del component anhídrid.

L'ús del DCS permet controlar els passos de polimerització tèrmica que s'han implementat. Les corbes resultants per a totes les mostres es presenten en la Figura 7-4. Les resines formulades presenten un primer calor de reacció corresponent al curat de la part acrílica del polímer per a després, a més temperatura, presentar un segon pic de reacció que correspon al curat tèrmic restant. Els dos pics s'observen fàcilment en l'escombrat en temperatura per DSC realitzat a mostres únicament curades per radiació UV.

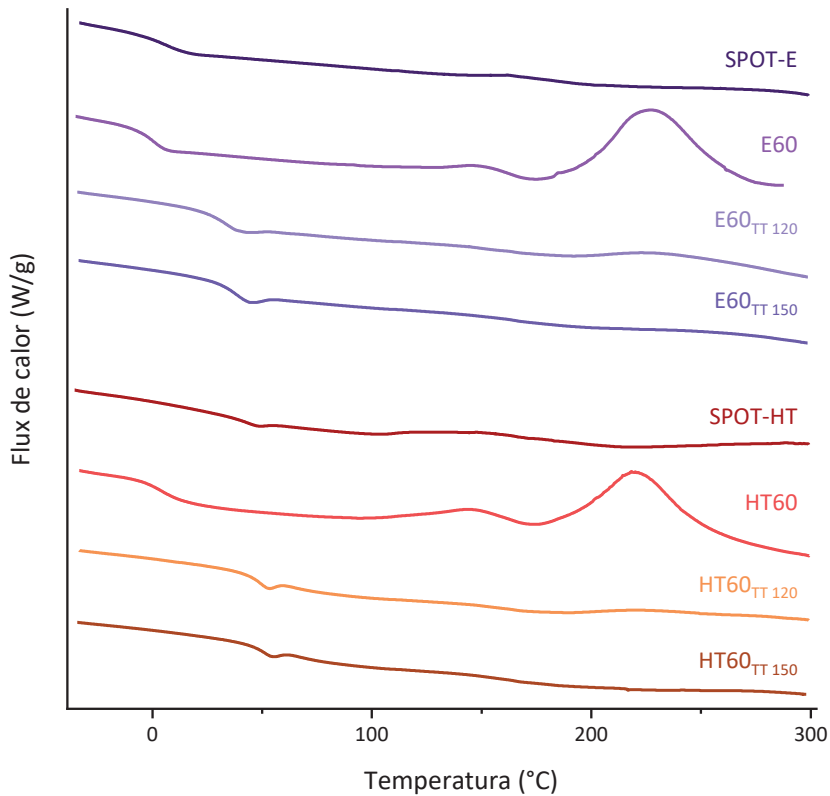


Figura 7-4 Corbes de flux de calor normalitzades vs temperatura per als diferents materials polimèrics acrílics de base i les seves mesclades HT60 i E60, curats 5 min amb radiació UV i amb curats tèrmics de la part epoxídica a 120 °C durant 12 h i 150 °C 2 hores més.

Com era d'esperar, les resines SPOT-HT i SPOT-E no presenten cap dels pics de reacció, ja que les seves formulacions no incorporen cap iniciador tèrmic. En canvi, les formulacions E60 i HT60 presenten un comportament similar amb un primer pic poc intens que presenta un màxim a 150 °C i un segon molt més notable en un màxim sobre 225 °C. Aquestes temperatures coincideixen amb les recomanades per a realitzar el tractament tèrmic, donat que en aquest

punt les velocitats de reacció són elevades, facilitant el procés. Per contra, coneixent que es dur a terme una degradació del material a aquestes temperatures, s'estudia la possibilitat de realitzar tractaments tèrmics a menor temperatura durant més temps. El primer realitzat per a les dos resines és un tractament tèrmic a 120 °C en estufa durant 12 hores de duració. La corba de la mostra de DSC resultant mostra com la presència dels dos pics desapareix i, al mateix temps, augmenta de forma significativa la temperatura de transició vítria del material. Tot i que la conversió és casi completa, s'intueix encara la forma del segon pic de reacció. El següent tractament tèrmic presenta el mateix procediment però amb l'addició d'una segona etapa a 150 °C durant 2 hores. La corba resultant és pràcticament igual que en l'anterior però ja no s'hi pot intuir el segon pic, indicant una conversió completa del material. Tot i això, no s'aprecien diferències destacables en el valor de la T_g del material.

Així doncs, es determina que per tal d'aconseguir el màxim valor de T_g i mòduls elàstics superiors, és suficient un tractament tèrmic a 120 °C, evitant augmentar fins 200 °C, per a evitar una excessiva pèrdua de massa i degradació del material.

Per determinar el mòdul de partida abans de formular la resina híbrida reforçada amb alumina, s'han imprès almenys 5 provetes de flexió per a cadascuna de les resines E60 i HT60, un cop sotmeses a tractament tèrmic de postcurat. El tractament tèrmic plantejat consisteix en 24 hores en una estufa a 120 °C. Els assajos de flexió s'han realitzat sota la norma ASTM D790 de flexió a 3 punts amb provetes prismàtiques de 125 x 12,7 x 3,20 mm, Figura 6-6, a una velocitat de 2 mm/min i una distància entre suports de 52,6 mm.

Les provetes s'han fabricat amb l'equip SLA-LCD per a comparar amb els resultats del capítol anterior. L'altura de capa és la mateixa que amb anterioritat, 75 μm , i el temps de temps d'exposició s'han seleccionat 9 s. El temps d'exposició no és un paràmetre crític per a les propietats mecàniques finals, ja que el processat tèrmic posterior acabarà la conversió del material, tant de la part epoxídica com l'acrílica. S'ha seleccionat 9 s per a assegurar que les provetes s'imprimeixen bé, i seguir amb el mateix temps que el calculat en el capítol anterior.

Les provetes fabricades amb la resina HT60 presenten esquerdes en la superfície exterior un cop es realitza el tractament tèrmic, Figura 7-5. Aquest efecte està causat per diferències en la contracció del material i l'augment de la seva rigidesa, que provoca aquests defectes. S'han intentat determinar altres mètodes d'escalfament, amb escalfaments més suaus o cobrint el material, però un cop arriba a la temperatura de reacció, les provetes sempre adquireixen aquest aspecte. Aquestes provetes s'han assajat amb aquesta condició.



Figura 7-5 Imatge de l'aspecte de les provetes de resina HT60 un cop fet el tractament tèrmic.

Per contra, les provetes fabricades amb E60 no presenten aquest problema, encara que si presenten cert canvi en el color cap a tonalitats grogenques que també s'observa en les provetes HT60.

Els resultats dels assajos a flexió es mostren en la Figura 7-6.

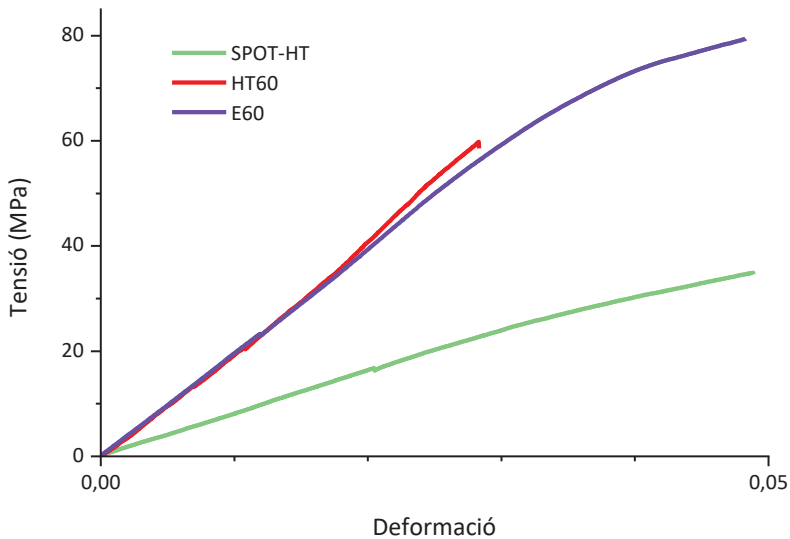


Figura 7-6 Corbes tensió-deformació per a les resines SPOT-HT (27 s de temps de curat per capa), HT60 i E60.

El primers assajos mecànics a flexió demostren el gran increment en el mòdul elàstic de les resines híbrides respecte la resina base original, SPOT-HT. Per contra, la resina HT60 presenta una tensió de ruptura molt baixa, causada principalment per els defectes produïts durant el processat tèrmic. Els mòduls elàstics per a cada material s'extrauen a través del pendent de la corba entre una deformació unitària de 0,0005 i 0,0025. Els valors resultants es recullen en la Taula 7-2.

Taula 7-2 Valors de mòdul elàstic a flexió per a les resines híbrides E60 i HT60.

Mostra	Mòdul (MPa)
HT60	2000 ± 200
E60	2000 ± 100

Les dues formulacions presenten el mateix mòdul elàstic a flexió a temperatura ambient. La resina HT60 presenta un desviació estàndard força elevada, d'un 10 %, però es degut al mal estat de les provetes a assajar. La resina E60 presenta una desviació del 5 % que és acceptable i es troba dins els límits de la normativa.

7.3 Formulació de les suspensions amb resines híbrides

Un cop caracteritzat el material base es formulen les suspensions d'alúmina per tal d'obtenir un material compost reforçat. Es prepararan quatre suspensions per a cadascuna de les resines híbrides al 2,5, 5, 7,5 i 10 % en pes d'alúmina GRA_D, de la mateixa manera que per a la resina SPOT-HT en el capítol anterior. La composició del material inclourà també un 2 % de dispersant P105 respecte el sòlid i un 0,5 % d'antiespumant BYK A 515 respecte el total de la fórmula, Taula 7-3.

Taula 7-3 Composició de les suspensions preparades a partir de les resines HT60 i E60.

	Codi	Resina	Alúmina GRA_D	Dispersant P105	Antiespumant A 515
HT60	HT60_2.5	97,5 %	2,5 %	2 %	0,5 %
	HT60_5	95,0 %	5,0 %	2 %	0,5 %
	HT60_7.5	92,5 %	7,5 %	2 %	0,5 %
	HT60_10	90,0 %	10,0 %	2 %	0,5 %
E60	E60_2.5	97,5 %	2,5 %	2 %	0,5 %
	E60_5	95,0 %	5,0 %	2 %	0,5 %
	E60_7.5	92,5 %	7,5 %	2 %	0,5 %
	E60_10	90,0 %	10,0 %	2 %	0,5 %

Les suspensions es prepararan seguint el protocol establert amb un temps de mescla no inferior a 48 hores.

Un cop preparades les suspensions es caracteritzen reològicament. La caracterització s'ha fet mitjançant el mateix procediment de mesura i equip que per a les resines HT60 i E60.

El resultat per a les suspensions preparades amb la resina HT60 es pot observar a la Figura 7-7. Les suspensions presenten un comportament newtonià igual que la resina híbrida base, però amb un augment en la viscositat. La resina híbrida base presentava una viscositat de 400 mPa·s i les suspensions es troben entre 450 i 750 mPa·s. Existeix una tendència en augmentar la viscositat a mesura que augmenta el contingut en sòlid. La

suspensió al 5 % en pes d'alúmina presenta una desviació del comportament , i faltarien més estudis per a determinar el motiu exacte.

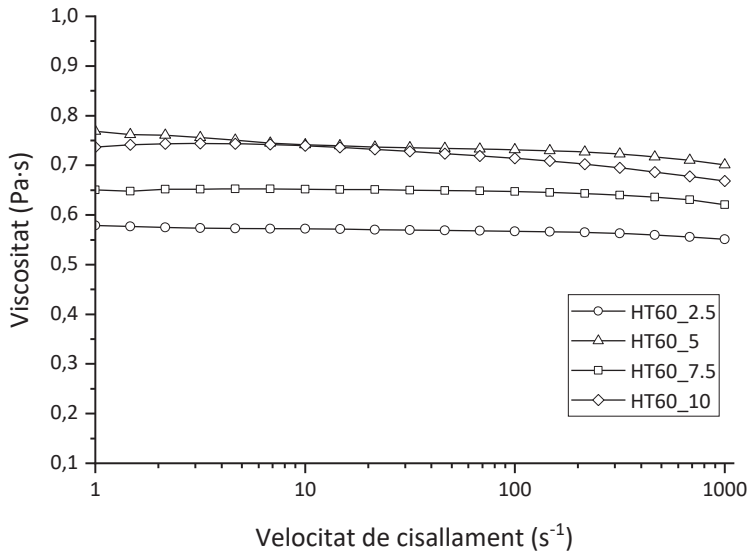


Figura 7-7 Corbes de viscositat per a les suspensions preparades amb la resina HT60.

La Figura 7-8 mostra els resultats per a les suspensions formulades amb la resina E60. Al contrari que amb les mesures anteriors amb la resina híbrida HT60, aquestes formulacions presenten un lleuger comportament pseudoplàstic, ja que la seva viscositat és dependent de la velocitat de cisallament i disminueix a mesura que aquesta augmenta. Tot i així, a altes velocitats de cisallament tendeix a un plà newtonià. Igual que amb les suspensions anteriors, hi ha una relació entre l'augment de la viscositat i l'augment de la càrrega ceràmica, però, en aquest cas, hi ha una formulació que es desvia del comportament, la que conté un 2,5 % d'alúmina. La viscositat augmenta fins 500-650 mPa·s en la zona de regim newtonià per a les

suspensions estudiades, respecte la resina híbrida base E60 que és de 440 mPa·s.

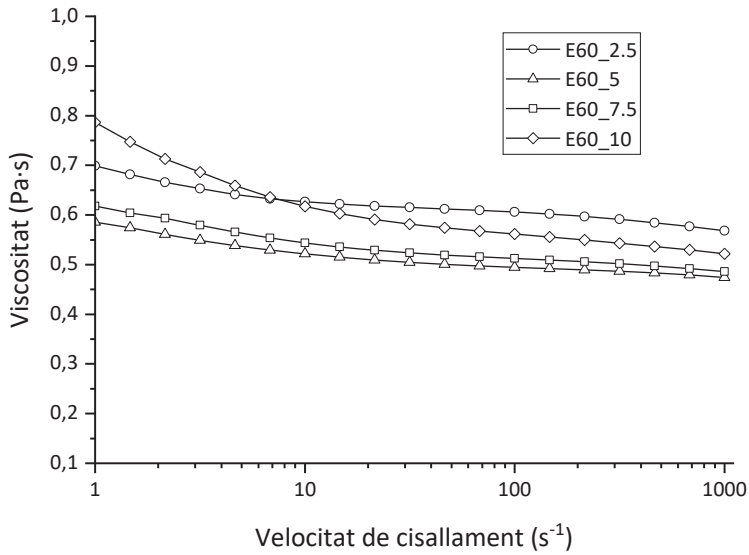


Figura 7-8 Corbes de viscositat per a les suspensions preparades amb la resina E60.

Un cop assegurat que la viscositat no serà un inconvenient en la fabricació de les provetes, s'ha assegurat que les suspensions són suficientment estables. L'estabilitat s'ha mesurat a través de l'obtenció de les corbes de sedimentació mitjançant l'aparell Turbiscan. Per a aquestes formulacions el dispersant no s'ha optimitzat i s'ha determinat que la quantitat de dispersant trobada amb anterioritat serà suficient, ja que aquest depèn de l'àrea de les partícules que conformen la suspensió. En tot cas, al tractar-se d'un medi modificat, el comportament pot ser diferent. Els resultats es poden visualitzar en la Figura 7-9.

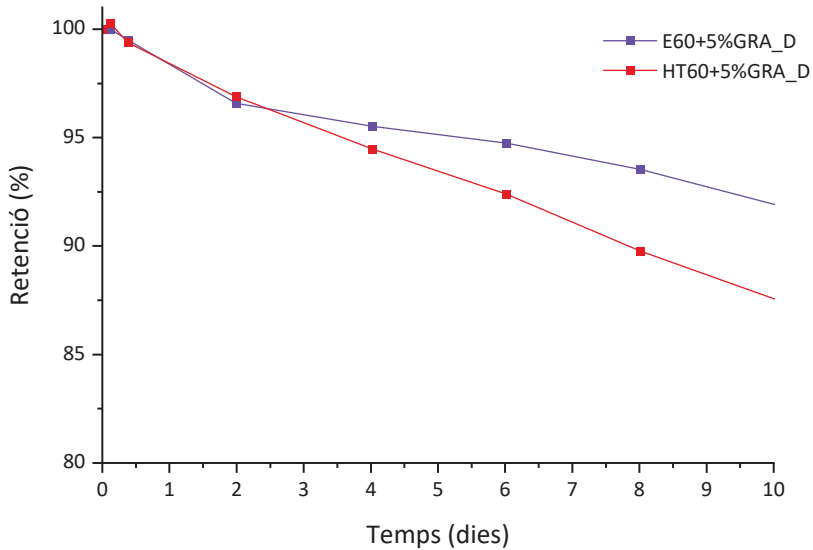


Figura 7-9 Velocitat de sedimentació per a dues suspensions al 5 % en pes d'alúmina GRA_D i un 2 % de dispersant P105 en base a la resina E60 i HT60.

Els resultats de velocitat de sedimentació indiquen un alt percentatge de retenció de la suspensió al llarg del temps. En tots dos casos presenta una retenció superior al 90% passada una setmana, el que es considera una molt alta estabilitat.

Donat que tant la viscositat com la estabilitat de les suspensions preparades són adequades per la seva processabilitat mitjançant l'equip SLA-LCD, la seva composició no s'ha optimitzat més enllà.

Les provetes finals del material compost resultant dependrà del tractament tèrmic al que se'l sotmeti, per tant, el temps d'exposició per a la impressió és irrellevant en aquest cas, només ha de ser suficient per a poder construir les capes. Per a seguir amb el mateix procediment que amb anterioritat, totes les provetes s'han fabricat a 9 s d'exposició per capa.

7.4 Propietats mecàniques

Per determinar el mòdul de les resines híbrides reforçades impreses, s'han fabricat almenys 5 provetes de flexió per a cadascun dels materials, un cop sotmeses a tractament tèrmic de postcurat a 120 °C durant 24 hores. Els assajos de flexió s'han realitzat sota la norma ASTM D790 de flexió a 3 punts amb provetes prismàtiques de 125 x 12,7 x 3,20 mm, a una velocitat de 2 mm/min i una distància entre suports de 52,6 mm com sempre.

Les corbes tensió-deformació per a les suspensions basades en la resina HT60 es troben en la Figura 7-10.

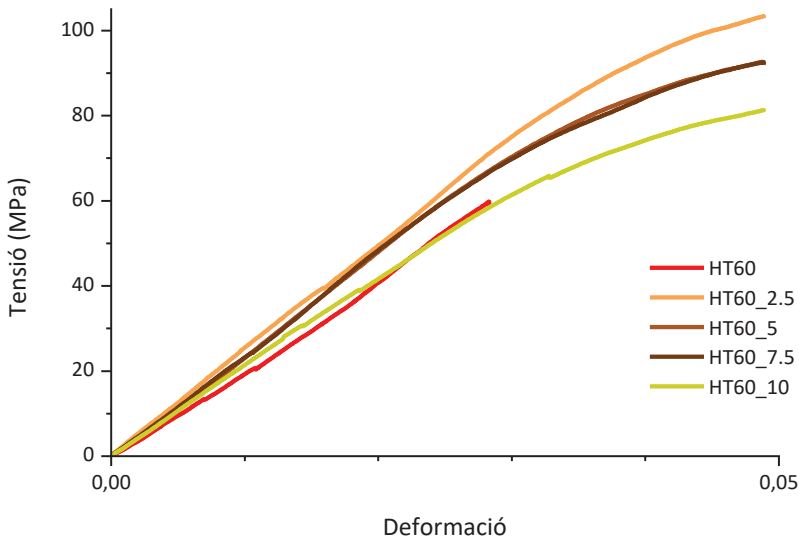


Figura 7-10 Corbes tensió-deformació per a la resina HT60 i els materials compostos basats amb la mateixa, tots curats tèrmicament a 120 °C.

Com es pot observar, els materials obtinguts a partir de les suspensions amb la resina HT60 presenten mòduls similars entre ells i respecte a la resina

híbrida base HT60. Existeix un lleuger increment del mòdul en els materials amb un 2,5, 5 i 7,5 % d'alúmina GRA_D, però sembla que al arribar al 10 % de contingut en sòlid, el valor disminueix.

El més destacable és l'increment en el límit elàstic i tensió màxima. A diferència del material base, els materials obtinguts no generen esquerdes en superfície un cop es sotmeten al tractament tèrmic, per tant, les partícules en milloren la processabilitat.

Els valors i la desviació estàndard per al mòdul de cadascun dels materials es troba en la Taula 7-4.

Taula 7-4 Valors de mòdul elàstic a flexió per a les resines HT60 i els materials compostos derivats.

Material	Mòdul elàstic a flexió (MPa)
HT60	2000 ± 200
HT60_2.5	2200 ± 400
HT60_5	2000 ± 120
HT60_7.5	2300 ± 150
HT60_10	1940 ± 140

El valors presenten una desviació força elevada per als mòduls obtinguts, fet que dificulta determinar si existeix un òptim en quant a composició, que incrementi les propietats mecàniques. La comparativa entre els mòduls i la variabilitat dels valors es pot observar millor en la Figura 7-11.

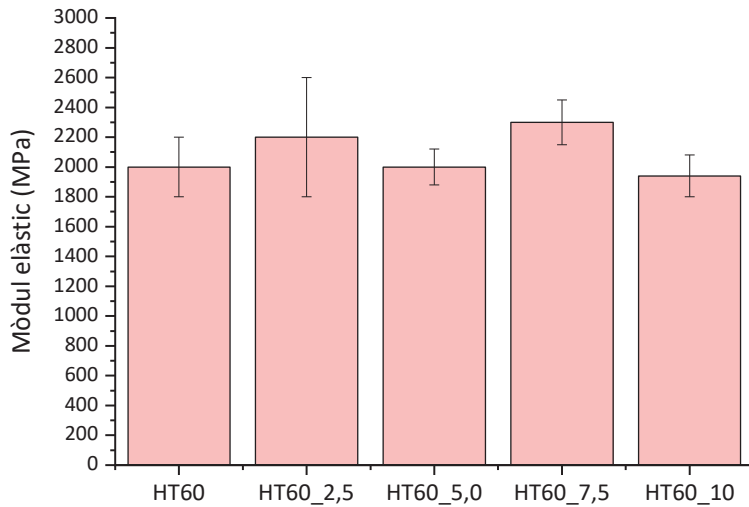


Figura 7-11 Evolució dels valors de mòdul elàstic a flexió per a la resina HT60 i els materials basats en ella, en funció del contingut en alumina de reforç. Tots els mòduls corresponen al material tractat tèrmicament a 120 °C.

La Figura 7-12 mostra els resultats per als materials basats en la resina E60.

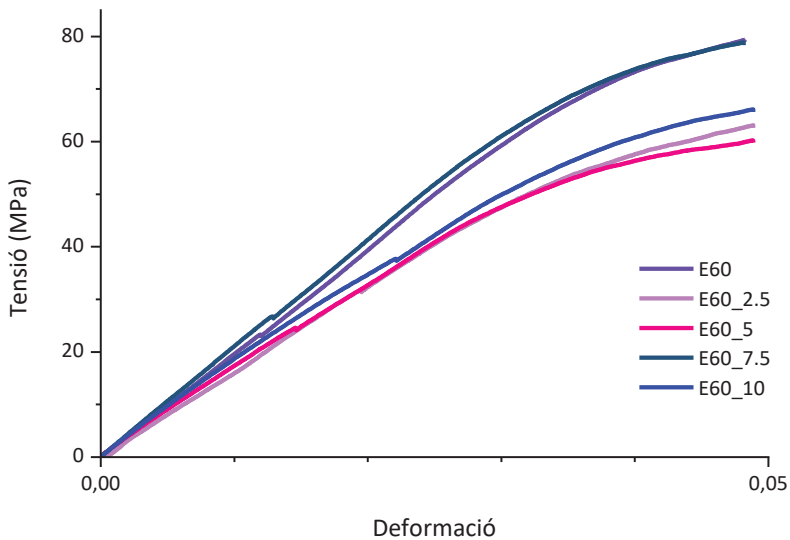


Figura 7-12 Corbes tensió-deformació per a la resina E60 i els materials compostos basats amb la mateixa, tots curats tèrmicament a 120 °C.

Els resultats per a la resina E60 s'agrupen en dos grups de corbes. Destaquen per sobre de la resta de materials, la pròpia resina E60 i el material amb un 7,5 % d'alúmina GRA_D. En canvi, per a la resta de materials el seu comportament mecànic empitjora, presentant mòduls elàstics inferiors. Els valors calculats per als mòdul elàstic a flexió es troben en la Taula 7-5.

Taula 7-5 Valors de mòdul elàstic a flexió per a les resines E60 i els materials compostos derivats.

Material	Mòdul elàstic a flexió (MPa)
E60	2000 ± 100
E60_2.5	1530 ± 80
E60_5	1900 ± 60
E60_7.5	2240 ± 90
E60_10	1900 ± 100

Els valors obtinguts indiquen que l'addició de partícules en aquest sistema no incrementa el mòdul elàstic del material, si no que el disminueix. Tot i així, destaca un màxim en el mòdul dels materials en el que prové de la suspensió al 7,5 % d'alúmina en pes, Figura 7-13. Que el material perdi propietats a l'afegir les partícules de reforç està ocasionat per l'addició de barreres en la polimerització i grau d'entrecruament del material curat tèrmicament. Tot i així, la quantitat òptima de partícules de reforç millora el mòdul elàstic, arribant a un compromís entre les partícules de reforç i el grau d'entrecruament del material, maximitzant el mòdul elàstic en el material amb un 7,5 % d'alúmina.

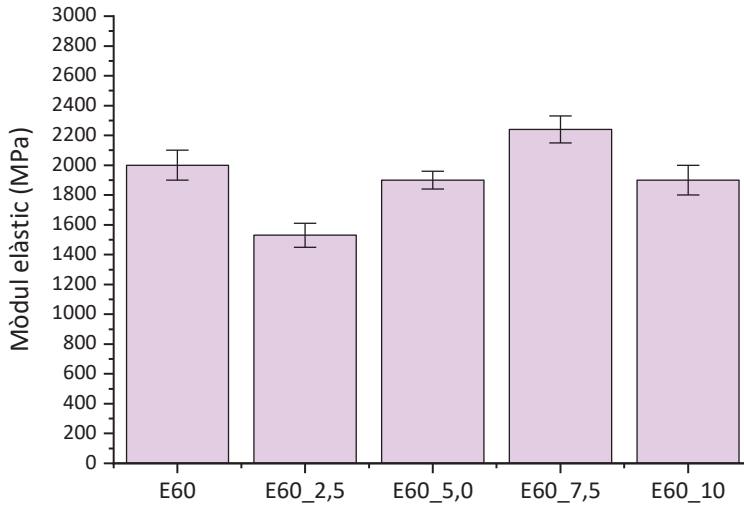


Figura 7-13 Evolució dels valors de mòdul elàstic a flexió per a la resina E60 i els materials basats en ella, en funció del contingut en alumina de reforç. Tots els mòduls corresponen al material tractat tèrmicament a 120 °C.

7.5 Propietats viscoelàstiques

De la mateixa manera que en la resina SPOT-HT i les seves suspensions, les resines híbrides i les seves suspensions amb alumina s'han estudiat per DMA. Els assajos s'han realitzat en provetes prismàtiques de 2x10x36 mm des de -40 °C fins 130 °C a 3 °C/min amb la disposició de flexió a tres punts a una freqüència de 1 Hz i deformació del 0,01 % constants durant tot l'assaig, amb l'equip DMA Q800. En aquest cas, s'ha estudiat el comportament de les resines híbrides respecte la resina SPOT-HT, i els canvis que sofreixen les resines híbrides en funció de la temperatura de tractament tèrmic. Addicionalment, s'ha determinat el comportament dels materials compostos obtinguts a partir de les resines híbrides.

Els primers resultats es corresponen als materials assajats tal com surten del procés de fabricació, és a dir, sense cap tractament tèrmic posterior, Figura 7-14. En aquest cas, la temperatura de transició de la SPOT-HT és molt superior a la de les resines HT60 i E60. És un resultat esperat ja que les resines HT60 i E60 encara contenen una gran part de resina sense polimeritzar, almenys un 40 %.

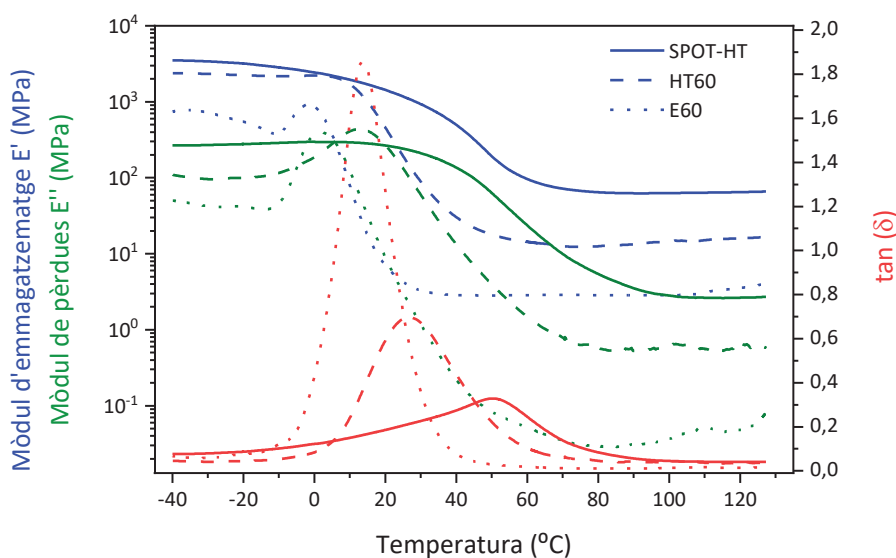


Figura 7-14 Corbes de DMA per a la resina SPOT-HT, HT60 i E60 només impreses.

Si s'observa els valor del mòdul d'emmagatzematge, es comença a evidenciar com la dependència de la temperatura del material híbrid és menor que el de la resina acrílica. Aquest fet es pot observar a una temperatura de transició més marcada en la HT60, i en la zona per sota la temperatura de transició on el mòdul quasi no canvia amb la temperatura, a diferència de la resina SPOT-HT. Per contra, la resina E60 mostra un error de mesura en la primera zona. Un augment en el mòdul d'emmagatzematge al augmentar la

temperatura és virtualment impossible, a menys que cristal·litzi o reticuli, fet que reafirma que els valors d'aquesta primera zona no són correctes. Tot i així, la temperatura de transició és correcta i no li afecta a la mesura d'aquesta.

Si s'observa el mòdul d'emmagatzematge es veu com en les resines híbrides el màxim és més gran i estret. Aquest fet és coherent donada la gran quantitat de component que encara es troba en un estat viscos no reticulat. Aquesta diferència és encara més notable en la resina E60 on el valor del mòdul de pèrdues arriba a superar el del mòdul d'emmagatzematge. En aquest cas indica que aquest material es troba molt menys reticulat, ja que presenta certa mobilitat. El mòdul elàstic en la zona de comportament gomós és indicatiu del mateix, existeix un grau de reticulació major en la resina SPOT-HT, després en la HT60 i el menor grau de reticulació és per a la E60.

Aquest fet destaca també en els valors de $\tan \delta$ on són més elevats en les resines híbrides, i en el cas de la resina E60 sobrepassa el valor de 1, indicant que en aquesta transició predomina el comportament viscos.

Tot i que és interessant l'estudi de les resines en aquest estat, aquestes no estan pensades per a ser utilitzades en aquestes condicions. El següent pas és caracteritzar les resines HT60 i E60 un cop realitzat el tractament tèrmic a 120 °C durant 24 hores. En aquest punt les provetes haurien d'estar completament curades tèrmicament segons els resultats previs. Els resultats es poden observar en la Figura 7-15. L'increment de la temperatura de transició per a tots dos materials és molt notable, superant la de la resina SPOT-HT.

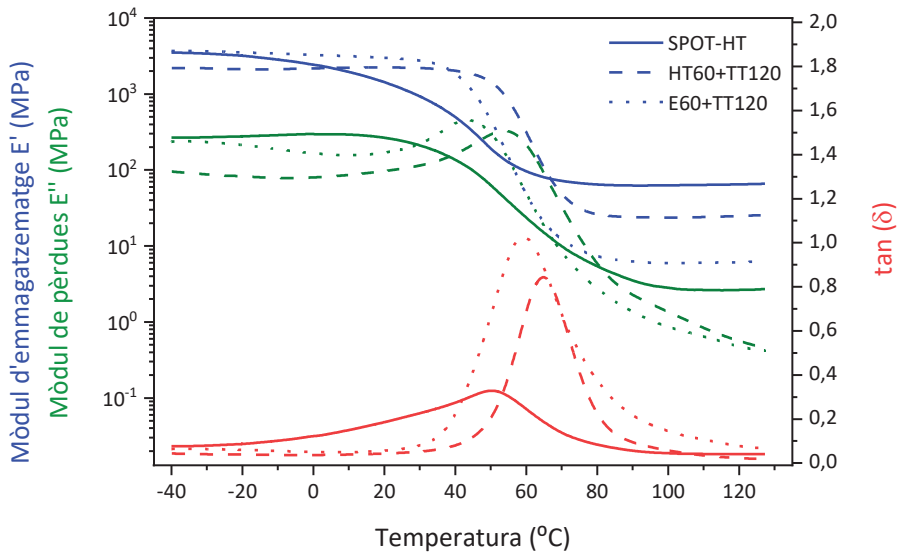


Figura 7-15 Corbes de DMA per a la resina SPOT-HT, HT60 i E60 impreses i amb tractament tèrmic fins 120 °C per a les resines híbrides.

Tal i com s'apreciava en els resultats anteriors, si s'observa en aquest cas els valors del mòdul d'emmagatzematge, es pot comprovar com la dependència del mòdul elàstic del material respecte la temperatura és molt menor per a les resines híbrides. A més a més, el rang de temperatures de transició és molt més petit i limitat, fet que fa que el mòdul sigui més constant. Tot i així, un cop assolida la temperatura de transició, el mòdul en la zona gomosa és molt menor per als materials híbrids. Aquest fet indica un grau de reticulació menor per a aquestes resines que per a la pròpia resina base. Així doncs, l'increment en la temperatura de transició no estarà associat a un major nombre d'enllaços entre les diferents cadenes, sinó a la pròpia rigidesa de les cadenes de la part epoxídica. Tot i així, la presència d'una sola temperatura de transició indica una bona mescla entre els diferents components, sent aquests completament compatibles.

Per les resines híbrides, també en aquest cas el màxim en els mòdul viscosos està més definit sent més estret i gran que per a la SPOT-HT. Destaca, també en aquest cas, que el mòdul de pèrdues supera en la temperatura de transició al mòdul d'emmagatzematge, i conseqüentment $\tan \delta$ sigui superior a 1 per a les resines E60. Anteriorment, s'havia reportat les propietats autoregeneratives del material, per a enganxar dues peces diferents i formar un únic objecte [74]. S'associava a aquesta propietat, el fet de que quedés polímer per reaccionar i que el postcurat tèrmic actuï generant enllaços químics entre les dues part. Podria donar-se el cas, que el fenomen observat d'autoadhesió de les parts es produeixi simplement per la fluència del material un en l'altre, donada la propietat viscosa que presenta amb la temperatura.

Per últim, s'estudiarà la diferència del comportament viscoelàstic de les dues resines híbrides en funció del tractament tèrmic rebut. A part de l'estudi del tractament tèrmic realitzat a 120 °C, es compara també amb unes provetes amb el mateix tractament tèrmic a 120 °C i 150 °C durant dues hores, i una hora més a 180 °C. L'objectiu és determinar si el canvi que s'ha realitzat en el tractament tèrmic vers el recomanat, afecta les propietats finals del material. Els primers resultats per a la resina HT60 s'observen en la Figura 7-16.

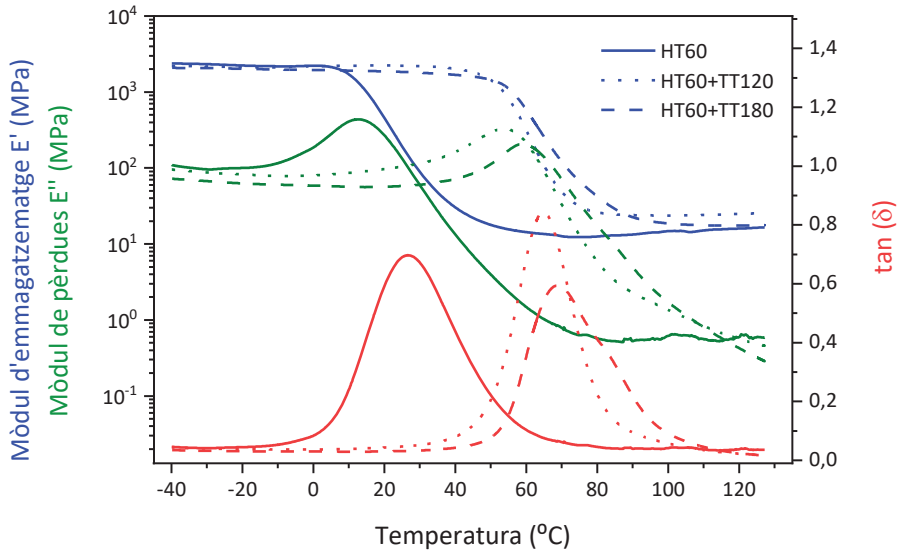


Figura 7-16 Corbes de DMA per a la resina HT60 impresa, amb tractament tèrmic fins 120 °C i fins 180 °C.

Per la resina HT60, s'observa una petita diferència en la temperatura de transició vítria del material en funció de la temperatura màxima assolida. La temperatura de transició vítria és lleugerament superior per a la mostra que ha assolit els 180 °C. Addicionalment, sembla que l'efecte més notable es veu en el valor de $\tan \delta$ on a més temperatura el valor decau notablement. Aquest decreixement del comportament viscos del material podria estar causat per l'evaporació o degradació de les parts més poc enllaçades de la cadena polimèrica. Amb tot, la diferència entre una i l'altra no és notable per sota la temperatura de transició, que al mateix temps és la temperatura de treball, per tant, el tractament tèrmic a 120 °C és l'adient per a fer el polimeritzat tèrmic sense degradar les resines.

Addicionalment, s'observa com el tractament a 120 °C incrementa el mòdul elàstic en la regió gomosa lleugerament. Aquest increment és normal quan

s'augmenta el grau de entrecreuament de la resina. Tot i així, aquesta millora es deteriora un cop el material arriba al tractament tèrmic a 180 °C. Aquest canvi indica una degradació de l'estructura del material a aquesta temperatura.

Per el que fa a la resina E60, es poden veure les corbes resultants de l'anàlisi per DMA a la Figura 7-17.

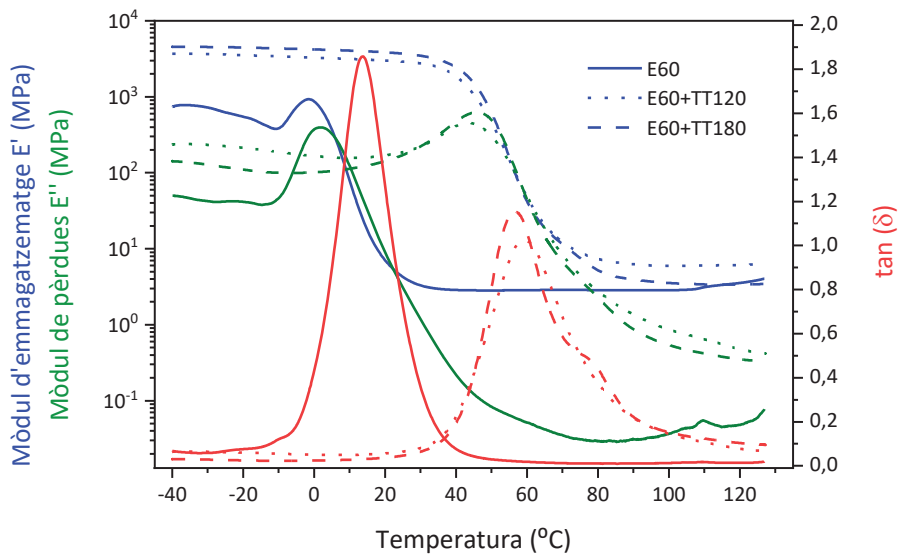


Figura 7-17 Corbes de DMA per a la resina E60 impresa, amb tractament tèrmic fins 120 °C i fins 180 °C.

Per la resina E60 no es mostra un canvi molt visible per el que fa a temperatura de transició. S'observa canvis en els valors del mòdul abans i després de la temperatura de transició. Igual que en la resina anterior, el tractament tèrmic a 120 °C incrementa el mòdul elàstic de la regió gomosa i, un cop s'augmenta la temperatura a 180 °C, aquesta millora es reverteix. Donat que es dona el mateix fenomen en les dues resines, i amb els resultats

previs de TGA, és força probable que es produeixi una degradació de la part del anhidre utilitzat en la formulació.

També és destacable la aparició d'un segon pic solapat amb el primer en termes de $\tan \delta$. La presència d'aquest tipus de doble pic sol ser indicador de l'existència d'una segona fase. Difícilment es tractarà d'una separació de les dos parts polimèriques, donat que es trobaven perfectament mesclades abans de realitzar el tractament tèrmic. És més plausible que es tracti d'una petita fase semicristal·lina en el material. Per tant, aparentment amb temperatura i temps, el material E60 és capaç d'ordenar-se i formar seccions semicristal·lines.

Tal com s'explica en capítols anteriors, el valor de la temperatura de transició vítria es pot determinar a través de diversos punts. En la Taula 7-6 es recullen els valors de temperatura de transició vítria per punt d'inflexió, per màxim en el mòdul de pèrdues i per màxim en $\tan \delta$.

Taula 7-6 Recull de temperatures de transició vítria per a cada material estudiat.

Material	T_g (°C)	T_{loss} (°C)	T_{tan} (°C)
SPOT-HT (9 s)	27,92	22,77	51,69
HT60 (impresa)	13,20	12,76	26,86
HT60 (TT 120 °C)	52,57	53,76	64,94
HT60 (TT 180 °C)	56,47	58,13	69,11
E60 (impresa)	4,47	1,82	13,79
E60 (TT 120 °C)	47,58	43,74	59,01
E60 (TT 180 °C)	45,83	44,16	56,68

Els valors de T_g per a les provetes de resina HT60, augmenten a mesura que s'augmenta la temperatura de tractament tèrmic. En canvi, per a la resina E60, els tractament tèrmics a 180 °C disminueixen el valor de T_g respecte els obtinguts amb un tractament tèrmic a 120 °C, indicant l'inici de la degradació de la resina per sobre de 120 °C.

Un cop estudiades les resines híbrides base, s'ha analitzat les provetes de resina híbrida reforçades amb partícules d'alúmina GRA_D. El comportament per a totes les composicions, 2,5, 5, 7,5 i 10% en pes d'alúmina, del material compost basat en la resina HT60 és molt similar, tal com és pot veure en la Figura 7-18.

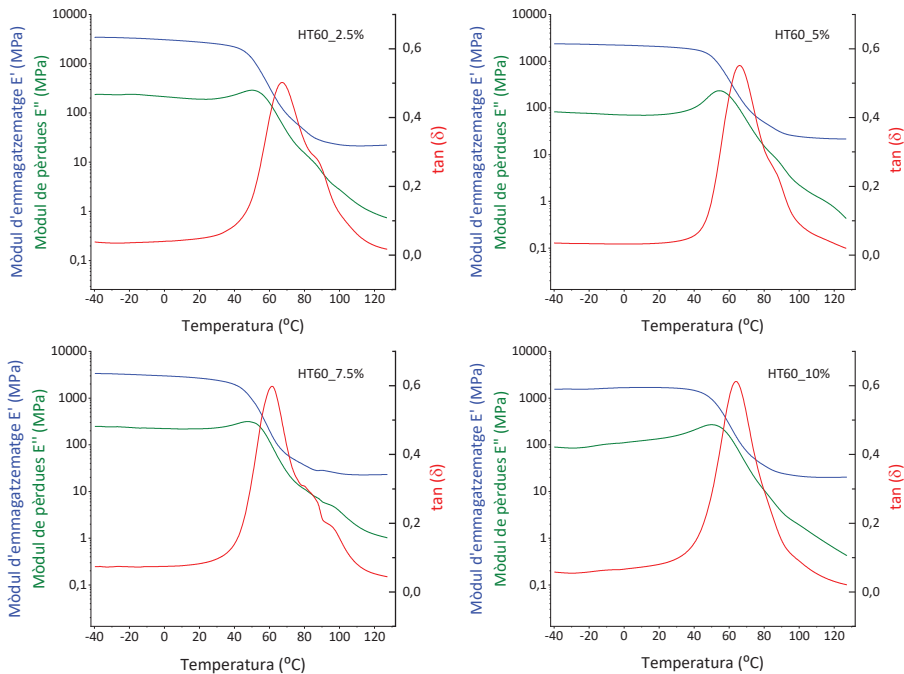


Figura 7-18 Corbes de DMA per als materials composts fabricats a partir de les suspensions en base la resina HT60 a un 2,5% (a dalt esquerra), 5% (a dalt dreta), 7,5% (a baix esquerra) i 10% (a baix dreta) en pes d'alúmina i amb un tractament tèrmic a 120 °C.

En tots els casos, la temperatura de transició és molt similar, igual que els valors del mòdul de pèrdues i $\tan \delta$. A destacar el fet que per a aquestes composicions, menys la del 10 % en contingut d'alúmina, presenten un segon pic. Sembla ser que les partícules d'alúmina afavoreixen que es presentin seccions de material amb certa ordenació. Els valors de la temperatura de transició per a cada material és poden trobar recollits en la Taula 7-7, definits per la T_g , T_{loss} i T_{tan} .

Taula 7-7 Recull de temperatures de transició vítria per a la resina HT60 i els materials compostos basats en la resina HT60.

Material	T_g	T_{loss}	T_{tan}
HT60	52,57	53,76	64,94
HT60_2.5	54,38	54,83	67,31
HT60_5	54,47	53,92	65,92
HT60_7.5	51,40	49,90	63,85
HT60_10	47,65	48,26	61,67

Els valors indiquen que a mesura que s'augmenta el contingut en sòlid, el valor aconseguit per la T_g disminueix. Aquest fet està lligat a que l'addició de partícules dificulta la correcta reticulació del material, impedit la formació de majors graus d'entrecruament i disminuint la T_g resultant.

Els material preparats a partir de la resina E60 i les suspensions corresponents, amb un 2,5, 5, 7,5 i 10% en pes d'alúmina, també presenten un comportament similar, Figura 7-19. No s'aprecia una gran diferència entre les corbes per a els diferents materials. Amb tot, totes presenten valors de $\tan \delta$ superiors a 1 en la temperatura de transició, indicant menys grau de

entrecreuament que la resina HT60. Es fa palès també que en aquest cas apareix una petita fase semicristal·lina en la resina E60, però no apareix en els materials compostos fabricats, al contrari que en la resina HT60. Igual que en els casos anterior, s'han determinat els valors per a les temperatures de transició vítria i es recullen en la Taula 7-8.

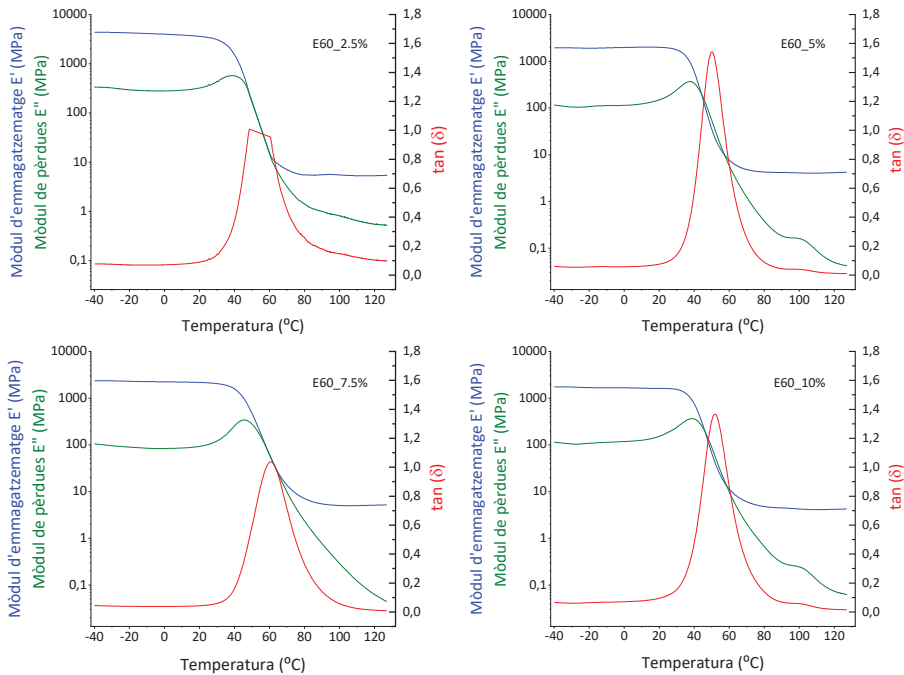


Figura 7-19 Corbes de DMA per als materials compostos fabricats a partir de les suspensions en base la resina E60 a un 2,5% (a dalt esquerra), 5% (a dalt dreta), 7,5% (a baix esquerra) i 10% (a baix dreta) en pes d'alúmina i amb un tractament tèrmic a 120 °C.

Taula 7-8 Recull de temperatures de transició vítria per a la resina E60 i els materials compostos basats en la resina E60

Material	T_g (°C)	T_{loss} (°C)	T_{tan} (°C)
E60	47,58	43,74	59,01
E60_2.5	39,04	39,45	-
E60_5	38,07	37,76	49,98
E60_7.5	45,19	45,48	60,80
E60_10	39,71	38,67	51,74

Els valors de T_g per a aquests materials indiquen una irregularitat destacable al material E60_7,5. Aquest presenta una T_g molt més elevada que la resta de materials, fins a 7 °C superior, mentre que la resta de materials compostos presenten temperatures de transició molt més similars. Aquest resultat corrobora el fet que aquesta resina E60 amb un 7,5% en pes d'alúmina és la que tenia un major mòdul elàstic a flexió amb la caracterització mecànica.

7.6 Conclusions

La resina SPOT-HT presenta més estabilitat tèrmica que la resina SPOT-E. Com a base per a la formulació de resines híbrides curades tèrmicament, la resina SPOT-HT serà millor donat que els seus components són més estables amb la temperatura, la resina SPOT-E presenta pèrdues de massa a

temperatures relativament baixes, dificultant un procés de postcurat sense degradació.

L'anhídrid utilitzat en la formulació de les resines híbrides també presenta pèrdua de massa a temperatures inferiors als 200 °C, limitant els tractaments tèrmics de postcurat a 120 °C.

El procés de postcurat tèrmic presenta dues etapes, una primera on la part acrílica acaba de polimeritzar, i una segona on polimeritza la part epoxídica. Els dos curats tèrmics es poden aconseguir a temperatures de 120 °C per a evitar l'excessiva degradació del material, augmentant el temps de processat a aquesta temperatura.

Les resines híbrides HT60 i E60 presenten viscositats superiors que les resines només acríliques, de 400 i 460 mPa·s, respectivament, sent adients per a la impressió amb SLA-LCD.

La impressió de les resines es pot dur a terme a qualsevol temps d'exposició per capa, donat que el tractament tèrmic posterior acaba el curat de la part acrílica i la part epoxídica, homogeneïtzant els materials.

Tant la resina HT60 com la resina E60 presenten el mateix mòdul elàstic a flexió de 2 GPa un cop tractades tèrmicament. El tractament tèrmic provoca esquerdes superficials en les provetes de la resina HT60.

Les esquerdes produïdes en la superfície del material HT60 durant el processat tèrmic fan que aquestes presentin una tensió màxima de ruptura molt inferior a la resta de materials assajats.

Les suspensions d'alúmina GRA_D amb les resines híbrides HT60 i E60, amb la mateixa formulació que per a la resina reforçada HT, presenten una bona

estabilitat, amb un percentatge de retenció superior al 90 % passada una setmana en repòs.

Els mòduls de flexió per a les provetes de resina híbrida HT60 reforçades amb alúmina GRA_D no mostren un màxim de propietats mecàniques clar en el rang estudiat entre un 2,5 i 10 % en pes d'alúmina. En canvi, per a la resina híbrida E60 reforçada amb alúmina s'assoleix un màxim de mòdul elàstic a flexió en la composició al 7,5 % en pes d'alúmina de 2,2 GPa.

Les provetes impreses amb les suspensions de resina HT60 i alúmina no presenten esquerdes superficials un cop sotmesos al tractament tèrmic, incrementant la seva tensió màxima de ruptura respecte de les que no tenen alúmina.

A les resines híbrides HT60 reforçades, la T_g disminueix al augmentar la càrrega ceràmica, ja que les partícules impedeixen la reticulació del material base. En el cas de les resines híbrides E60 reforçades s'ha observat un màxim en la T_g per a la concentració al 7,5 % de alúmina, aconseguint també el màxim mòdul elàstic a flexió a aquesta concentració.

Algunes de les mostres assajades per DMA com la resina E60 i la majoria dels materials compostos basats amb HT60, presenten senyals associades a l'aparició d'una fase semicristal·lina.

L'addició de partícules aporta una lleugera millora en el mòdul elàstic dels materials formulats. A més a més, s'aconsegueix evitar esquerdes durant el curat dels materials basats amb la resina HT60, millorant la seva resistència final.

CAPÍTOL 8

DESENVOLUPAMENT DE SUSPENSIONS CONCENTRADES D'ALÚMINA PER A SLA-DLP

L'alúmina és la ceràmica tècnica més emprada gracies a la seva disponibilitat, baix preu i excel·lents propietats [77]. No és d'estranyar que es desenvolupin materials basats en alúmina susceptibles de ser fabricats per estereolitografia. Tot i així, encara actualment el processat tèrmic posterior presenta problemes donada la dificultat d'eliminar una gran quantitat del polímer que actua com aglomerant. Aquestes dificultats propicien la formació d'esquerdes i la falta de densificació del material. En aquest capítol es desenvoluparan formulacions molt concentrades d'alúmina per a ser impreses per SLA, tenint en compte el cremat de la resina per a obtenir peces lliures de defectes a una velocitat de producció elevada.

8.1 Introducció

Per a la fabricació additiva de ceràmics basada en SLA és essencial l'obtenció de tintes o suspensions ceràmiques d'alt contingut en sòlid i baixa viscositat. Majors càrregues del material ceràmic faciliten la compactació i densificació del material final però, per contra, n'augmenta la viscositat final. Una viscositat baixa redueix la formació d'esquerdes i una estructura més homogènia [61]. Per tant, trobar el compromís entre una alta càrrega ceràmica i una viscositat suficientment baixa per a processar i imprimir la tinta és el factor clau en el desenvolupament de tintes ceràmiques.

En aquest capítol es desenvoluparà una suspensió ceràmica d'alúmina utilitzant com a lligand la resina SPOT-LV. Diferents estudis han desenvolupat suspensions d'alúmina al 45 % en volum que han aconseguit obtenir peces d'alúmina amb densitats del 96,5 % un cop sinteritzades [78,79]. Altres, han aconseguit l'obtenció de peces ceràmiques partint de concentracions inferiors normalment a un 40 % en volum [14]. Inclús s'ha estudiat l'obtenció de peces en verd a concentracions en pes del 25 al 60 % [80]. Altres estudis relacionen la composició de la tinta en quant a quantitat de sòlid i dispersant amb les propietats de la peça final [81,82]. Com a conclusió, s'ha arribat a l'acord que és necessari un mínim d'un 40 % en volum de material ceràmic per a una correcta obtenció de l'objecte desitjat. A partir d'aquí, a majors concentracions del component ceràmic, major serà la possibilitat d'obtenir densificacions elevades, assolint valors majors del 99,5 % de la densitat objectiu [61,83].

A pesar d'això, la capacitat d'obtenir suspensions amb elevada concentració d'alúmina, superior al 40 % en volum acostuma a resultar en suspensions amb una viscositat massa elevada per al processat per SLA, especialment si la pols és submicromètrica [84,85].

A més a més, no cal oblidar que l'eliminació del component orgànic per a aquestes tintes un cop impreses és el principal factor a l'hora d'evitar la formació de defectes [86]. Molts dels estudis centrats en l'obtenció de suspensions d'alt contingut en part ceràmica, no presenten l'optimització del procés d'eliminació de la resina aglomerant [61,79,83,87].

L'objectiu d'aquest capítol es formular tintes ceràmiques que compleixin amb els dos objectius, presentar una alta càrrega d'alúmina i un tractament tèrmic associat ràpid i lliure de defectes, especialment la part més crítica que és l'eliminació de la part orgànica.

8.2 Formulació de suspensions concentrades

La formulació de les suspensions concentrades d'alúmina s'ha realitzat a partir de la resina SPOT-LV i l'alúmina SCHAR. La resina s'ha seleccionat per la seva baixa viscositat que permetrà un major augment de la càrrega de sòlid, ja que una elevada concentració de sòlid augmenta la viscositat i aquesta ha de ser adequada per a poder ser impresa per SLA. L'alúmina SCHAR s'ha seleccionat per la seva major disponibilitat, donada la gran quantitat que se n'utilitzarà, i el fet de que es tracta d'una alúmina polidispersa que permet una

millor densificació. La polidisperivitat de les partícules d'alúmina millorarà la compacitat màxima del material formulat [45,47]. A més a més, una alúmina lleugerament més gran incrementarà menys la viscositat resultant, tot i disminuir la estabilitat de la suspensió resultant [40].

8.2.1 Selecció i optimització del dispersant

La primera fase de la formulació de les suspensions concentrades ha estat la selecció del dispersant. Per a portar-la a terme, s'han preparat diferents suspensions al 65 % en massa d'alúmina SCHAR (equivalent a un 40 % en volum) en la resina SPOT-LV i, amb concentracions des del 1 % fins el 4 % de dispersant respecte la massa d'alúmina. Aquestes suspensions s'han preparat mitjançant el procediment descrit al Capítol 4 durant almenys 48 hores i s'han formulat per a cadascun dels quatre dispersants: P105, 2013, W969 i W985.

Per tal de determinar quin dels dispersants funciona millor, s'han caracteritzat les corbes de viscositat de cadascuna de les formulacions. Les mesures s'han dut a terme amb el reòmetre Discovery HR 20. Per cada suspensió s'ha realitzat una rampa de velocitats de cisallament incrementant de forma logarítmica des de 1 s^{-1} fins 1000 s^{-1} utilitzant una geometria de mesura plat-plat de 40 mm de diàmetre i una obertura entre plats de $500 \mu\text{m}$, amb la temperatura estabilitzada a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Els resultats per a cada dispersant es troben recollits en la Figura 8-1.

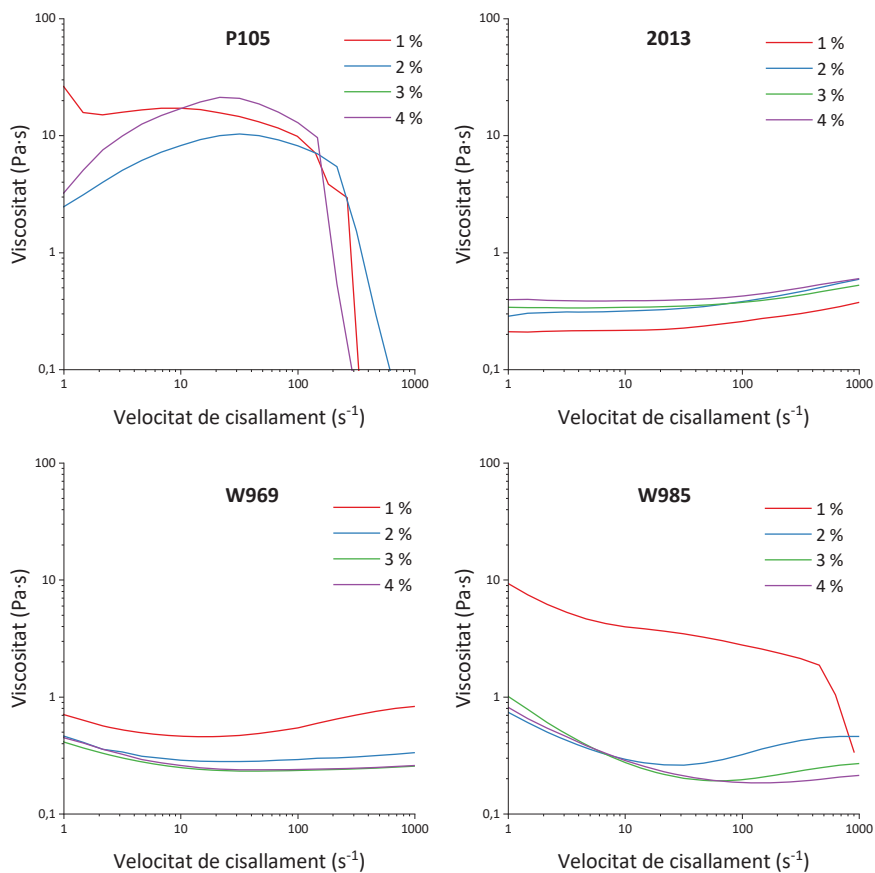


Figura 8-1 Corbes de viscositat per a les suspensions amb diferent contingut de dispersant P105, 2013, W969 i 985. Totes les suspensions contenen un 65 % en massa d'alúmina SCHAR.

En vista dels resultats, els dispersants 2013 i W969 són els que redueixen la viscositat de forma més notable i eviten l'efecte dilatant a altes velocitats de cisallament. Per tal de determinar quin dels dos es el més adient, s'han realitzat assajos dinàmics oscil·latoris en el mateix reòmetre i amb la mateixa geometria. Enlloc d'un assaig de flux s'ha realitzat un escombrat en freqüències des de 10 Hz fins 0,01 Hz en escala logarítmica a una deformació constant del 0,1 %. Els assajos s'han dut a terme de totes les concentracions

del 1 al 4% de dispersant, però es mostren només els dos casos més rellevants, corresponents a les formulacions amb un 1 % del dispersant 2013 i un 3 % del dispersant W969, Figura 8-2. Aquestes composicions són les que es corresponen al mínim de viscositat per a cada cas.

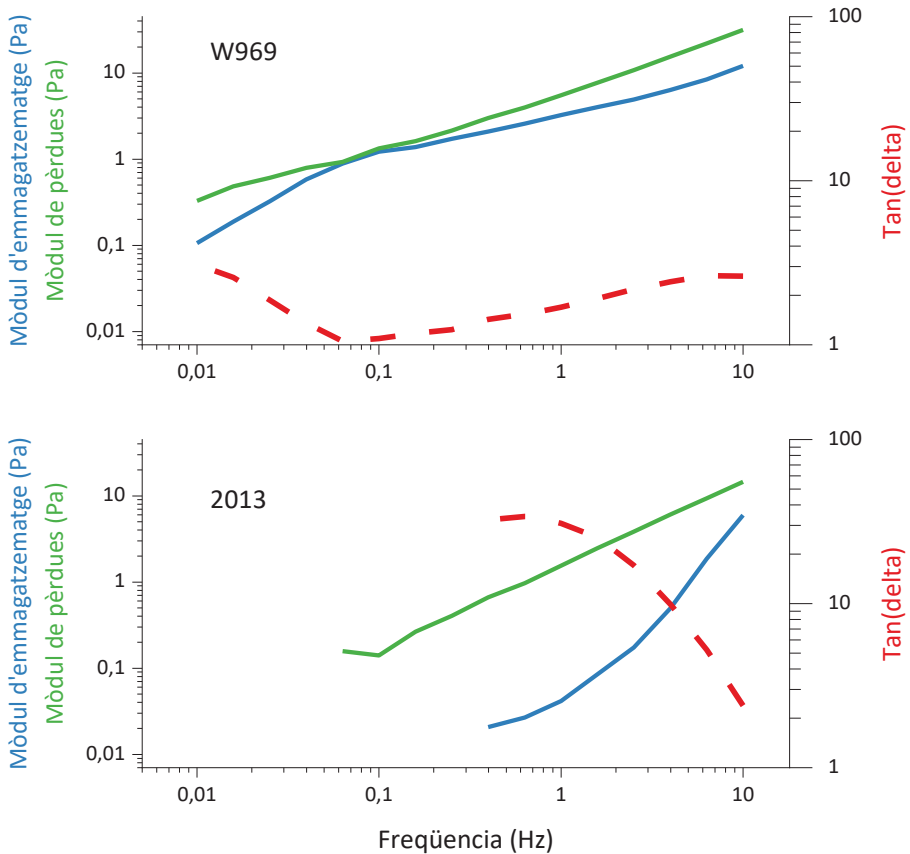


Figura 8-2 Variació del mòdul d'emmagatzematge i de pèrdues, així com de $\tan \delta$, per a una suspensió al 65% en pes d'alúmina SCHAR utilitzant el dispersant W969 al 3% i el dispersant 2013 al 1%.

Si s'observa els mòduls d'ambdues suspensions, el seu valor és molt baix i inferior a 1 Pa a baixes freqüències. Aquest factor indica que la suspensió no serà molt estable de partida per cap dels dos casos. Tot i així, com l'objectiu és

incrementar la càrrega ceràmica fins al màxim assolible, aquest valor incrementarà a mesura que s'incrementi el contingut en sòlid, pel que encara presenta marge de millora. En totes dues mesures, s'aprecia que el material es troba en la regió terminal a baixes freqüències. La diferència és que per a la suspensió amb 2013 en tot el rang de mesura es troba en regió terminal, mentre que en la dispersió amb W969 s'aprecia el final de la regió gomosa i el punt d'inflexió d'inici de la regió terminal.

Aquest fenomen també s'observa en els valors de $\tan \delta$. Per a la suspensió que conté dispersant 2013 el valor de $\tan \delta$ augmenta a mesura que disminueix la freqüència arribant a valor molt per sobre de 1, indicatiu de que predomina el comportament viscos i per tant, la suspensió no és estable. En canvi, en la suspensió que conté W969, els valors de $\tan \delta$ són molt més pròxims a la unitat, de forma que el seu comportament viscoelàstic presenta una proporció de comportament elàstic important. Donat que aquesta concentració d'alúmina és la concentració de partida i aquesta s'ha d'ajustar a l'alça, aquests mòduls s'incrementaran amb el contingut en sòlid. Donat els resultats, és més probable que les suspensions preparades amb el dispersant W969 presentin una taxa de sedimentació menor i major estabilitat [23].

Així doncs, el següent pas tracta d'optimitzar el contingut en dispersant W969. Aquesta optimització es dur a terme a través d'assajos reològics com els anteriors. Les mesures també s'han dut a terme amb el reòmetre Discovery HR 20. Per contra, per a cada suspensió s'ha realitzat una rampa de velocitats de cisallament diferent incrementant de forma logarítmica des de $0,1 \text{ s}^{-1}$ fins 100 s^{-1} utilitzant una geometria de mesura plat-plat de 40 mm de diàmetre i una obertura entre plats de $1000 \mu\text{m}$, amb la temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. L'estudi es realitzarà per a suspensions al 65 % en massa d'alúmina SCHAR i continguts de

dispersant des del 0 % fins un 10 % respecte el contingut en sòlid. Els resultats es recullen en la Figura 8-3.

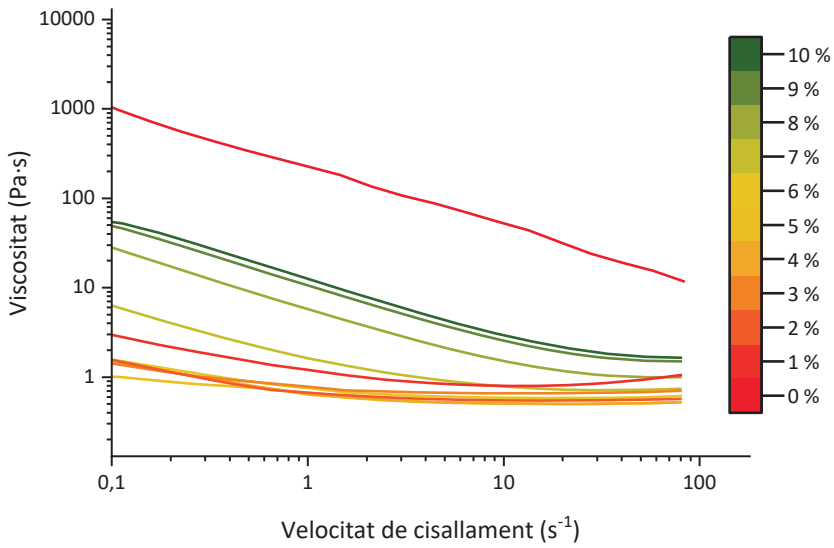


Figura 8-3 Corbes de viscositat en funció del contingut de dispersant W969 per a una suspensió d'alúmina SCHAR al 65 % en pes en resina SPOT-LV.

Els resultats mostren com la suspensió sense dispersant presenta una viscositat molt més elevada que aquelles que en contenen i, a més a més, un fort comportament pseudoplàstic. A partir d'una concentració del 2 % de dispersant W969 s'assoleix un mínim de viscositat que és manté fins aproximadament el 6 % de dispersant. En aquest rang de dispersant, es pot veure un lleuger efecte pseudoplàstic inicial, però en la majoria del rang de mesura el material presenta un comportament newtonià. Un cop sobrepassat el 6 % de dispersant, la viscositat augmenta a mesura que augmenta el contingut d'aquest. Per sobre del 6 % de dispersant torna a predominar el comportament pseudoplàstic, i és manté sempre el mateix pendent en aquesta zona.

L'evolució de la viscositat en funció del contingut de dispersant es presenta en la Figura 8-4, que mostra el valor de viscositat per a cada mesura a una velocitat de cisallament de 1 s^{-1} en funció del contingut de dispersant.

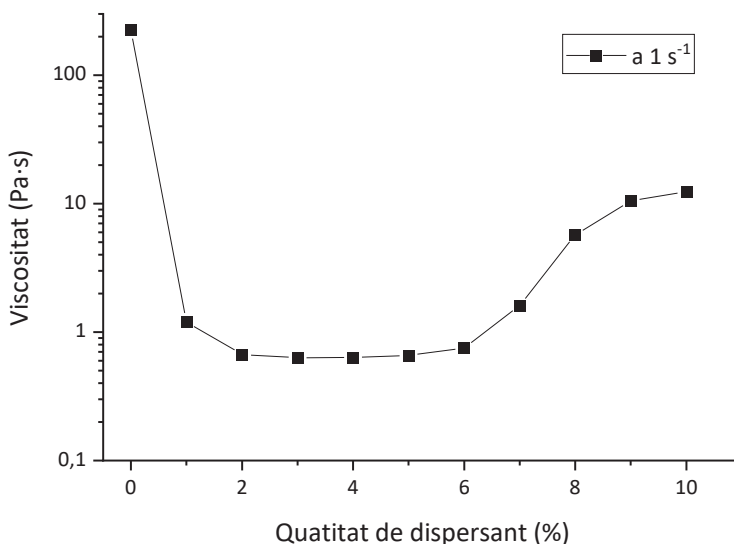


Figura 8-4 Viscositat de la suspensió al 65 % en pes d'alúmina SCHAR en funció del contingut de dispersant W969.

Amb els resultats obtinguts es determina que existeix un mínim de viscositat en el rang des de un 2 % fins un 6 % de dispersant. Com a efectes de viscositat resultant qualsevol composició en aquest interval seria adequada, s'ha dut a terme assajos complementaris d'estabilitat per a aquestes suspensions, per tal de determinar la millor composició.

L'estabilitat s'ha mesurat en funció de la velocitat de sedimentació mitjançant l'ús de l'equip Turbiscan™ Classic MA 2000 i seguint el procediment establerts en capítols anteriors. L'assaig es realitzarà per a les suspensions amb en el mínim de viscositat i el valor immediatament inferior i superior; és a dir, per al rang de contingut en dispersant W969 del 1 al 7 %. Les corbes de % de

retenció del material en suspensió en funció del temps es presenten en la Figura 8-5.

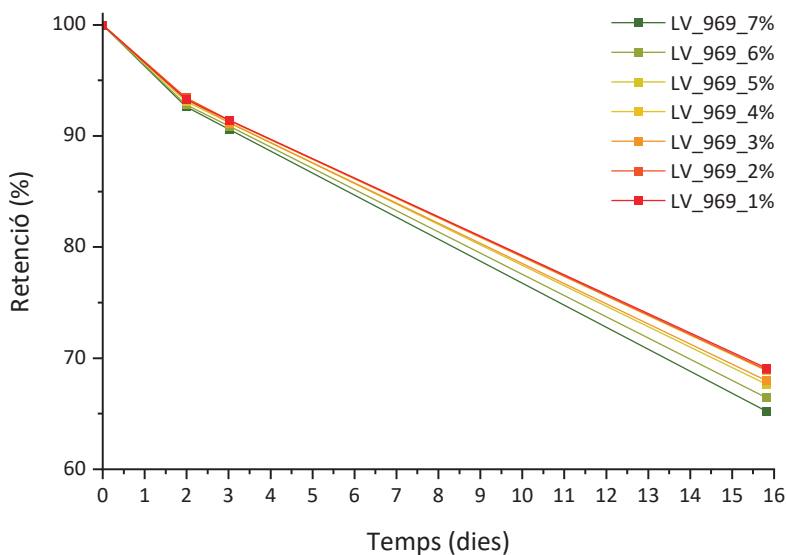


Figura 8-5 Velocitat de sedimentació en funció del contingut de dispersant W969 per a diferents suspensions al 65 % en pas d'alúmina SCHAR.

Les diferents suspensions estudiades presenten molt poca variació en quant a velocitat de sedimentació. El que es pot observar és que a mesura que augmenta el contingut en dispersant, la velocitat de sedimentació augmenta lleugerament.

En vista dels resultats de viscositat i estabilitat, s'ha seleccionat un contingut de dispersant W969 del 2 % respecte el contingut en sòlid perquè presenta la mínima viscositat, mínima taxa de sedimentació i, disminuir el contingut en additiu sempre disminueix costos de formulació.

8.2.2 Optimització del contingut en alúmina

Un cop determinat el contingut en dispersant s'ha maximitzat el contingut en sòlid. Mantenint la relació del 2 % de dispersant W969 respecte la massa de sòlid, s'han preparat diverses suspensions d'alúmina SCHAR en el rang d'una fracció de sòlid en pes del 0,65 al 0,825, en increments del 0,25. Sempre en resina SPOT-LV.

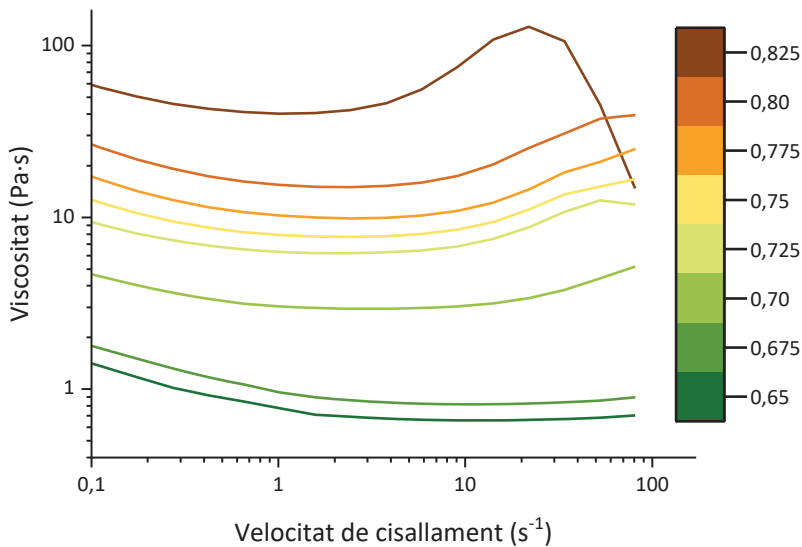


Figura 8-6 Corbes de viscositat en funció del contingut en fracció en pes en alúmina SCHAR en suspensió en resina SPOT-LV i un 2 % de dispersant W969.

Tal com s'espera, la viscositat de la suspensió resultant augmenta a mesura que augmenta el contingut en sòlid de la suspensió. També canvia el comportament, que passa d'una petita regió de comportament pseudoplàstic seguida d'un pla newtonià a enllaçar la regió pseudoplàstica amb un pic dilatant que s'accentua a mesura que augmenta el contingut en sòlid.

L'evolució de la viscositat en funció del contingut de sòlid es presenta a la Figura 8-7.

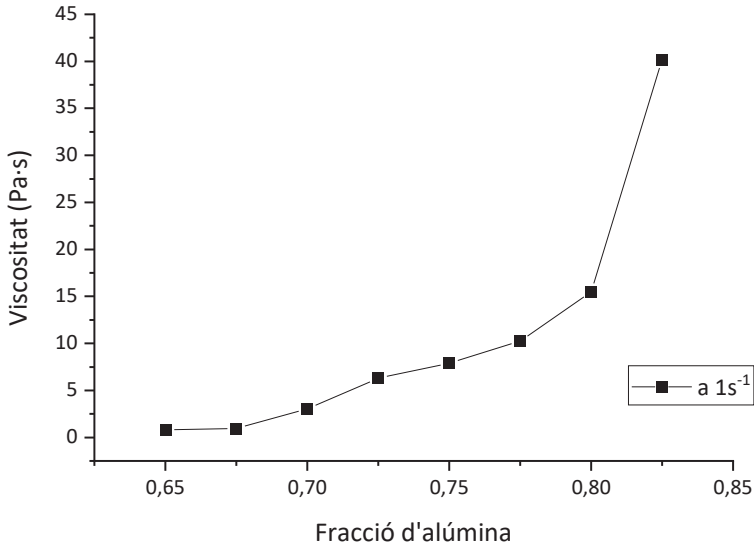


Figura 8-7 Evolució de la viscositat en funció del contingut en alúmina SCHAR en suspensió en resina SPOT-LV i un 2 % de dispersant W969.

S'observa que per a les fraccions de sòlid superiors a 0,8 l'increment de la viscositat s'accentua. Aquest creixement exponencial de la viscositat indica que el sistema es troba pròxim a la fracció màxima de sòlid que pot admetre.

L'equip d'impressió SLA-DLP pot treballar amb viscositats de fins a 10 Pa·s adequadament [20], i s'ha seleccionat la composició amb un 77,5 % d'alúmina SCHAR per tal de maximitzar el contingut en sòlid i no sobrepasar aquest valor de viscositat.

En resum, la composició optimitzada conté un 77,5 % d'alúmina SCHAR sobre un 22,5 % resina SPOT-LV, en percentatges en pes, que correspon a un 49 % en volum d'alúmina. A aquesta relació s'hi afegeix un 2 % de contingut en

dispersant W969 respecte la massa de sòlid. També s'afegirà un 0,5 % de antiespumant BYK-A 515 respecte la massa total de la suspensió.

8.3 Impressió i tractaments tèrmics

8.3.1 Impressió per SLA-DLP

Per l'obtenció de les peces d'alúmina i estudi dels tractaments tèrmics i procés d'impressió s'ha seleccionat com objecte proveta un cilindre tubular d'un centímetre de diàmetre, 5 mm d'altura i 1 mm de gruix de paret, Figura 8-8. L'elecció d'un cilindre tubular facilita el control dimensional de la geometria per a caracteritzar la contracció del material durant el seu processat, evitant possibles deformacions més plausibles en geometries prismàtiques.

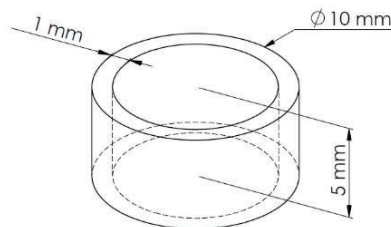


Figura 8-8 Dimensions de les provetes impreses.

Els cilindres s'imprimeixen un a un, sempre en la mateixa posició de l'equip SLA-DLP per a evitar alteracions produïdes per l'equip [20]. La fabricació dels cilindres proveta es fa a una altura de capa de $75 \mu\text{m}$ i a un temps d'exposició

per capa de 60 s, Figura 8-9. El temps d'exposició s'ha determinat empíricament en funció de l'adhesió entre capes i la possibilitat d'obtenció de l'objecte final.

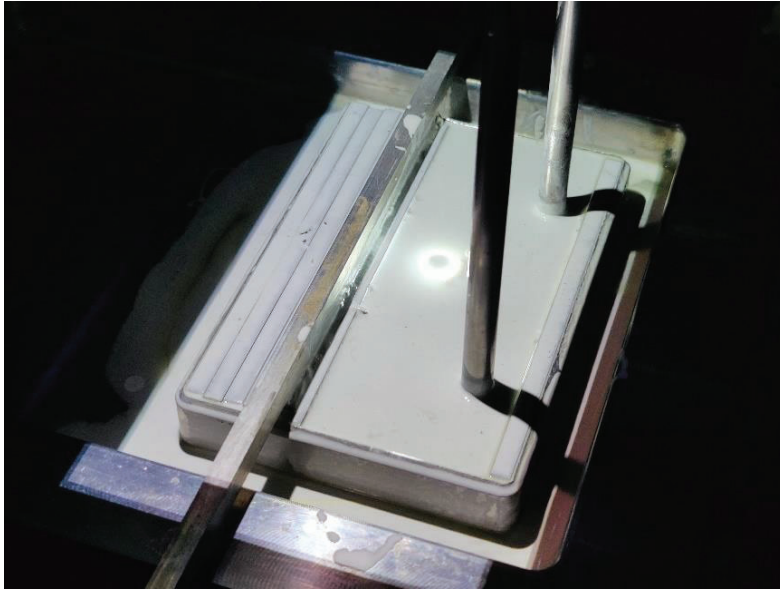


Figura 8-9 Imatge del procés d'impressió.

Un cop finalitzat el procés d'impressió, els cilindres es netejaran per a eliminar l'excés de resina amb paper absorbent i un flux d'isopropanol.

Els cilindres s'han mesurat un cop nets per a tenir un control de les dimensions inicials i les toleràncies d'impressió. S'han fabricat un total de 30 mostres amb la composició optimitzada Els paràmetres que s'han mesurat i controlat són l'altura total i el diàmetre. El valor mig del diàmetre és de 10,05 mm amb una desviació estàndard de 0.08 mm, per tant, la tolerància d'impressió en el pla de projecció és molt elevada. No en el cas de l'altura de la peça final. La dificultat de controlar el nivell de resina entre impressions, especialment per a formulacions amb viscositat elevada, fa que el control de l'altura de la peça es pugui veure compromès. Per a aquesta sèrie de provetes

cilíndriques, l'altura mitjana és de 3,7 mm amb una desviació estàndard de 0,6 mm, Figura 8-10. En estudis més enllà d'aquest treball, es redisenyarà la manera de controlar el nivell del líquid a la impressa per a tenir millor tolerància del valor d'altura total.

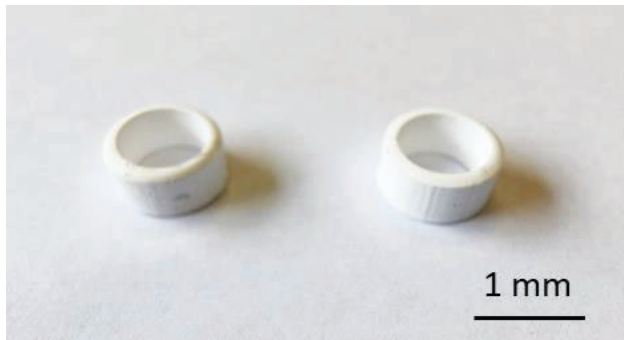


Figura 8-10 Imatge dels cilindres fabricats per SLA-DLP mitjançant la suspensió desenvolupada.

Els cilindres resultants també s'han observat mitjançant l'equip SEM FEI Quanta 200. Les micrografies mostren l'estructura per capes dels cilindres impresos, Figura 8-11. Tot i no poder mesurar exactament les capes, aquestes presenten un gruix aproximat de 70 μm .

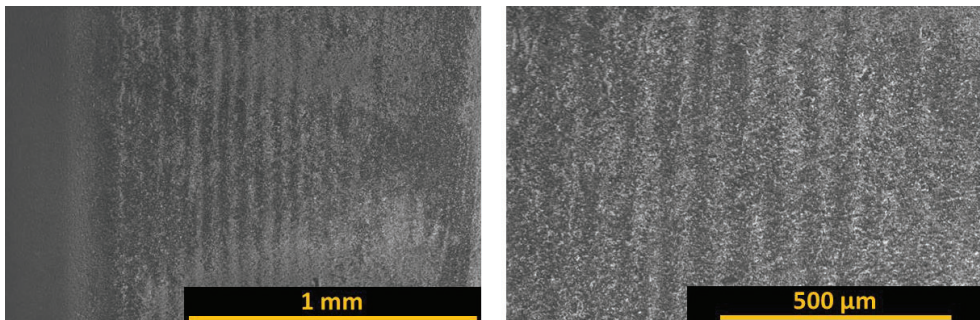


Figura 8-11 Imatges SEM de la superfície lateral del cilindres impresos. S'aprecia el límit entre les diferents capes d'impressió.

8.3.2 Tractaments tèrmics

Per determinar el millor tractament tèrmic per a eliminar la part orgànica i sinteritzar les peces, s'han realitzat assajos de TGA amb l'equip SDT Q600. El primer tipus d'assaig consisteix en una rampa d'escalfament a 10 °C/min des de 30 °C fins 800 °C. Aquest assaig s'ha realitzat tant amb un flux d'aire sintètic a 50 ml/min, com en un flux de nitrogen, al mateix cabal. Les corbes resultants estan en la Figura 8-12. Tots els assajos de TGA s'han realitzat sobre una mostra de la resina introduïda en estat líquid en el gresol d'assaig i polimeritzada in-situ durant 5 minuts mitjançant un dispositiu de postcurat UV.

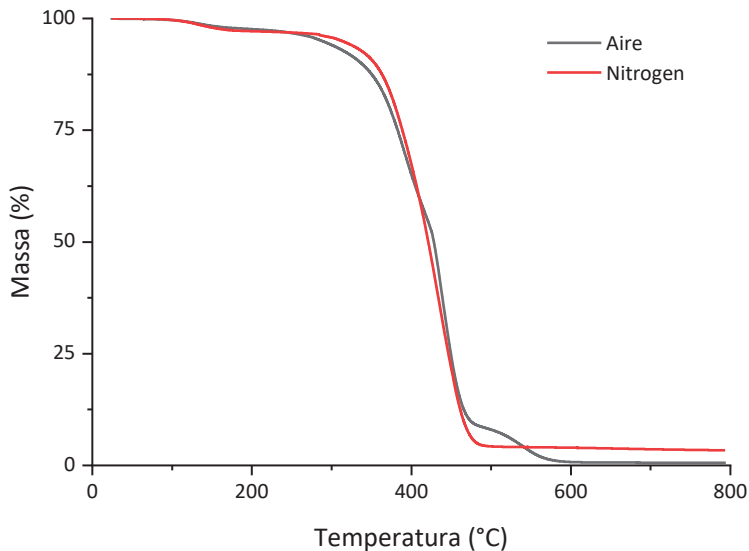


Figura 8-12 Corbes de pèrdua de massa vs temperatura de la resina SPOT-LV amb flux d'aire i nitrogen.

Els resultats són molt similars pels dos assajos, tot i això, presenten petites diferències. La primera d'elles es troba en l'inici del procés de pèrdua de massa al voltant dels 300 °C, on per a l'assaig realitzat sota flux d'aire, la pèrdua de

massa és més suau i comença a menors temperatures, que la de la mostra feta sota flux de nitrogen, que inicia el procés de descomposició a una temperatura lleugerament major. També s'observa la presència de dos pendents diferents en quan a la senyal amb flux d'aire, respecte la de nitrogen que presenta un únic pas al llarg de tot el procés. En l'etapa final, com és d'esperar per a l'escalfament amb nitrogen, s'observa la presència de restes del material que no s'han volatilitzat, i que queden en forma de carbó. En canvi, per a l'assaig amb flux d'aire, tot i presentar una última etapa de cremat a una temperatura lleugerament superior, s'acaba eliminant tot el material orgànic.

Per identificar amb precisió els passos de descomposició de la resina i preparar el tractament tèrmic de cremat més acurat possible, s'ha realitzat un segon tipus d'assaig TGA. Aquest consisteix en un assaig per etapes isotèrmiques. L'equip escalfa a una velocitat de 20 °C/min i quan detecta un canvi de massa major al 2 % de la mostra, s'estabilitza a la temperatura fins que la massa arriba a un valor constant. Quant la massa no canvia, el sistema torna a esclafar a la mateixa velocitat fins que detecta el següent canvi de massa i realitza un segon període de temperatura isotèrmica. Aquest procés es va repetint fins que arriba a la temperatura màxima consignada que en aquest cas és de 800 °C. L'assaig s'ha dut a terme amb un flux d'aire i també un flux de nitrogen, tots amb un cabal de 50 ml/min. Els resultats es presenten en la Figura 8-13.

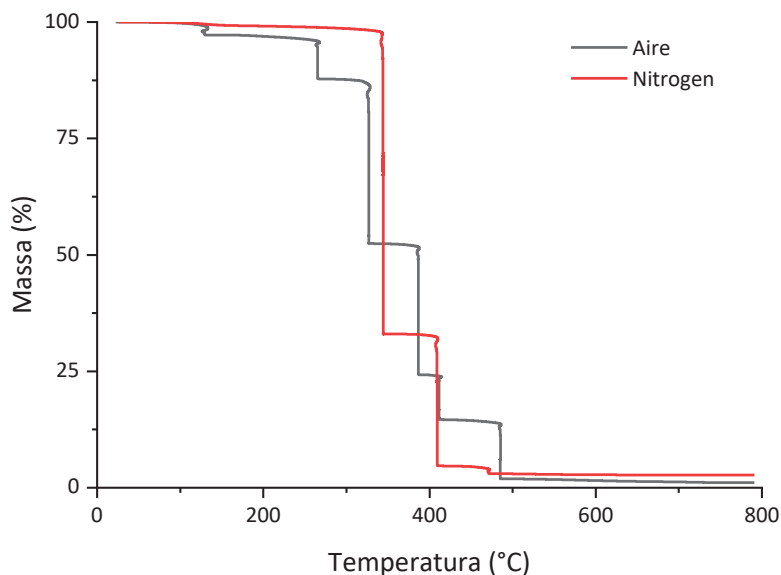


Figura 8-13 Corbes de pèrdua de massa vs temperatura per etapes isotèrmiques amb aire i nitrogen per a la resina SPOT-LV.

L'assaig realitzat en aire presenta fins a 6 passos de pèrdua de massa diferents. D'aquest, destaquen tres on la pèrdua de massa és més elevada. Aquests tres s'han utilitzat principalment per a determinar les tres fases de temperatura isoterma que presentarà el tractament tèrmic escollit. En canvi, per a el TGA realitzat sota flux de nitrogen només destaca la presència de dos temperatures amb pèrdua de massa. Aquest ja és indicador que la pèrdua de massa en atmosfera de nitrogen és més controlada.

El tractament tèrmic de cremat de la part orgànica o resina polimeritzada i de sinteritzat es realitzaran de forma separada. Els motius són que aquest procediment permet estudiar el material intermedi entre el procés de cremat i sinteritzat. A més a més, per motius de seguretat la crema de la part orgànica es realitzarà en un forn amb capacitat d'extracció de fums, amb temperatura

màxima de treball de 1150 °C, mentre que el procés de sinteritzat es dur a terme a més alta temperatura en un forn d'alta temperatura. Addicionalment, per als processos d'eliminació de la part orgànica en atmosfera de nitrogen, un cop realitzat el procés en un forn tubular, el sinteritzat es realitza en atmosfera oxidativa per a acabar d'eliminar residus que puguin quedar del processat de la resina en nitrogen. Canviar el gas de l'atmosfera del forn en un mateix procés és més complicat amb els medis dels que es disposa que realitzar els dos procediments per separat.

El tractament tèrmic proposat per al cremat de la fase orgànica amb atmosfera oxidativa consisteix en velocitats d'escalfament variables però constants en un mateix tractament tèrmic, amb parades isoterms d'una hora de duració a 350 °C, 450 °C i 600 °C. Les velocitats d'escalfament estudiades entre aquestes temperatures són de 1 °C/min, 0,5 °C/min i 0,25 °C/min. En vista de la fragilitat de les provetes cilíndriques un cop assolits els 600 °C en estudis preliminars per la falta de material aglomerant, que n'impedeix la manipulació, s'ha afegit un últim segment d'escalfament fins 1150 °C a una velocitat constant d'escalfament de 1 °C/min per a tots els tractament tèrmics assajats, amb la finalitat de presinteritzar la peça durant 1 hora i dotar-la de certa estabilitat mecànica per a la seva manipulació. Finalment, s'ha controlat el refredament per a assegurar que no és superior a 2 °C/min per a evitar qualsevol efecte negatiu en el material que pugui generar defectes degut a un refredament massa ràpid. Els perfils de temperatura per a cada tractament amb atmosfera normal es presenten en la Figura 8-14.

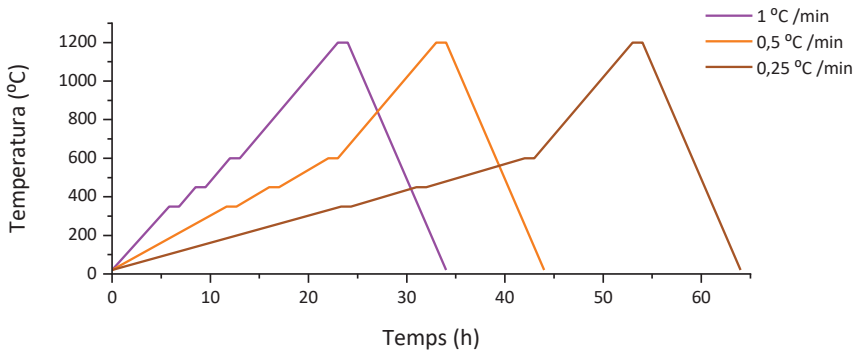


Figura 8-14 Perfil del tractament tèrmic de cremat sense atmosfera controlada a 1, 0,5 i 0,25 °C/min.

En relació als tractaments tèrmics en atmosfera controlada de nitrogen, s'han mantingut les temperatures isoterms de 350 °C i 450 °C, però s'ha obviat la de 600 °C donada la falta de canvi en la massa del material a partir de 450 °C. En aquest cas a més a més, com les úniques pèrdues de massa es donen en l'interval de 350 a 450 °C, per a avaluar les diferents velocitats d'escalfament només s'ha modificat la velocitat d'escalfament entre aquestes dues temperatures. La velocitat d'escalfament des de temperatura ambient fins 350 °C i de 450 °C fins 1200 °C sempre és de 1 °C/min. Aquest fet propicia que els tractaments tèrmics en atmosfera de nitrogen siguin més ràpids que en atmosfera oxidativa. Els perfils d'escalfament per als tractaments tèrmics de nitrogen resultants es presenten en la Figura 8-15.

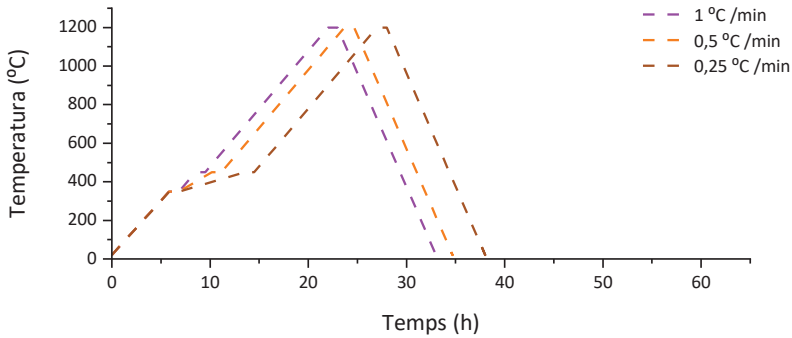


Figura 8-15 Perfil del tractament tèrmic fins 1150 °C per a cremat i presinteritzat del material en atmosfera de nitrogen a 1, 0,5 i 0,25 °C/min.

Cadascuns dels tractaments tèrmics s'ha codificat en funció d'un número i aquests es troben recollits en la Taula 8-1.

Taula 8-1 Tractaments tèrmics proposats.

Tractament tèrmic	Atmosfera	Velocitat variable d'escalfament (°C/min)
TT1	Aire	1
TT2	Aire	0,5
TT3	Aire	0,25
TT4	Nitrogen	1
TT5	Nitrogen	0,5
TT6	Nitrogen	0,25

Un mínim de tres cilindres proveta s'han processat per a cadascun dels 6 tractaments tèrmics plantejats. Per a cada cilindre s'ha controlat la pèrdua de massa associada al procés. L'ordre de processat s'ha aleatoritzat respecte l'ordre de fabricació, per a evitar possibles interferències entre els resultats associats a cada procés. Els cilindres resultants s'han observat mitjançant

l'equip SEM FEI Quanta 200 en baix buit, per a estudiar els possibles defectes associats als tractaments tèrmics.

Els tractaments tèrmics en atmosfera no controlada presenten una pèrdua de massa mitjana de 29,1 % amb una desviació estàndard del 3,8 %. En canvi, les provetes cilíndriques amb tractament tèrmic en atmosfera de nitrogen presenten una pèrdua de massa mitjana del 28,4 % amb una desviació del 2,0 %. No existeix una diferència suficientment significativa entre un tipus de tractament i l'altre en termes de pèrdua de massa. Tot i així, es pot observar en l'interior de les peces sotmeses a un tractament tèrmic en atmosfera de nitrogen la presència d'un residu negre, Figura 8-16, com es preveia segons els resultats obtinguts de TGA.

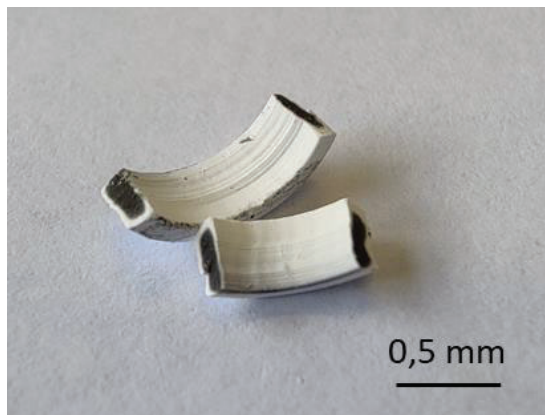


Figura 8-16 Fotografia d'una mostra presinteritzada en atmosfera de nitrogen trencada. S'observa com queden residus de cremat en l'interior de la peça.

Donat que la formulació presenta només un 22,5 % de material orgànic en la seva formulació. Els valors obtinguts indiquen que existeix un problema de sedimentació durant la impressió, que impedeix que el material resultant contingui la quantitat d'alúmina formulada. Aquest efecte és normal, ja que es tracta d'un sistema que imprimeix en superfície. Com les partícules en

suspensió sempre estan rodejades del material líquid, existeix una fina capa superficial que només conté resina, i aquest fenomen es reproduïx capa a capa, Figura 8-17. Per tant, el contingut en ceràmic sempre serà lleugerament menor en la peça impresa que en la suspensió.

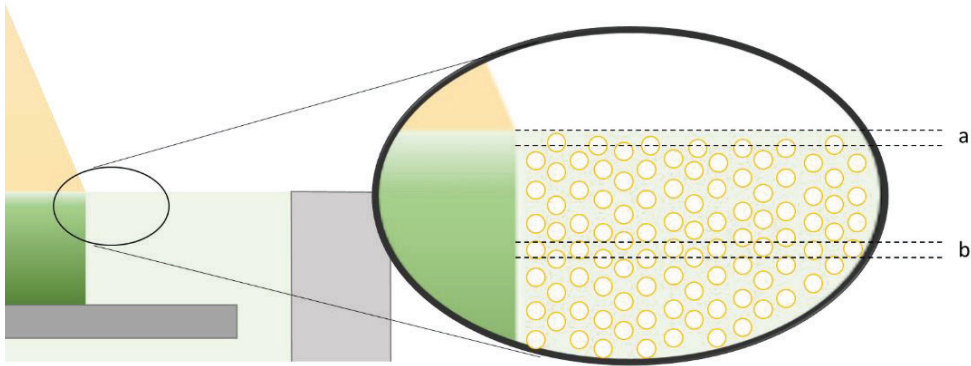


Figura 8-17 Formació d'una capa superior molt fina durant el procés d'impressió (a) on la concentració de partícules és menor que en la resta del material (b).

A més a més, a aquest fenomen se li afegeix el fet que a mesura que el material està més temps en la cubeta d'impressió, la sedimentació de les partícules es va agreujant. Aquests són fàcilment redispersables per agitació, però tot i així, pot haver material que no es reincorpori en suspensió. Aquest fet es posa de manifest a l'estudiar la pèrdua de massa de les mostres en funció de l'ordre d'impressió. Hi ha una relació significativa en la pèrdua de massa en funció de l'ordre d'impressió com es pot veure a la Figura 8-18.

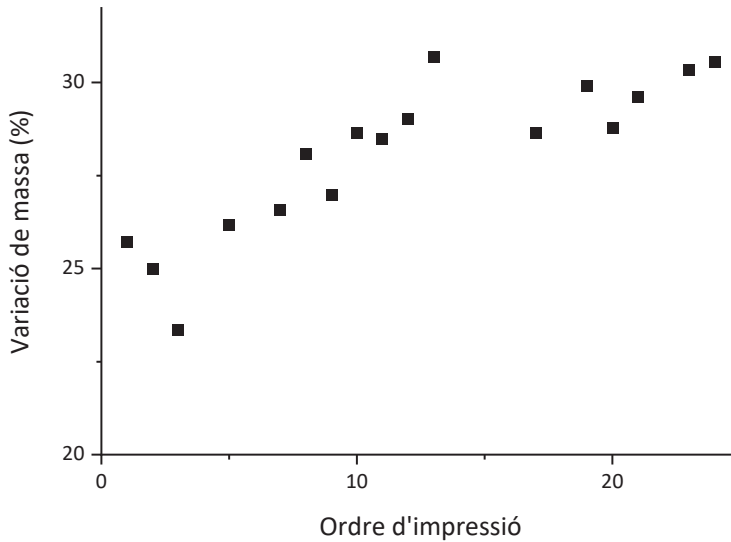


Figura 8-18 Variació de la massa en funció de l'ordre en que s'han fabricat els cilindres, independentment del tractament tèrmic utilitzat.

S'observa una tendència a augmenta el percentatge de pèrdua de massa a mesura que passa el temps, passant d'un 25 % en les primeres peces obtingudes a un 30 % en les últimes. Aquest fet està directament relacionat amb la sedimentació de partícules durant els diferents processos d'impressió, indicant que assoleix un mínim de concentració estable d'aproximadament el 70 % d'alúmina en pes.

8.3.3 Caracterització de les peces ceràmiques

Un cop realitzat el tractament tèrmic d'eliminació de l'aglomerant, les peces s'han observat per SEM per a comprovar-ne la integritat estructural. S'han observat els conjunts de mínim tres cilindres per cada tractament tèrmic, per a assegurar que la presència o no de defectes és generalitzada al procés o específica d'una mostra en concret. Les micrografies resultants es poden

observar a continuació per a una mostra representativa de cadascuna de les provetes associades a cada tractament tèrmic. Per a totes les peces s'observen alguns defectes del procés d'impressió, però aquests no estan relacionats amb els tractaments tèrmics. D'altres si que són causats per el procés de cremat i es discutiran a continuació.

S'observa primer les imatges per als tractaments en aire i velocitats decreixents, començant per el TT1. La Figura 8-19 mostra diferents micrografies a diferents augments d'un dels cilindre observats. Tant en aquest com en els altres, s'hi pot observar diferents esquerdes. De forma preferent, les esquerdes segueixen la direcció de les capes del material original. Tot i així també hi ha esquerdes que no i segueixen altres direccions, fet que confirma que són esquerdes produïdes durant el cremat de la resina.

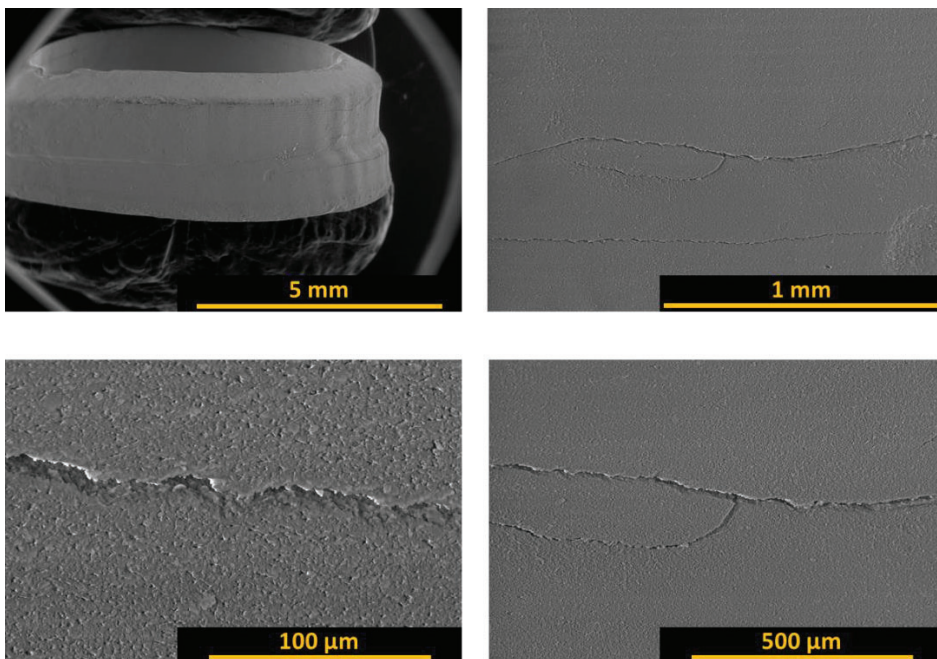


Figura 8-19 Imatges d'electrons retrodispersats de SEM per a cilindres proveta sotmesos al tractament tèrmic TT1.

Per el TT2 l'efecte és el mateix. A la Figura 8-20 s'hi pot observar com les peces observades presenten també esquerdes, majoritàriament en la direcció de les capes, però en totes les direccions.

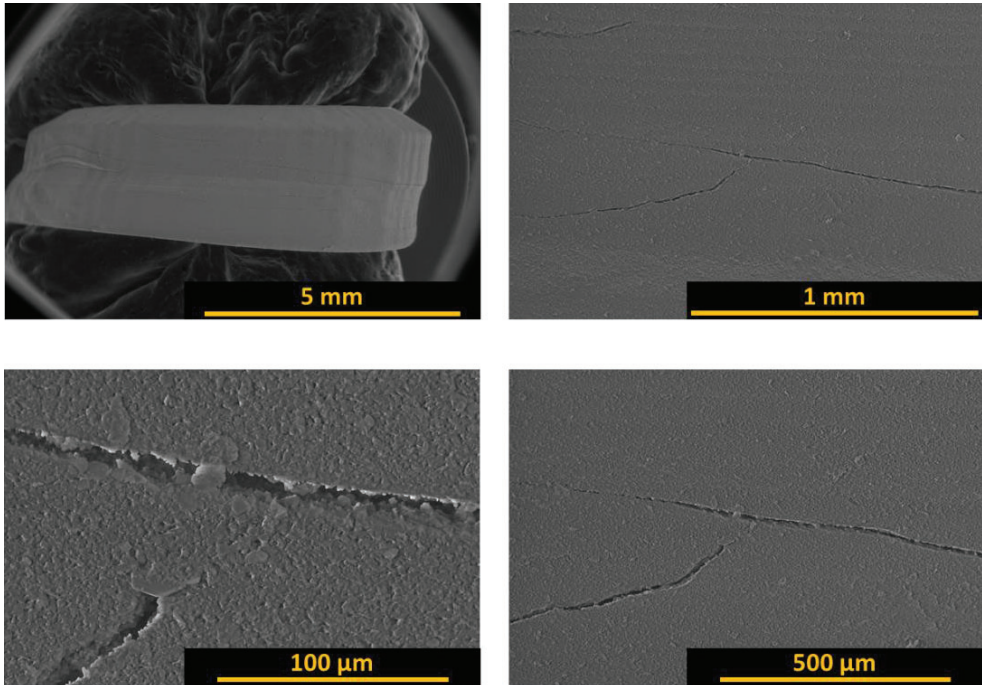


Figura 8-20 Imatges d'electrons retrodispersats de SEM per a cilindres proveta sotmesos al tractament tèrmic TT2.

El TT3 on les velocitats d'escalfament són de 0,25 °C/min presenta esquerdes molt fines i majoritàriament en els plans d'impressió, Figura 8-21. En aquest cas el desenvolupament del tractament tèrmic pot ser l'adequat i que es tracti de defectes d'impressió el que generi les esquerdes resultants. Si s'observa l'esquerda de prop, es pot veure com aquesta no té continuïtat, sinó que presenta punts on el material tanca l'esquerda i segueix més endavant. Si es tractés d'una esquerda produïda per el despreniment de gasos durant el cremat, aquesta no tancaria i seria continua.

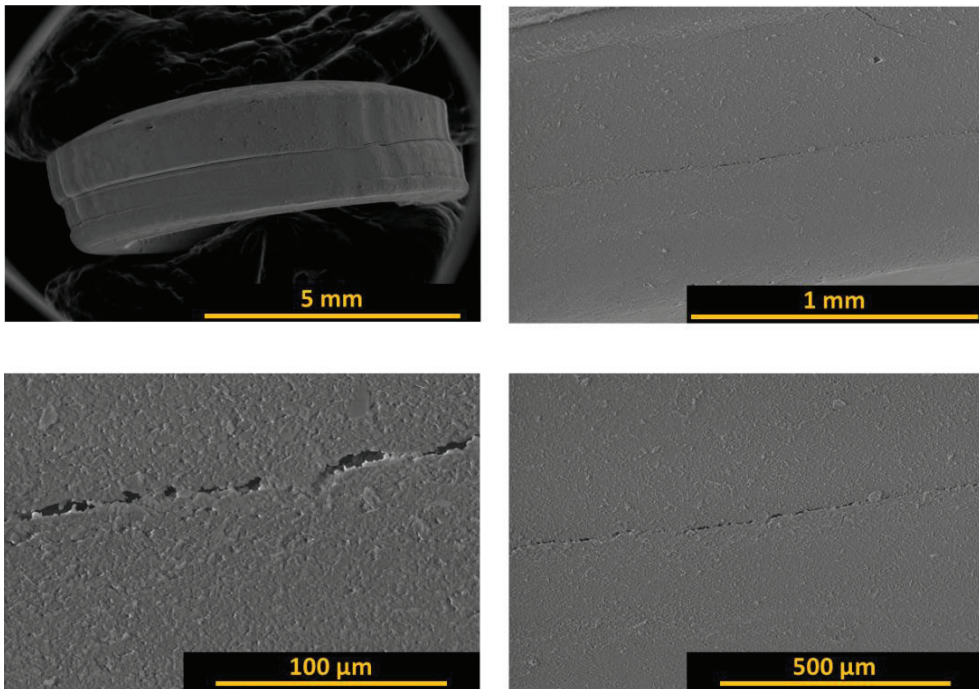


Figura 8-21 Imatges d'electrons retrodispersats de SEM per a cilindres proveta sotmesos al tractament tèrmic TT3.

Així doncs, tots els cilindres obtinguts amb aire presenten esquerdes, especialment a majors velocitats d'escalfament. A velocitats d'escalfament més baixes, es podria arribar a aconseguir peces sense defectes, però no de forma majoritària, caldria millorar el procés d'impressió. Destacar també que la presència de les marques associades a les capes que s'observaven en les mostres abans de realitzar els tractaments tèrmics ja no són visibles un cop cremada la resina.

Pel que fa als tractaments tèrmics realitzats sota atmosfera de nitrogen; TT4, TT5 i TT6, els resultats segueixen la mateixa tendència, però en aquest cas s'obtenen peces sense esquerdes degut a la crema de la part orgànica. La Figura 8-22, mostra les micrografies de les primeres provetes sotmeses a un tractament tèrmic amb nitrogen, TT4. A aquesta velocitat d'escalfament el

resultat és similar al TT1 realitzat amb aire. Existeixen esquerdes que tot i presentar direccions similars a la divisió entre capes, no segueixen el mateix perfil, per tant, s'han generat amb posterioritat.

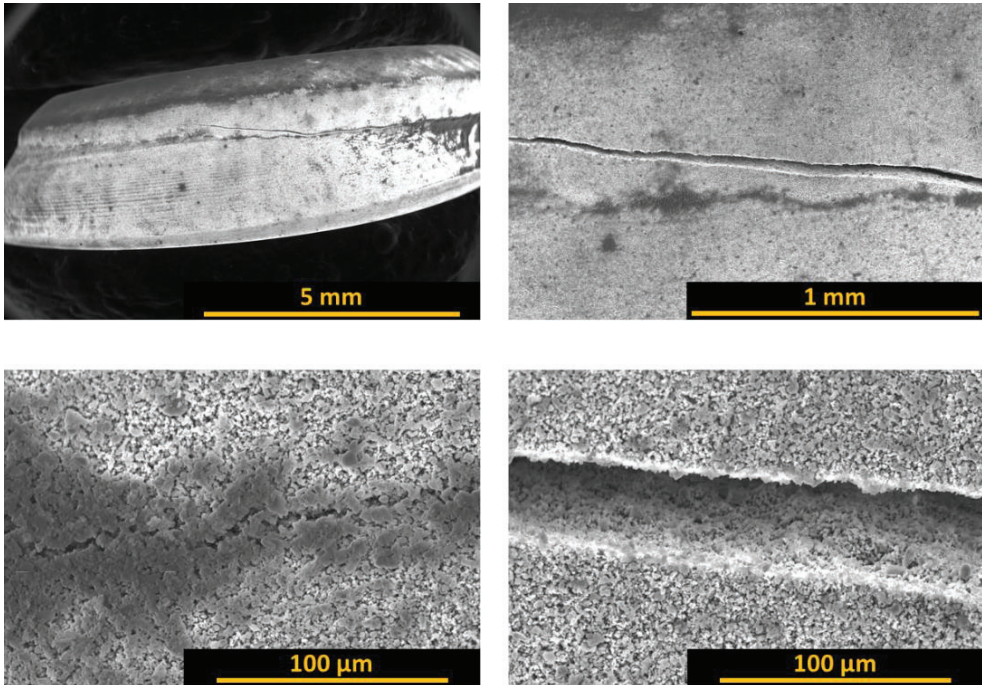


Figura 8-22 Imatges d'electrons retrodispersats de SEM per a cilindres proveta sotmesos al tractament tèrmic TT4.

En canvi, a velocitats més baixes, les mostres sotmeses al TT5 presenten una superfície molt regular, Figura 8-23. Existeix també la presència d'algun defecte superficial que, observat a més augments, es pot comprovar que no es tracta d'una esquerda sinó de defectes d'impressió.

Així, per a aquest tractament tèrmic no existiria defectes associats al cremat, sinó únicament defectes heretats del procés de fabricació. Tal com s'ha pogut observar en totes les mostres, existeixen capes mogudes respecte

l'anterior. Aquest fet estaria causat per una falta d'adhesió entre la peça fabricada i la plataforma de construcció.

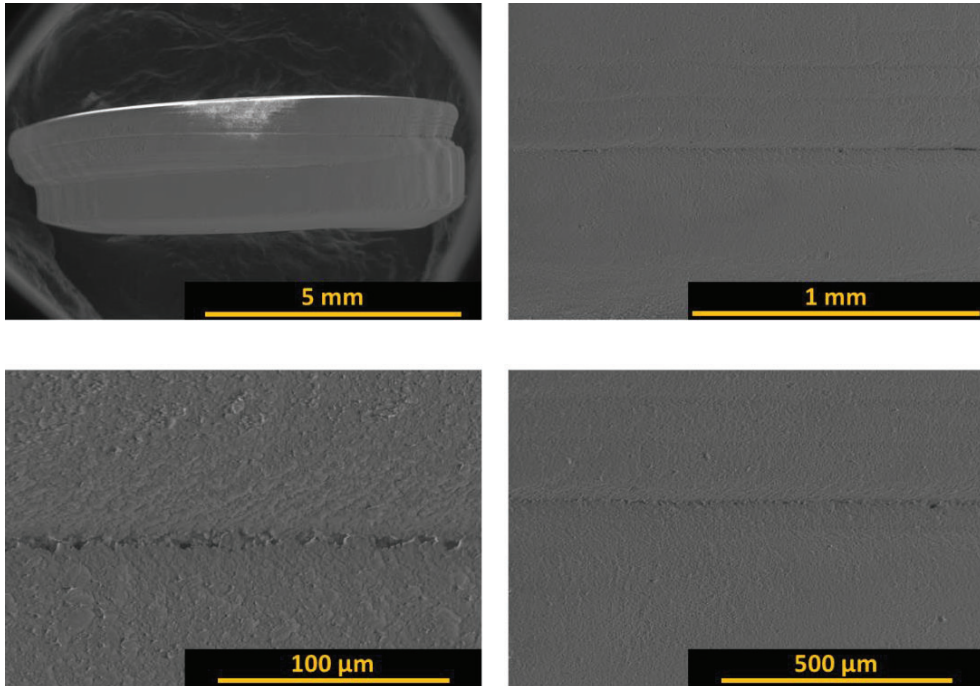


Figura 8-23 Imatges d'electrons retrodispersats de SEM per a cilindres proveta sotmesos al tractament tèrmic TT5.

Finalment, com era d'esperar, amb un tractament tèrmic a menor velocitat de escalfament, TT6, els resultats també són bons. En la Figura 8-24 es pot observar com s'ha obtingut les mostres sense a penes defectes visibles en tota la seva superfície i cap esquerda associada a la crema de la part orgànica.

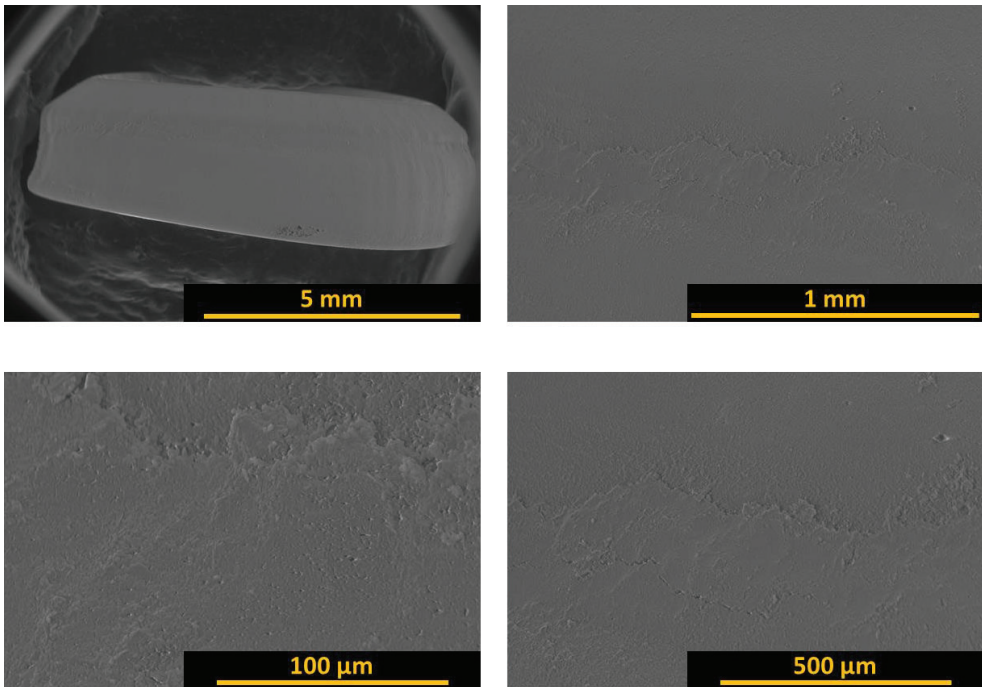


Figura 8-24 Imatges d'electrons retrodispersats de SEM per a cilindres proveta sotmesos al tractament tèrmic TT6.

En resum, els tractaments tèrmics amb nitrogen millora el postprocessat de les peces respecte els tractaments tèrmics amb aire. A més a més, de la forma que s'han plantejat, els tractament tèrmics amb nitrogen permeten reduir el temps del tractament. Les peces obtingudes a una velocitat d'esclafament de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ no presenten defectes que es puguin associar al tractament tèrmic, i aquelles mostres obtingudes a $0,25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ no presenten cap tipus de defecte.

Finalment, les peces obtingudes s'han sinteritzat mitjançant un tractament tèrmic a $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant dues hores amb velocitats d'escalfament i refredament de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, per a determinar la densitat de les peces finals i les contraccions associades al procés.

Donada la variabilitat elevada en la altura de les peces, s'ha determinat la contracció de les peces a partir del diàmetre imprès i el diàmetre final després del sinteritzat. Com totes les peces s'han sinteritzat mitjançant el mateix procés, la contracció en tots els casos és similar. El valor de la contracció de les peces és de $8,6 \pm 1,6$ %. Aquest valor és força baix tenint en compte que la part orgànica de la formulació ocupa un 51 % del volum total.

Mitjançant una balança hidroestàtica i el mètode d'Arquímedes per adeterminar la densitat, s'ha calculat la densitat per volum, la densitat aparent i la porositat aparent. El procediment dut a terme consisteix en pesar la massa de l'objecte en sec, m_0 , i a continuació, pesar la massa de l'objecte suspès dins un líquid que en aquest cas serà aigua, en quant la massa s'estabilitzi, m_{H_2O} . Finalment, s'extreu l'objecte de l'aigua, s'asseca el líquid de l'exterior i es pesa la massa de l'objecte saturat amb aigua, m_f .

Es pot conèixer la densitat per volum, ρ_V , a partir de les tres masses i l'Equació 8-1. Aquesta es correspon a la densitat de la peça en funció del volum que ocupa, tenint en compte la porositat interna.

$$\text{Equació 8-1} \quad \rho_V = \frac{m_0 \cdot \rho_{aigua}}{m_f - m_{H_2O}}$$

La densitat aparent, ρ_a , es pot calcular mitjançant l'Equació 8-2 i correspon a la densitat del material sense tenir en compte la porositat que presenta.

$$\text{Equació 8-2} \quad \rho_a = \frac{m_0 \cdot \rho_{aigua}}{m_0 - m_{H_2O}}$$

Per últim, amb els valors de les masses obtinguts es pot calcular el valor de porositat oberta que presenta el material a través de l'Equació 8-3.

$$\text{Equació 8-3} \quad P = \frac{m_f - m_0}{m_f - m_{H_2O}} \cdot 100$$

Aquests tres valor característics s'han mesurat i calculat per a les mostres sinteritzades. Els resultants no presenten cap dependència entre el tractament tèrmic d'eliminació de la resina amb les propietats del ceràmic obtingut. Així doncs, el material ceràmic final presenta una densitat per volum de $2,3 \text{ g/cm}^3$ amb una desviació estàndard de $0,2 \text{ g/cm}^3$, una densitat aparent de $3,90 \text{ g/cm}^3$ amb una desviació de $0,11 \text{ g/cm}^3$ i una porositat aparent del 41 %. Tenint en compte que la densitat teòrica de l'alúmina és de $3,95 \text{ g/cm}^3$ es pot determinar que, la densitat aparent es correspon a la densitat del material, per tant la porositat que presenta el material està interconnectada. La densitat per volum baixa i el gran valor de porositat indica una molt baixa densificació del material. És probable que la forma de les partícules impedeixi un bon contacte d'aquestes, dificultant el procés de densificació. L'ús de tractaments tèrmics de sinteritzats més llargs o a major temperatura podrien millorar la densificació del material final.

S'ha determinat la contracció de les peces a partir del diàmetre imprès i el diàmetre final després del sinteritzat. El valor de la contracció de les peces és del $8,6 \pm 1,6 \%$.

Per tant, el tractament tèrmic més ràpid per a l'eliminació de la part orgànica per a la formulació amb un 77,5 % d'alúmina SCHAR i un 22,5 % de resina SPOT-LV és a $0,5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ de velocitat d'escalfament, amb passos isotèrmics a 350, 450 i $600 \text{ }^\circ\text{C}$ d'una hora de duració, tot en atmosfera de nitrogen.

8.4 Millora del cremat de la part orgànica per addició de PEG

8.4.1 Formulació de suspensions concentrades amb PEG

En vista dels problemes associats al cremat de la resina, habituals en aquests procediments [13], s'ha optat per l'addició d'un component addicional que cremi a temperatures inferiors a la resina, obrint canals al llarg de les peces impreses que permetin la sortida dels residus de combustió de la resina sense generar sobrepressions ni esquerdes. Aquest material no interaccionarà en el procés de reticulació del material i, com a tal, es pot descriure com un diluent no reactiu. Aquesta metodologia és habitual per a altres tecnologies d'obtenció de ceràmics com els processos d'injecció [88–91], on la part orgànica a eliminar representa un valor elevat del total.

A tal efecte, s'ha estudiat la incorporació en la part polimèrica de diferents percentatges de polietilenglicol (PEG) de diferents pesos moleculars. Els materials estudiats són el PEG 200, PEG 400 i PEG 600, que s'han seleccionat per el seu baix pes molecular que s'espera que ajudi a ser eliminats a temperatures inferiors i, a més a més, són materials que es troben en estat líquid a temperatura ambient, facilitant el mesclat amb la resina. L'addició de PEG produeix mescles homogènies sense separacions de fase en la resina ja que molts dels oligòmers acrílics utilitzats per les resines de estereolitografia estan basats en polímers de PEG [24,30].

L'objectiu principal és evitar l'ús de gasos durant els tractaments tèrmics així com reduir els temps associats als tractaments tèrmics. D'altra banda, el cost associat al PEG és menor que el de la resina fotosensible, per tant, la seva addició, a més a més de millorar el procés, en disminuiria el cost associat.

Inicialment s'ha caracteritzat reològicament els diferents materials. La caracterització s'ha dut a terme mitjançant una rampa de tensions de cisallament incrementant de forma logarítmica des de 0,1 Pa fins 10 Pa utilitzant una geometria de mesura plat-plat de 40 mm de diàmetre i una obertura entre plats de 500 μm en el reòmetre Discovery HR 20. Totes les mesures s'han fet a 25 °C. En aquest cas s'han escollit les tensions enlloc de les velocitats de cisallament perquè el reòmetre té un millor control d'aquestes de cara a caracteritzar materials amb viscositats tant petites.

Les corbes de viscositat per a la resina SPOT-LV i els PEG 200, 400 i 600 es troben en la Figura 8-25. D'aquestes es desprèn que tots els materials utilitzats presenten un comportament newtonià, menys el PEG 600 que presenta un comportament purament pseudoplàstic en el rang de mesura. Com l'única diferència entre el PEG 600 i els altres dos és el pes molecular mitjà de les seves molècules, és un clar exemple de que els materials amb baix pes molecular presenten comportament newtonià, però que a mesura que aquest augmenta passa a tenir comportaments pseudoplàstics.

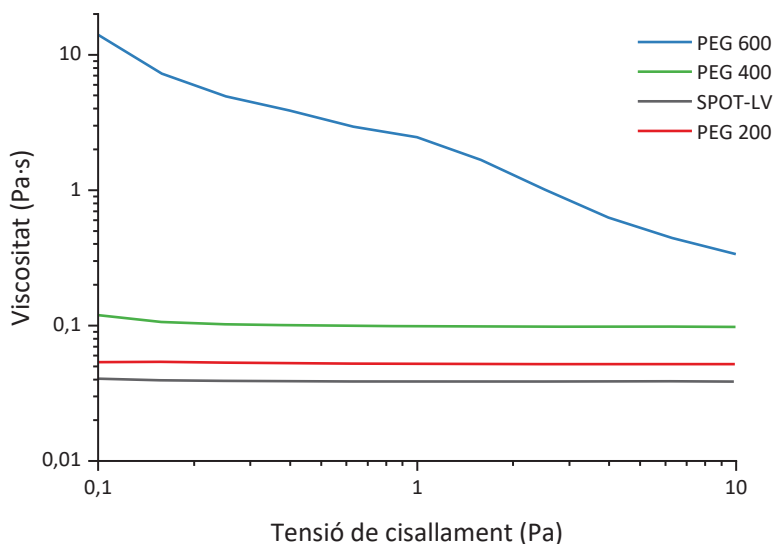


Figura 8-25 Corbes de viscositat per a la resina SPOT-LV, PEG 200, PEG 400 i PEG 600.

Comparant els valors, la resina SPOT-LV i el PEG 200 presenten viscositats similars, de 36 i 52 mPa·s respectivament. El PEG 400 incrementa la seva viscositat fins 100 mPa·s. El PEG 600 no presenta una viscositat determinada sinó que depèn de la tensió i velocitat de cisallament aplicades, però la seva viscositat oscil·la entre 0,34 i 14 Pa·s en el rang mesurat.

A priori, la incorporació de PEG 200 en la resina SPOT-LV no hauria de variar molt la viscositat de la mescla resultant. Per contra, l'addició de PEG 400 i PEG 600 hauria d'augmentar la viscositat amb un increment del comportament viscos.

Per comprovar aquests canvis en la viscositat i l'efecte en la viabilitat de la mescla, s'han preparat diferents mescles amb un 10, 20 i 30 % de contingut en PEG de cadascun dels pesos moleculars estudiats. Les mescles s'han

caracteritzat reològicament seguint el mateix procediment que per als materials per separat. Els resultats es mostren en la Figura 8-26.

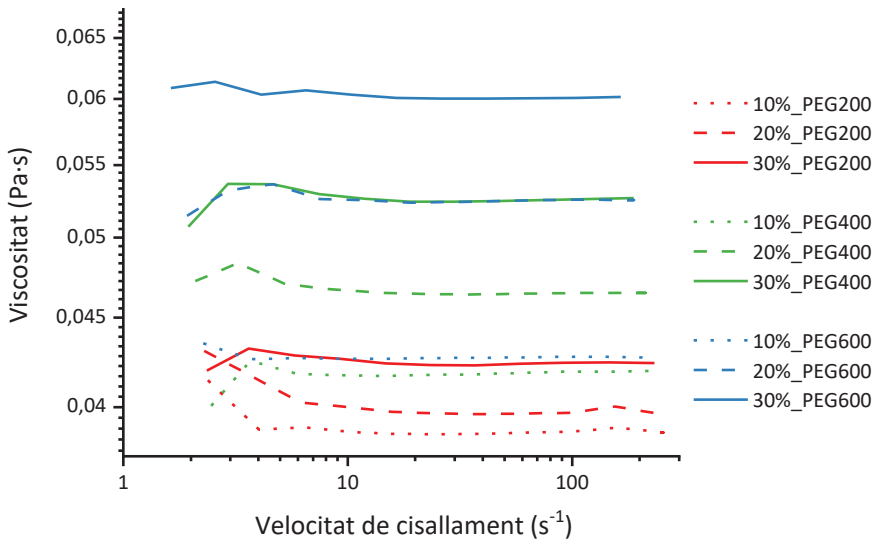


Figura 8-26 Corbes de viscositat de les mescles de resina SPOT-LV amb PEG 200, 400 i 600.

Tal com s'esperava, la incorporació de PEG en la resina SPOT-LV incrementa la viscositat de la mescla resultant respecte la pròpia resina. L'efecte és major a major pes molecular del PEG afegit. Per a les mescles amb PEG 200, la resina passa d'una viscositat de 36 mPa·s a 38 mPa·s amb un 10 % de PEG, a 39 mPa·s amb un 20 % i 42 mPa·s amb un 30 %. Per a l'addició de PEG 400 els valors passen a 42, 46 i 52 mPa·s per a les mescles al 10, 20 i 30 % de contingut en PEG, respectivament. Per a les mescles amb PEG 600 passa a 43, 52 i 60 mPa·s, respectivament.

L'evolució de la viscositat en funció del contingut i tipus de PEG afegit en la resina SPOT-LV es presenten en la Figura 8-27.

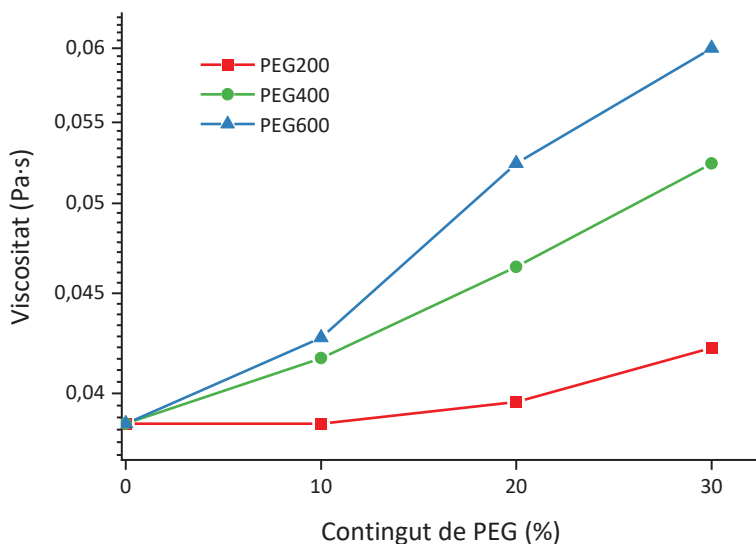


Figura 8-27 Evolució de la viscositat de la resina en funció del contingut i tipus de PEG afegit.

Els canvis totals en la viscositat de la resina són petits, però en el cas del PEG 600 arriben casi a doblar el valor de la viscositat original. Donat que l'objectiu és maximitzar el contingut en sòlid a una viscositat que no impedeixi la correcta impressió de les peces, s'ha seleccionat el PEG 200 com el més viable per a aquest procediment, ja que les diferències entre viscositats s'accentuaran molt al incrementar el contingut de sòlid, en aquest cas alúmina.

Per determinar-ne el contingut de PEG 200 respecte la resina, s'han realitzat assajos per TGA. S'ha emprat l'equip SDT Q600 per a realitzar una rampa d'escalfament a 10 °C/min des de 30 °C fins 800 °C en mostres curades

per radiació UV de mescles SPOT-LV-PEG 200 a un 20, 30, 40 i 50% del segon component. Les corbes resultants es troben en la Figura 8-28.

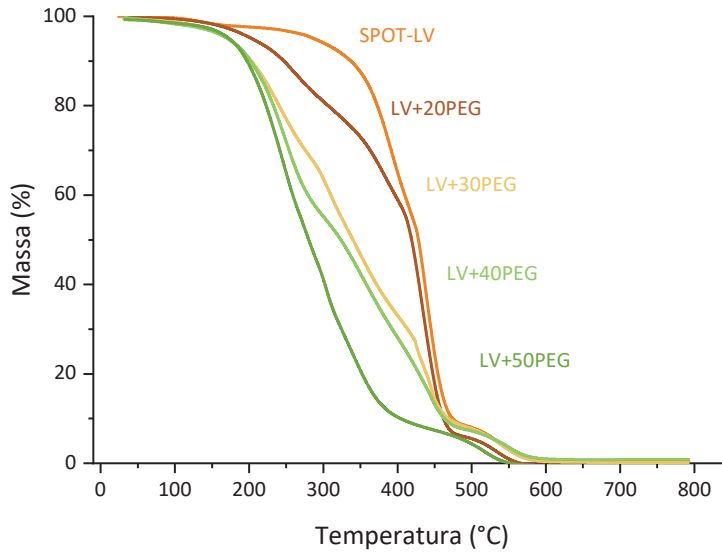


Figura 8-28 Corbes TGA per a la resina SPOT-LV i mesclades d'aquesta amb diferents concentracions de PEG 200.

Com es pot observar, l'addició del PEG 200 en la resina afecta molt en les temperatures de cremat/descomposició del material. Respecte la resina SPOT-LV, a mesura que se li afegeix PEG, el conjunt de la mescla perd massa a temperatures menors. Aquest fenomen està associat a que el PEG impedeix una major reticulació de la resina acrílica, pel que és menys estable i s'elimina a temperatures menors. Si el material es troba completament reticulat, la seva estructura és més rígida i aguanta més temperatura sense perdre massa.

A més a més, a partir d'un 30 % de PEG 200 s'aprecia cada cop menys la diferència entre la temperatura de descomposició del PEG i la de la resina. Com l'objectiu és tenir un material que presenti dos components eliminables a

temperatures diferents, per a portar a terme un processat tèrmic més controlat, s'ha escollit la concentració del 20 % de PEG en resina SPOT-LV com la formulació més idònia. Com a factor extra, aquesta concentració i tipus de PEG a penes incrementen la viscositat respecte la resina base, per el que s'espera que es comportin de forma molt similar un cop afegida la pols ceràmica.

Per preparar la suspensió ceràmica amb la mescla de resina amb PEG 200 s'ha seguit el mateix procediment i formulació que per a la suspensió ceràmica sense PEG. Per tant, la suspensió preparada contindrà un 77,5 % de pols d'alúmina SCHAR, un 2 % de dispersant W969 respecte el contingut en sòlid i un 0,5 % d'antiespumant BYK-A 515 respecte la massa total de la suspensió. La diferència radicarà en que enlloc de tenir un 22,5 % de resina SPOT-LV, aquest percentatge correspondrà a la mescla de resina SPOT-LV amb un 20 % de PEG 200. És a dir, la formulació contindrà un 18 % en pes de resina SPOT-LV i un 4,5 % en pes de PEG 200.

8.4.2 Impressió per SLA-DLP

Per la validació de la formulació s'han imprès el mateix tipus de cilindres que amb anterioritat, Figura 8-8. Per tal de millorar la impressió de les provetes s'ha granallat la superfície de la plataforma d'impressió per tal d'augmentar-ne la rugositat superficial i, al mateix temps, l'adherència de les primeres capes d'impressió a aquesta. S'ha mantingut la mateixa altura de capa que per a les formulacions sense PEG, 75 μm . El temps d'exposició per capa s'ha hagut d'augmentar en base als resultats experimentals fins a 80 s. Per a menys temps d'exposició, l'adherència entre capes del material no és bona. Donat que el contingut en resina de la formulació és menor en aquest

cas, el sistema requereix de més energia per a arribar a una reticulació suficient per a mantenir la forma de l'objecte.

L'aspecte dels cilindres impresos s'ha observat per SEM en les mateixes condicions que en el cas anterior, Figura 8-29. Les micrografies mostren l'estructura per capes dels cilindres impresos, igual que en el cas de les mostres sense PEG.

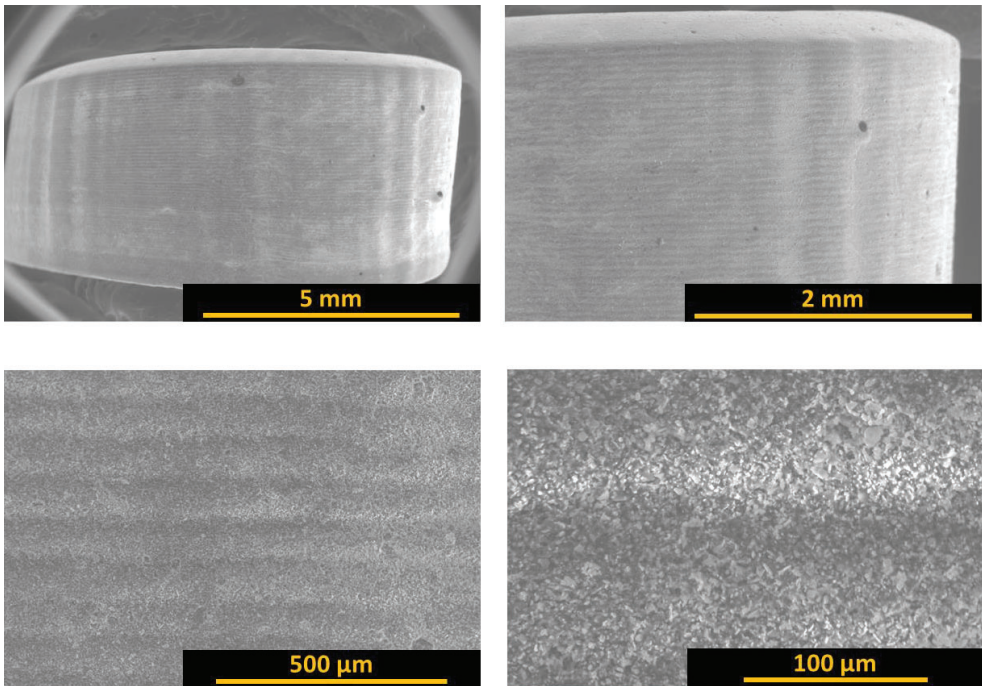


Figura 8-29 Imatges d'electrons retrodispersats de SEM d'un cilindre imprès per SLA-DLP per a la formulació amb un 77,5 % d'alúmina SCHAR i un 22,5 % de mescla de resina SPOT-LV amb un 20 % de PEG 200.

Igual que en el cas anterior, els cilindres s'han mesurat un cop nets per a tenir un control de les dimensions inicials i les toleràncies d'impressió. S'han fabricat un total de 21 mostres. El valor mig del diàmetre és de 10,03 mm amb una desviació estàndard de 0,05 mm, una tolerància d'impressió en el pla de projecció molt elevada, lleugerament superior que per als cilindres sense PEG.

Per a aquesta sèrie de provetes cilíndriques, l'altura mitjana és de 4,7 mm amb una desviació estàndard de 0,2 mm. La precisió respecte les provetes anteriors és molt superior en aquest cas, sobretot, gracies a l'efecte de la rugositat creada sobre la plataforma de construcció, que facilita l'adhesió de la peça sobre ella. La millora en quant a forma final de les peces impreses es veu clarament en les imatges SEM, Figura 8-29.

8.4.3 Tractaments tèrmics

El mescla dels materials de partida, resina més PEG 200, s'ha caracteritzat mitjançant TGA en flux d'aire i nitrogen, en les mateixes condicions que per a la resina sola. Els resultats per al TGA amb flux d'aire es pot observar en la Figura 8-30 de forma comparativa amb el de la resina SPOT-LV sense PEG.

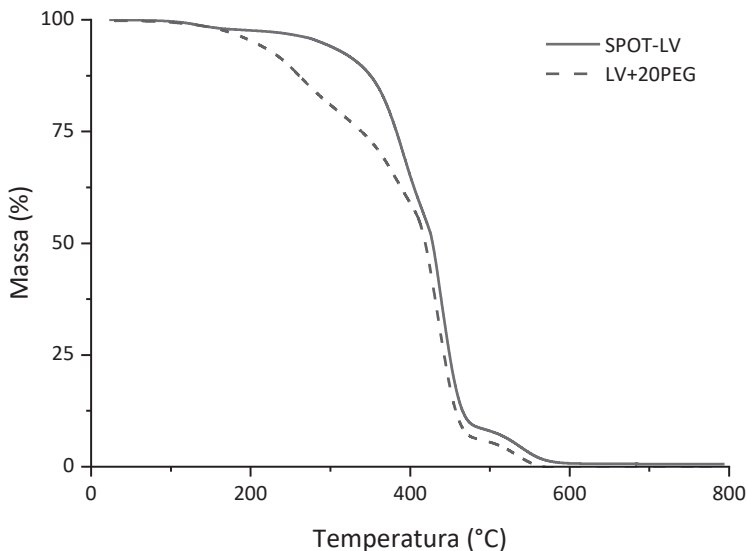


Figura 8-30 Corbes de pèrdua de massa vs temperatura per a la resina SPOT-LV amb 20 % de PEG 200 i sola, realitzats amb flux d'aire.

Es pot observar, que les diferències més rellevants es troben des de 150 °C fins 400 °C on, el material que conté PEG, experimenta una pèrdua de massa molt més significativa. Aquest és l'efecte desitjat, per tal de que l'espai que allibera el PEG, pugui ser utilitzat com a canals de sortida dels gasos de combustió de la resina, sense generar esquerdes. A més alta temperatura, la corba es troba lleugerament desplaçada cap a temperatures més baixes. La presència de menys resina en la formulació i, per tant, menor massa a aquestes temperatures, n'és la causant.

El mateix efecte es veu amb els TGA en flux de nitrogen, Figura 8-31.

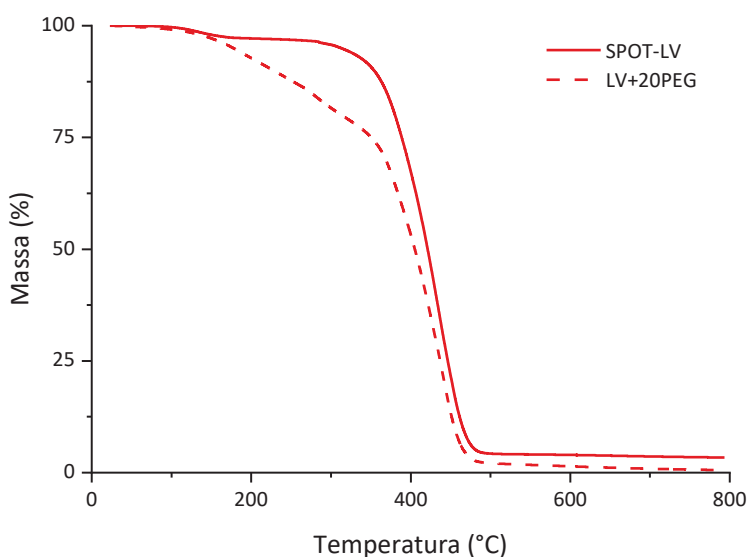


Figura 8-31 TGA de la resina SPOT-LV amb 20 % de PEG 200 i sola, realitzats amb flux de nitrogen.

Destacar també en aquest cas, que el residu restant del procés de descomposició sota nitrogen és menor que sense la presència de PEG. De ser així, el tractament tèrmic sota nitrogen de la mescla estaria afavorit també per aquest factor, ja que quedaria menys material restant com a residu. Aquest

material que resta es cremarà un cop es realitzi el procés de sinteritzat que assoleix temperatures molt superiors.

Igual que en el cas de la resina, els TGA s'han realitzat també amb la metodologia de passos isotèrmics. Les condicions d'assaig són les mateixes; l'equip escalfa a una velocitat de 20 °C/min i quan detecta un canvi de massa major al 2 % de la mostra, s'estabilitza a la temperatura fins que la massa arriba a un valor. Quan arriba a un valor estable, torna a escalfar fins un nou canvi. Els resultats es representen en la Figura 8-32.

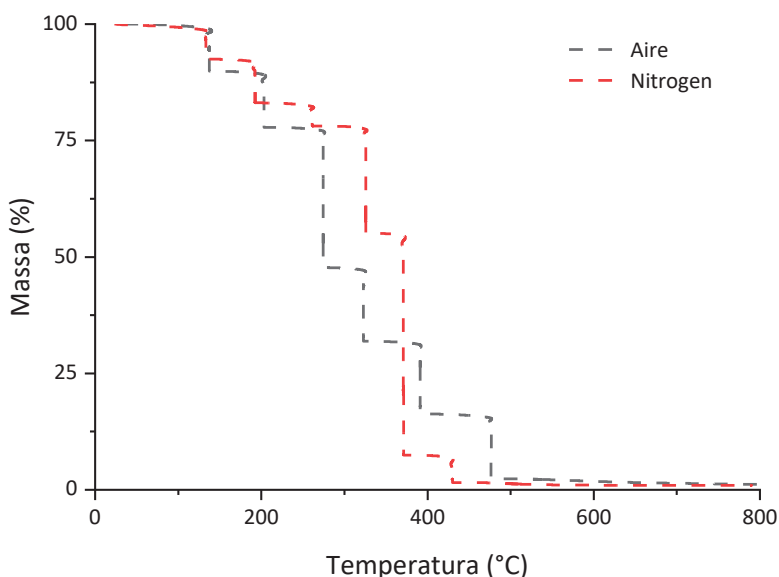


Figura 8-32 Corbes de pèrdua de massa vs temperatura per etapes isotèrmiques amb aire i nitrogen per a la resina SPOT-LV.

La majoria de passos coincideixen amb els de l'assaig per a la resina SPOT-LV, però amb una petita disminució de la temperatura a la que es produeixen. Aquest fet indicaria que el cremat o descomposició d'aquesta formulació està afavorit respecte de l'altra. On canvia molt el comportament és en la zona de

baixes temperatures. La resina sola és estable fins temperatures superiors a 300 °C. En canvi, el PEG, s'elimina per sota aquestes temperatures, entre 150 i 200 °C.

Tenint en compte els resultats, es realitzaran en les peces impreses els 6 mateixos tipus de tractament tèrmic que per a les peces impreses sense PEG. Es mantindrà les velocitats d'escalfament amb anterioritat, Taula 8-2, però afegint un pas isotèrmic extra d'una hora a 150 °C. Com a tal, els tractaments tèrmics es codificaran con TT1b, TT2b, TT,3b, TT4b, TT5b i TT6b, seguint el mateix ordre que amb anterioritat.

Taula 8-2 Tractaments tèrmics proposats.

Tractament tèrmic	Atmosfera	Velocitat variable d'escalfament (°C/min)
TT1b	Aire	1
TT2b	Aire	0,5
TT3b	Aire	0,25
TT4b	Nitrogen	1
TT5b	Nitrogen	0,5
TT6b	Nitrogen	0,25

Per els tractaments tèrmics amb aire, la velocitat d'escalfament variable correspon a la de tots els passos fins 600 °C, igual que en l'etapa anterior. Els perfils per a cada tractament tèrmic es poden visualitzar en la Figura 8-33.

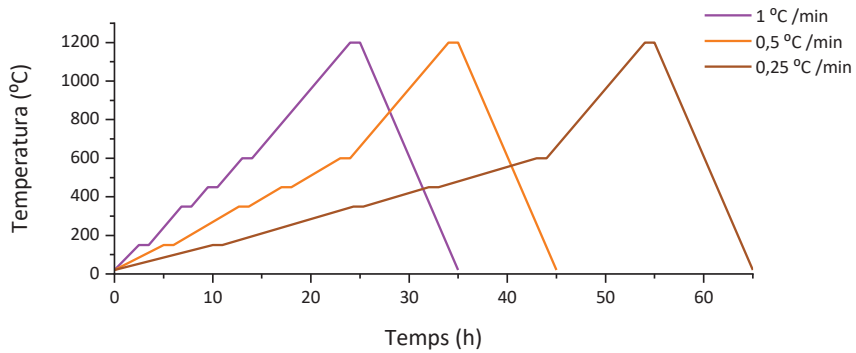


Figura 8-33 Perfil del tractament tèrmic de cremat sense atmosfera controlada TT1b, TT2b i TT3b.

Per els tractaments tèrmics amb nitrogen, l'escalfament fins 150 °C es realitzarà a velocitat constant de 1 °C/min, l'augment fins 350 i 450 °C es farà la velocitat variable designada per a cada tractament i, un cop superat els 450 °C s'augmentarà fins 1200 °C a 1 °C/min. Els perfils d'escalfament figuren en la Figura 8-34.

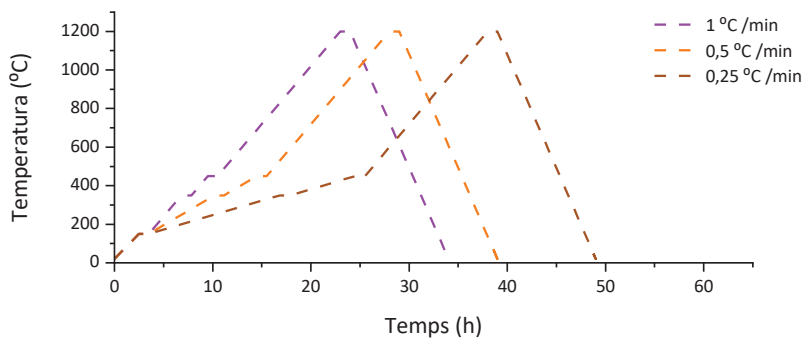


Figura 8-34 Perfil del tractament tèrmic de cremat amb atmosfera de nitrogen TT4b, TT5b i TT6b.

Els tractament tèrmics corresponents s'han realitzat cadascun sobre tres cilindres proveta, aleatoritzats respecte l'ordre d'obtenció d'aquests. Un cop

realitzat el tractament tèrmic, s'han pesat per a determinar-ne la pèrdua de massa durant el cremat.

La pèrdua de massa associada als tractaments tèrmics amb aire és del 26,4 % amb una desviació del 0,5 %. Per als tractaments amb nitrogen la pèrdua de massa és del 25,7 % amb una desviació del 0,5 %. La pèrdua de massa lleugerament inferior en el cas dels tractaments amb nitrogen és indicador de la presència de residus de la descomposició en l'interior de les peces, tal com s'ha observat amb anterioritat per a les peces sense PEG, Figura 8-16.

Si com en l'anterior ocasió, es relaciona el valor de pèrdua de massa amb l'ordre d'impressió, Figura 8-35, s'hi pot observar una petita dependència en les primeres peces, però que enseguida arriba a un valor constant.

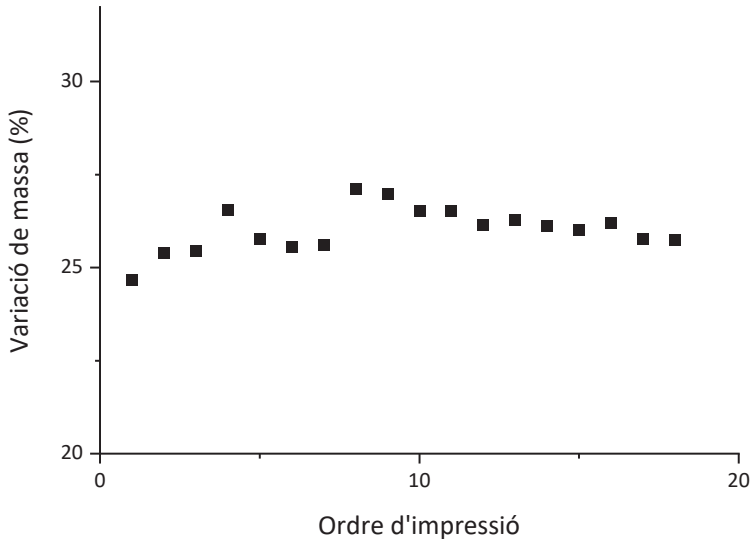


Figura 8-35 Variació de la massa en funció de l'ordre en que s'han fabricat els cilindres amb PEG, independentment del tractament tèrmic utilitzat.

La quantitat de matèria orgànica a eliminar segons la formulació és del 22,5 %. Els valors obtinguts revelen el fet que el material amb el que s'imprimeix presenta una concentració inferior a la esperada, a causa dels fenòmens de sedimentació i la capa superficial menys concentrada, Figura 8-17. Amb tot, la quantitat de fracció eliminada és menor que per a la formulació anterior sense PEG.

8.4.4 Caracterització de les peces ceràmiques

S'ha dut a terme el mateix procediment de caracterització per SEM que per a els cilindres obtinguts amb la formulació sense PEG. En aquest cas, no s'ha detectat cap esquerda produïda durant l'eliminació de l'aglomerant en cap de les peces observades.

Si s'observa les micrografies d'una de les mostres sotmeses a TT1b, Figura 8-36, es pot apreciar com la mostra al complet no presenta esquerdes. L'únic defecte observable és una petita "onada" superficial, producte del procés d'impressió.

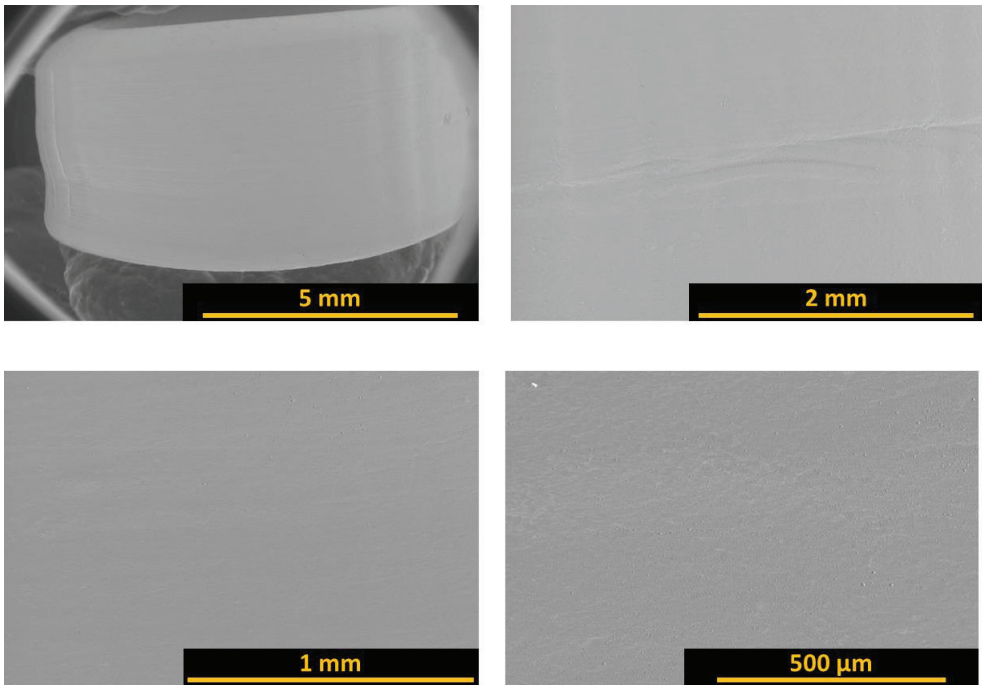


Figura 8-36 Imatges d'electrons retrodispersats de SEM per a cilindres proveta sotmesos al tractament tèrmic TT1b.

En el conjunt de micrografies per a tots els tractaments tèrmics, es pot comprovar la millora en la capacitat d'impressió de l'equip. Els cilindres presenten molts menys defectes de fabricació, i els que es poden observar són molt menys notables.

Alguns defectes d'impressió es poden observar en una de les peces sotmeses al TT2b, Figura 8-37. En aquest cilindre es pot observar com el moviment de les capes unes sobre les altres, ha generat un defecte considerable en un dels laterals.

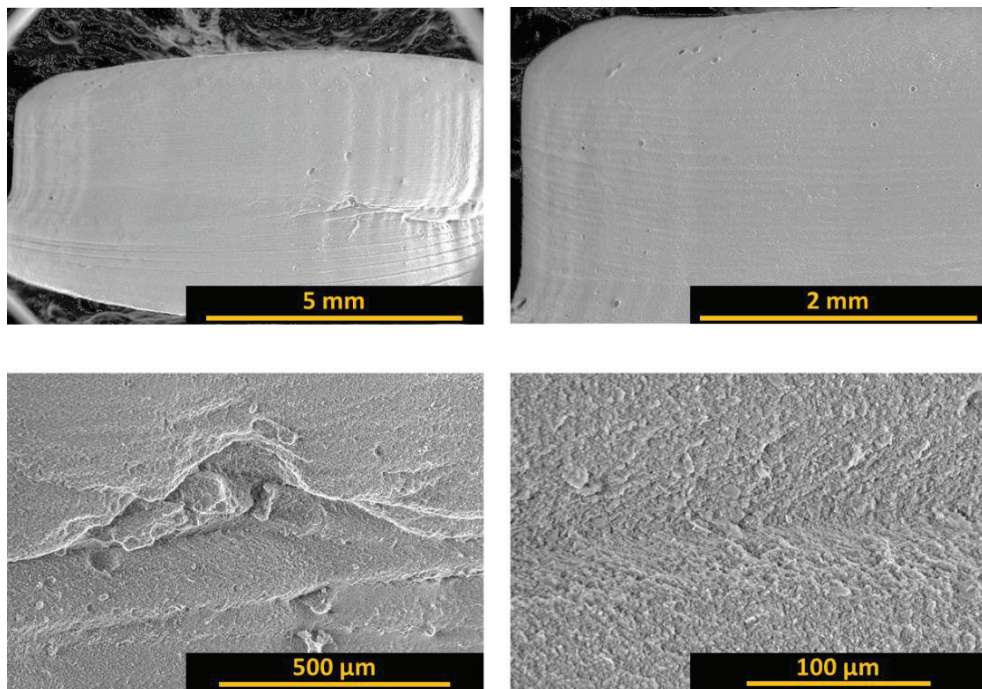


Figura 8-37 Imatges d'electrons retrodispersats de SEM per a cilindres proveta sotmesos al tractament tèrmic TT2b.

Anteriorment, per a la formulació sense PEG, s'havia observat com la presència de defectes induïa l'aparició d'esquerdes en molts casos. No és el cas per a aquest material.

Les micrografies dels cilindres baix el TT3b, Figura 8-38, mostren altres tipus de defectes d'impressió. Com en les anteriors, aquest defectes d'impressió no han arribat a generar problemes durant l'eliminació de l'aglomerant.

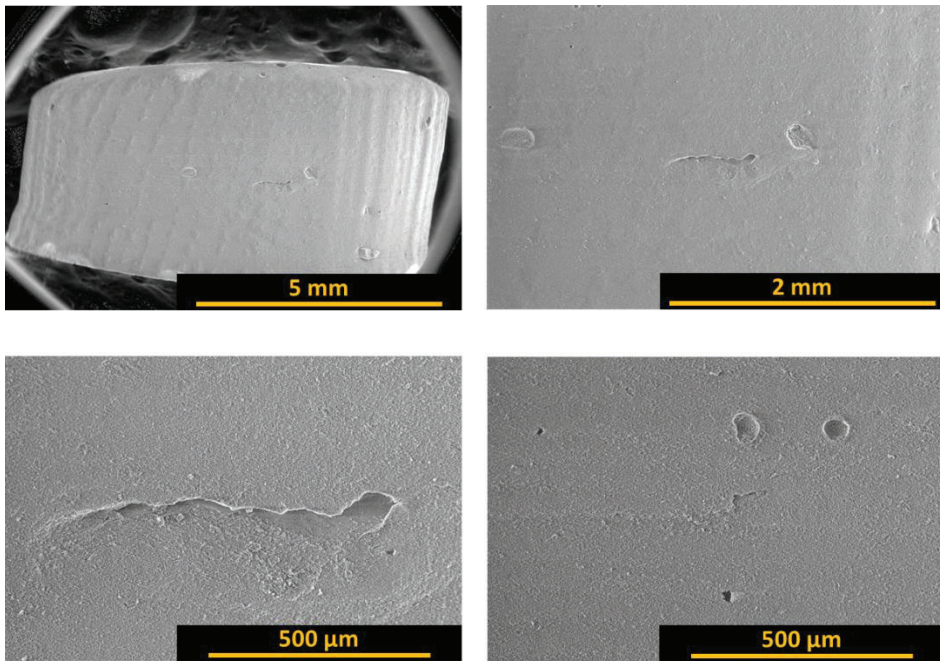


Figura 8-38 Imatges d'electrons retrodispersats de SEM per a cilindres proveta sotmesos al tractament tèrmic TT3b.

El comportament de les peces sota els tractaments tèrmics amb atmosfera de nitrogen és el mateix. No es veu cap defecte generat durant el procés d'eliminació de la part orgànica.

El que si s'observa en la majoria de casos és la presència de defectes d'impressió com en els altres tractaments tèrmics. Gran part d'aquest defectes són deguts al moviment de capes durant la impressió, que generen petits canals amb facilitat per a generar esquerdes. Tal com es pot comprovar en la Figura 8-39, la Figura 8-40 i la Figura 8-41, aquest material no ha generat cap esquerda ni defecte extra associat a l'eliminació de la resina.

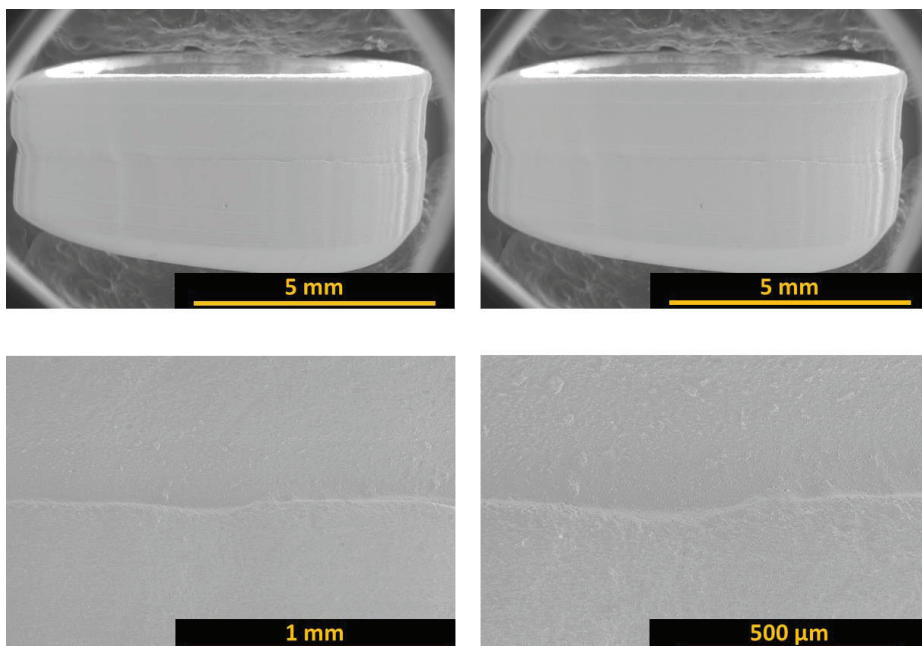


Figura 8-39 Imatges d'electrons retrodispersats de SEM per a cilindres sotmesos al tractament tèrmic TT4b.

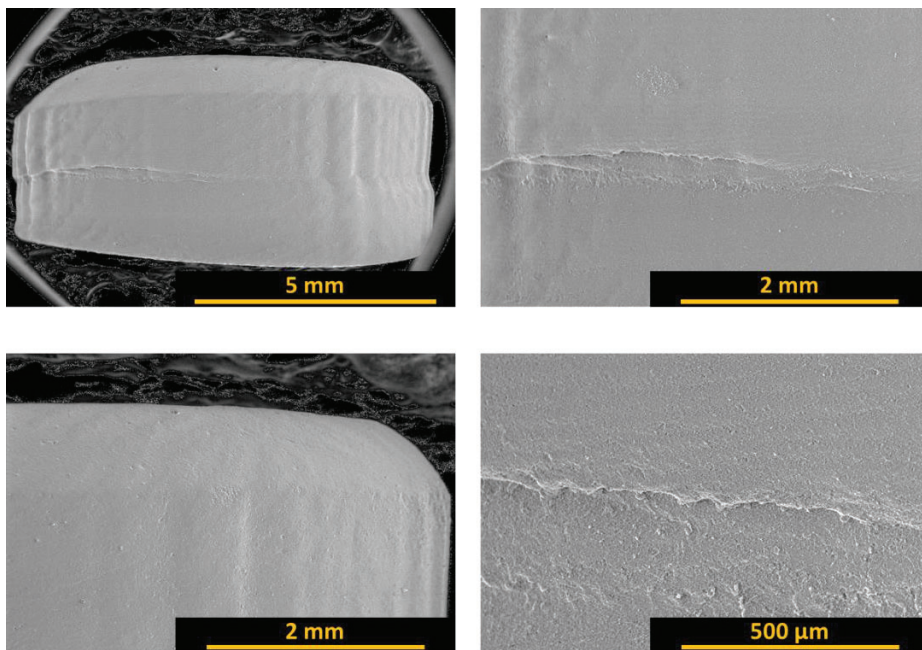


Figura 8-40 Imatges d'electrons retrodispersats de SEM per a cilindres sotmesos al tractament tèrmic TT5b.

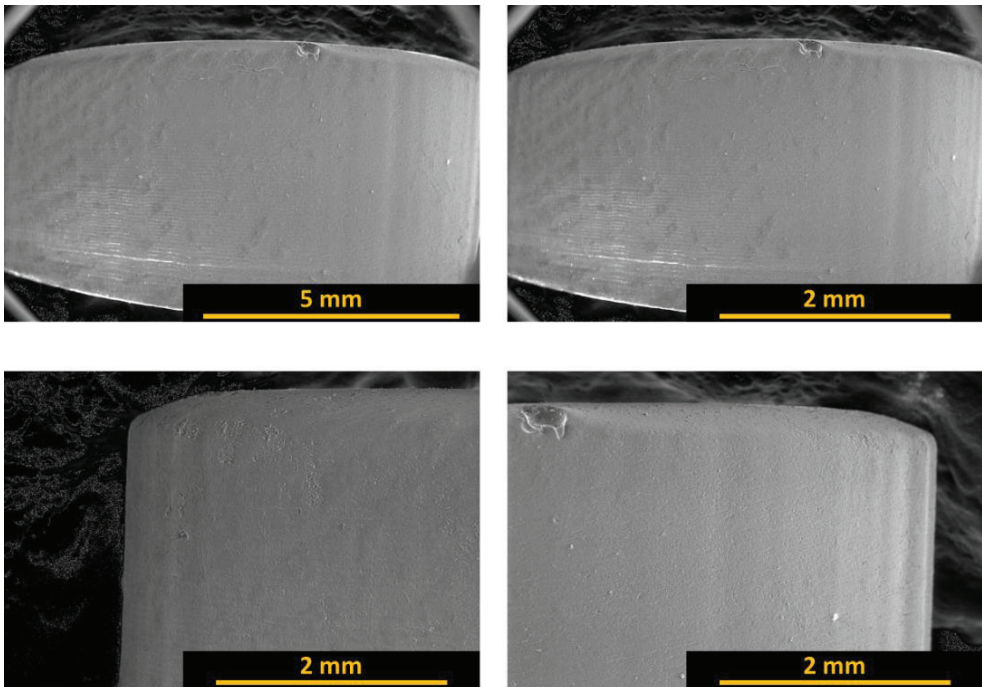


Figura 8-41 Imatges d'electrons retrodispersats de SEM per a cilindres sotmesos al tractament tèrmic TT6b.

De la mateixa manera que en el procediment sense PEG, algunes de les peces obtingudes s'han sinteritzat mitjançant un tractament tèrmic a 1600 °C durant dues hores amb velocitats d'escalfament i refredament de 2 °C/min. S'ha determinat la densitat de les peces finals i les contraccions de la peça.

Mitjançant una balança hidroestàtica i el mètode d'Arquímedes per a determinar la densitat, s'ha calculat la densitat per volum, la densitat aparent i la porositat aparent, seguint el procediment explicat amb anterioritat. L'alúmina final presenta una densitat per volum de 2,34 g/cm³ amb una desviació estàndard de 0,05 g/cm³, una densitat aparent de 3,91 g/cm³ amb una desviació de 0,06 g/cm³ i una porositat aparent del 40 %. Els valors de densificació coincideixen amb els obtinguts amb la formulació sense PEG. Com

el procés de sinteritzat ha estat el mateix, és esperable que els valors obtinguts siguin similars.

S'ha determinat la contracció de les peces a partir del diàmetre imprès i el diàmetre final després del sinteritzat. El valor de la contracció de les peces és del $7,0 \pm 0,4$ %.

El tractament tèrmic més indicat és a 1 °C/min de velocitat d'escalfament amb passos isotèrmics a 150 , 350 , 450 i 600 °C en aire, facilitant el procés al no requerir atmosfera controlada.

8.5 Conclusions

S'ha aconseguit una formulació molt concentrada en alumina susceptible de ser impresa per SLA-DLP amb una alta càrrega ceràmica del $77,5$ % en pes - 49 % en volum- i capaç de ser tractada tèrmicament a l'aire en processos curts i sense generar defectes gràcies a la incorporació de PEG en la seva formulació.

S'ha determinat que el millor dispersant per a la formulació de suspensions molt carregades és el BYK W 969, basat en una solució de la sal d'un copolímer acídic hidroxifuncional. La concentració de dispersant òptima és del 2 % en contingut de dispersant respecte el sòlid.

La quantitat de sòlid s'ha optimitzat al $77,5$ % en pes o 49 % en volum, amb una viscositat menor a 10 Pa·s, que correspon al límit escollit per al funcionament correcte de l'equip SLA-DLP.

A la formulació se l'hi ha afegit un 0,5 % de antiespumant BYK A 515 respecte la massa total de la tinta per a evitar la formació de bombolles.

S'ha formulat una tinta amb un 77,5 % d'alúmina SCHAR i un 22,5 % de resina SPOT-LV, més un 2 % de dispersant BYK W 969 i antiespumant BYK A 515. S'han imprès cilindres amb l'equip SLA-DLP a una altura de capa de 75 µm a 60 s d'exposició per capa.

S'han determinat els tractament tèrmics més idonis per a l'eliminació de la part orgànica, amb aire i nitrogen. S'ha definit un cremat per passos amb pauses isotèrmiques a 350, 450 i 600 °C.

S'ha afegit un últim increment de temperatura en el procés d'eliminació de l'aglomerant fins 1200 °C per a presinteritzar el material i augmentar-ne la capacitat de manipulació. Aquesta última etapa sempre s'ha fet a 1 °C/min.

L'eliminació de la part orgànica en atmosfera d'aire i en tot el rang de velocitats d'escalfament, entre 0,25 i 1 °C/min, han provocat esquerdes en les peces. Les esquerdes és reduïxen si la velocitat d'escalfament és menor. En canvi, en atmosfera de nitrogen s'obtenen peces lliures de defectes a partir de 0,5 °C/min o inferiors.

Per tant, el tractament tèrmic més ràpid per a l'eliminació de la part orgànica per a la formulació és a 0,5 °C/min de velocitat d'escalfament, amb passos isotèrmics a 350, 450 i 600 °C d'una hora de duració, tot en atmosfera de nitrogen.

Per millorar-ne el cremat de la part orgànica, s'ha afegit PEG en la formulació. S'ha determinat a partir d'assajos de viscositat i TGA que l'addició

d'un 20 % de PEG 200 sobre el total de resina millora el comportament de cremat sense canviar la viscositat de la resina inicial.

Per tant, s'ha formulat un tinta millorada amb un 77,5 % en pes d'alúmina SCHAR, un 17,5 % de resina SPOT-LV i un 4,5 % de PEG 200. Els valors de 2 % de dispersant BYK W 969 i 0,5 % d'antiespumant BYW A 515 s'han mantingut iguals.

L'addició de PEG 200 incorpora la necessitat d'un pas extra a 150 °C per a l'eliminació d'aquest en el tractament tèrmic. La resta de passos isoterms a 350, 450 i 600 °C del tractament tèrmic són els mateixos que la formulació sense PEG 200.

Els cilindres s'han imprès a 75 µm d'altura de capa i 80 s d'exposició per capa.

Per aquesta formulació de la suspensió concentrada d'alúmina amb PEG 200, totes les peces obtingudes no presenten esquerdes després de l'eliminació de la part orgànica en tot el rang estudiat entre 0,25 i 1 °C/min, tant en atmosfera de nitrogen com en atmosfera d'aire. La incorporació de PEG 200 facilita l'eliminació de la part orgànica de les peces impreses en tots els casos. Per tant, aquesta eliminació de la part orgànica es pot realitzar a velocitats més altes i sense necessitat d'atmosfera controlada en comparació a les formulacions sense PEG 200, traduint-se en tractaments tèrmics més curts i econòmics.

El tractament tèrmic de cremat per a la formulació amb PEG més ràpid és a 1 °C/min de velocitat d'escalfament amb passos isotèrmics a 150, 350, 450 i 600 °C en aire, facilitant el procés al no requerir atmosfera controlada.

Un cop sinteritzats a 1600 °C durant 2 hores, els cilindres resultants de l'eliminació de la part orgànica presenten una contracció del 7 %, lleugerament inferior al 8,6 % de les formulacions sense PEG 200. La densitat en volum, aparent i porositat són similars per a les peces ceràmiques finals obtingudes per a les dos formulacions emprades, amb i sense PEG 200.

CAPÍTOL 9

CONCLUSIONS

S'han formulat suspensions ceràmiques d'alúmina, poc concentrades per a reforç mecànic i molt concentrades per a l'obtenció de peces d'alúmina, susceptibles de ser utilitzades per diferents configuracions de tecnologies de fabricació additiva basades en estereolitografia, SLA-DLP i SLA-LCD.

Per cadascun dels capítols 5, 6, 7 i 8 s'ha descrit almenys una formulació imprimible que presenta una millora respecte el punt de partida.

S'ha formulat una suspensió susceptible de ser impresa mitjançant l'equip SLA-DLP, que millora les propietats des d'un punt de vista mecànic respecte les resines acríliques sense reforçar.

Determinar el grau de conversió del material a estudiar ha estat un factor clau a l'hora de caracteritzar les seves propietats mecàniques. L'espectroscòpia per FT-IR ha resultat útil per a determinar el grau de conversió de la resina SPOT-HT, a partir de la integració del pic a 810 cm^{-1} respecte l'àrea del pic invariable de l'acrilat a 1730 cm^{-1} . El grau de conversió màxim assolible per la resina SPOT-HT amb l'equip SLA-DLP és del 81 %.

L'aplicació del model matemàtic de fotopolimerització frontal ha permès determinar el temps d'exposició que assegura la conversió màxima de la resina base. Aquest temps és d'un mínim de 4 s per capa de $75\text{ }\mu\text{m}$ de gruix per a la correcta impressió de les provetes.

La caracterització de les propietats mecàniques a compressió de les provetes impreses amb la resina SPOT-HT presenta un mòdul elàstic de 220 MPa en totes les direccions estudiades, X, Y i Z. Per tant, el material imprès obtingut és isotròpic.

S'han obtingut tintes imprimibles per SLA-DLP a partir de suspensions d'alúmina SCHAR al 5, 10 i 15 %, fent ús del dispersant DISPERBYK 2013 al 0,5 % en massa respecte la massa de sòlid en cada cas. Les suspensions obtingudes presenten una baixa viscositat, màxim 160 mPa·s, molt similar a la de la resina base de 140 mPa·s.

L'ús d'una concentració del 0,4 % d'antiespumant BYK 1794 respecte la massa total de la suspensió ha permès l'obtenció de les tintes sense que generin espuma durant el mesclat i procés d'impressió, evitant defectes d'impressió.

Els assajos de FT-IR determinen que la conversió màxima de les tintes amb contingut d'alúmina no canvia respecte la resina SPOT-HT. A partir del model i els valors de profunditat de curat es determina que els temps d'exposició per capa de 75 μm són de 9, 10 i 12 s per a les tintes al 5, 10 i 15 % d'alúmina, respectivament. Aquests valors s'empren satisfactòriament per a l'obtenció de provetes per a assajos mecànics a compressió en cadascuna de les direccions preferents de fabricació de l'equip.

El valor màxim de mòdul elàstic a compressió s'obté per a les provetes impreses amb la suspensió al 10 % de contingut en alúmina SCHAR amb un valor de 600 MPa. Totes les provetes estudiades tenen propietats mecàniques isotròpiques.

En conclusió, l'ús del model FPP permet obtenir el temps d'irradiació necessari per a mantenir el grau de conversió del polímer controlat. D'aquesta forma, es pot obtenir resultats més reproduïbles i comparatius. El material obtingut incrementa el mòdul elàstic del material base de 220 MPa fins 600 MPa per a un contingut òptim d'alúmina del 10 %.

Les propietats mecàniques obtingudes per a les resines impreses per SLA-LCD són superiors a les propietats mecàniques de les resines impreses per SLA-DLP. El grau de conversió del material s'ha demostrat molt rellevant en les propietats mecàniques i el factor diferencial entre una tecnologia i l'altra.

El valor de conversió màxima de la resina SPOT-HT és del 81 % sent el mateix tant per a la resina impresa per SLA-LCD com per SLA-DLP. Per contra, els valors de profunditat de curat són força menors per a la resina impresa per SLA-LCD, ja que aquest fet està determinat per la capacitat de penetració de la radiació produïda per un equip i l'altre. Aplicant el model de fotopolimerització frontal descrit, s'ha determinat que amb els nous valors per a la profunditat de curat obtinguts, es requereix d'un temps de 9 s per capa per a arribar al mateix grau de conversió que el sistema SLA-DLP, sent aquets 9 s superiors als 4 s necessaris per al sistema SLA-DLP.

La resina SPOT-HT polimeritzada per al sistema SLA-LCD a 9 s per capa presenta anisotropia en totes les configuracions d'assaig mecànic: tracció, compressió i flexió. Per exemple, el mòdul elàstic a flexió és de 490 MPa en X i de 750 MPa en Z. En canvi, al augmentar l'exposició a 27 s per capa, les provetes impreses presenten propietats mecàniques gairebé isotròpiques. Per exemple, el mòdul elàstic a flexió és de 760 MPa en X i de 750 MPa en Z.

Per tant, el model FPP no és capaç de predir correctament el temps de conversió màxima, ja que majors temps d'exposició segueixen incrementant els valors de mòdul elàstic. El model FPP no és útil per a determinar el màxim en les propietats obtingudes per el sistema SLA-LCD. El model FPP funciona correctament en el sistema SLA-DLP però no en el sistema SLA-LCD.

Les provetes impreses per SLA-LCD presenten majors mòduls d'emmagatzematge i pèrdues en la regió vítria i en la regió gomosa, així com majors valors de T_g , respecte les provetes impreses per SLA-DLP.

L'inici de la caiguda de propietats mecàniques (T_{loss}) és produeix a temperatures lleugerament inferiors en la proveta impresa a 3 s d'exposició per a l'equip LCD que en la proveta impresa a 4 s per DLP. A mesura que augmenta el temps d'exposició en les provetes LCD, augmenta la temperatura d'inici de la caiguda de propietats. Tot i així, la resina per DLP i la resina per LCD a 3 s d'exposició presenten una T_g molt semblant, i a 9 s i 27 s d'exposició tenen una T_g més elevada i semblant entre elles. En canvi, l'arribada a l'estat gomós (T_{tan}) es produeix a temperatures molt més elevades per a les mostres impreses per LCD i augmenta amb el temps d'exposició.

L'ús del dispersant BYK P 105 i l'alúmina GRA_D millora l'estabilitat de les suspensions d'alúmina. El contingut en BYK P 105 òptim és un 2 % respecte del contingut en sòlid per a el rang d'alúmina del 2,5 al 10 % en pes. Les suspensions presenten una viscositat màxima de 210 mPa·s amb comportament newtonià.

En el rang entre un 2,5 i un 10 % de contingut en alúmina, les provetes impreses que presenten un major mòdul elàstic a flexió són les reforçades amb un 5 % d'alúmina, tant a 9 com a 27 s d'exposició per capa.

Les tintes impreses a 3 s d'exposició per capa no mostren cap tendència en quant a mòdul elàstic en funció de la composició i presenten mòduls més baixos que per a 9 s.

La tinta amb un 5 % de contingut d'alúmina GRA_D presenta el major mòdul elàstic a flexió amb un valor de 890 MPa per a un temps d'exposició per capa de 27 s, que incrementa lleugerament el valor de mòdul elàstic respecte la resina base. Tot i que els materials a 27 s d'exposició presenten mòduls més elevats, s'ha detectat que en aquests temps apareixen els primers indicadors de que el material està sofrint degradació associada a la sobreexposició de radiació. Per tant, aquest material presenta un òptim de propietats entre 9 i 27 s de temps d'exposició. El mòdul elàstic a 9 s d'exposició és de 720 MPa.

Els assajos per DMA corroboren que l'increment de propietats mecàniques en funció del temps d'exposició es deu a l'augment del grau de reticulació del material.

La incorporació de partícules ceràmiques no mostra canvis significatius en el valor del mòdul d'emmagatzematge per a les tintes formulades. En canvi, mostra variació en la T_g característica per a cada material que, al estar en el rang de temperatures de treball habitual, genera diferències significatives en els valors obtinguts de mòdul per assajos mecànics.

A un mateix temps d'exposició, el valor de T_g és més elevat a mesura que augmenta el contingut d'alúmina. Aquest comportament es corrobora per als materials impresos a 3 i 9 s d'exposició per capa, però no segueix el mateix perfil per a els materials a 27 s d'exposició per capa. Per a aquest temps d'exposició, la màxima reticulació ja s'ha aconseguit, obtenint un valor màxim de 36,66 °C de T_g per a el material amb un 2,5 % en pes d'alúmina GRA_D i un

2 % de dispersant BYK P 105. En canvi, a mesura que augmenta el contingut en alumina, la T_g a aquest temps disminueix a causa d'un impediment físic per a seguir entrecruant les cadenes de polímer.

En conclusió, per a la resina i les tintes obtingudes per SLA-LCD, els mòduls elàstics són superiors als obtinguts per SLA-DLP. La baixa T_g de les provetes impreses per SLA-DLP fa que l'increment del mòdul en regió gomosa per l'addició de partícules es pugui caracteritzar mitjançant assajos mecànics estàtics. En canvi, per a les materials obtinguts per SLA-LCD, al presentar una T_g major, en temperatures d'assaig, petites diferències en el valor de conversió o en la realització de l'assaig dificulten la determinació de la millora de les propietats al trobar-se en una regió de transició i no d'equilibri.

Per la introducció d'un component epòxid de curat tèrmic, la resina SPOT-HT presenta més estabilitat tèrmica que la resina SPOT-E. Com a base per a la formulació de resines híbrides curades tèrmicament, la resina SPOT-HT serà millor donat que els seus components són més estables amb la temperatura, la resina SPOT-E presenta pèrdues de massa a temperatures relativament baixes, dificultant un procés de postcurat sense degradació.

L'anhídrid utilitzat en la formulació de les resines híbrides també presenta pèrdua de massa a temperatures inferiors als 200 °C, limitant els tractaments tèrmics de postcurat a 120 °C.

El procés de postcurat tèrmic presenta dues etapes, una primera on la part acrílica acaba de polimeritzar, i una segona on polimeritza la part epoxídica. Els dos curats tèrmics es poden aconseguir a temperatures de 120 °C per a evitar l'excessiva degradació del material, augmentant el temps de processat a aquesta temperatura.

Les resines híbrides HT60 i E60 presenten viscositats superiors que les resines només acríliques, de 400 i 460 mPa·s, respectivament, sent adients per a la impressió amb SLA-LCD.

La impressió de les resines es pot dur a terme a qualsevol temps d'exposició per capa, donat que el tractament tèrmic posterior acaba el curat de la part acrílica i la part epoxídica, homogeneïtzant els materials.

Tant la resina HT60 com la resina E60 presenten el mateix mòdul elàstic a flexió de 2 GPa un cop tractades tèrmicament. El tractament tèrmic provoca esquerdes superficials en les provetes de la resina HT60.

Les esquerdes produïdes en la superfície del material HT60 durant el processat tèrmic fan que aquestes presentin una tensió màxima de ruptura molt inferior a la resta de materials assajats.

Les suspensions d'alúmina GRA_D amb les resines híbrides HT60 i E60, amb la mateixa formulació que per a la resina reforçada HT, presenten una bona estabilitat, amb un percentatge de retenció superior al 90 % passada una setmana en repòs.

Els mòduls de flexió per a les provetes de resina híbrida HT60 reforçades amb alúmina GRA_D no mostren un màxim de propietats mecàniques clar en el rang estudiat entre un 2,5 i 10 % en pes d'alúmina. En canvi, per a la resina híbrida E60 reforçada amb alúmina s'assoleix un màxim de mòdul elàstic a flexió en la composició al 7,5 % en pes d'alúmina de 2,2 GPa.

Les provetes impreses amb les suspensions de resina HT60 i alúmina no presenten esquerdes superficials un cop sotmesos al tractament tèrmic,

incrementant la seva tensió màxima de ruptura respecte de les que no tenen alúmina.

A les resines híbrides HT60 reforçades, la T_g disminueix al augmentar la càrrega ceràmica, ja que les partícules impedeixen la reticulació del material base. En el cas de les resines híbrides E60 reforçades s'ha observat un màxim en la T_g per a la concentració al 7,5 % de alúmina, aconseguint també el màxim mòdul elàstic a flexió a aquesta concentració.

Algunes de les mostres assajades per DMA com la resina E60 i la majoria dels materials compostos basats amb HT60, presenten senyals associades a l'aparició d'una fase semicristal·lina.

L'addició de partícules aporta una lleugera millora en el mòdul elàstic dels materials formulats. A més a més, s'aconsegueix evitar esquerdes durant el curat dels materials basats amb la resina HT60, millorant la seva resistència final.

Per el que fa a les suspensions per a l'obtenció de peces d'alúmina, s'ha aconseguit una formulació molt concentrada en alúmina susceptible de ser impresa per SLA-DLP amb una alta càrrega ceràmica del 77,5 % en pes -49% en volum- i capaç de ser tractada tèrmicament a l'aire en processos curts i sense generar defectes gràcies a la incorporació de PEG en la seva formulació.

S'ha determinat que el millor dispersant per a la formulació de suspensions molt carregades és el BYK W 969, basat en una solució de la sal d'un copolímer acídic hidroxi-funcional. La concentració de dispersant òptima és del 2 % en contingut de dispersant respecte el sòlid.

La quantitat de sòlid s'ha optimitzat al 77,5 % en pes o 49 % en volum, amb una viscositat menor a 10 Pa·s, que correspon al límit escollit per al funcionament correcte de l'equip SLA-DLP.

A la formulació se l'hi ha afegit un 0,5 % de antiespumant BYK A 515 respecte la massa total de la tinta per a evitar la formació de bombolles.

S'ha formulat una tinta amb un 77,5 % d'alúmina SCHAR i un 22,5 % de resina SPOT-LV, més un 2 % de dispersant BYK W 969 i antiespumant BYK A 515. S'han imprès cilindres amb l'equip SLA-DLP a una altura de capa de 75 µm a 60 s d'exposició per capa.

S'han determinat els tractament tèrmics més idonis per a l'eliminació de la part orgànica, amb aire i nitrogen. S'ha definit un cremat per passos amb pauses isotèrmiques a 350, 450 i 600 °C.

S'ha afegit un últim increment de temperatura en el procés d'eliminació de l'aglomerant fins 1200 °C per a presinteritzar el material i augmentar-ne la capacitat de manipulació. Aquesta última etapa sempre s'ha fet a 1 °C/min.

L'eliminació de la part orgànica en atmosfera d'aire i en tot el rang de velocitats d'escalfament, entre 0,25 i 1 °C/min, han provocat esquerdes en les peces. Les esquerdes és redueixen si la velocitat d'escalfament és menor. En canvi, en atmosfera de nitrogen s'obtenen peces lliures de defectes a partir de 0,5 °C/min o inferiors.

Per tant, el tractament tèrmic més ràpid és a 0,5 °C/min de velocitat d'escalfament, amb passos isotèrmics a 350, 450 i 600 °C d'una hora de duració, tot en atmosfera de nitrogen.

Per millorar-ne el cremat de la part orgànica, s'ha afegit PEG en la formulació. S'ha determinat a partir d'assajos de viscositat i TGA que l'addició d'un 20 % de PEG 200 sobre el total de resina millora el comportament de cremat sense canviar la viscositat de la resina inicial.

Per tant, s'ha formulat un tinta millorada amb un 77,5 % en pes d'alúmina SCHAR, un 17,5 % de resina SPOT-LV i un 4,5 % de PEG 200. Els valors de 2 % de dispersant BYK W 969 i 0,5 % d'antiespumant BYW A 515 s'han mantingut iguals.

L'addició de PEG 200 incorpora la necessitat d'un pas extra a 150 °C per a l'eliminació d'aquest en el tractament tèrmic. La resta de passos isoterms a 350, 450 i 600 °C del tractament tèrmic són els mateixos que la formulació sense PEG 200.

Els cilindres s'han imprès a 75 µm d'altura de capa i 80 s d'exposició per capa.

Per aquesta formulació de la suspensió concentrada d'alúmina amb PEG 200, totes les peces obtingudes no presenten esquerdes després de l'eliminació de la part orgànica en tot el rang estudiat entre 0,25 i 1 °C/min, tant en atmosfera de nitrogen com en atmosfera d'aire. La incorporació de PEG 200 facilita l'eliminació de la part orgànica de les peces impreses en tots els casos. Per tant, aquesta eliminació de la part orgànica es pot realitzar a velocitats més altes i sense necessitat d'atmosfera controlada en comparació a les formulacions sense PEG 200, traduint-se en tractaments tèrmics més curts i econòmics.

El tractament tèrmic més ràpid és a 1 °C/min de velocitat d'escalfament amb passos isotèrmics a 150, 350, 450 i 600 °C en aire, facilitant el procés al no requerir atmosfera controlada.

Un cop sinteritzats a 1600 °C durant 2 hores, els cilindres resultants de l'eliminació de la part orgànica presenten una contracció del 7 %, lleugerament inferior al 8,6 % de les formulacions sense PEG 200. La densitat en volum, aparent i porositat són similars per a les peces ceràmiques finals obtingudes per a les dos formulacions emprades, amb i sense PEG 200.

Referències

- [1] Hull; Charles W., Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography, US4575330, 1986.
- [2] A. Bandyopadhyay, S. Bose, eds., Additive Manufacturing, 1st Edition, CRC Press, Boca Raton, 2016.
- [3] T.D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K.T.Q. Nguyen, D. Hui, Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, *Compos B Eng.* 143 (2018) 172–196. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>.
- [4] J. Cesarano, A review of robocasting technology, *Materials Research Society Symposium - Proceedings.* 542 (1999) 133–139. <https://doi.org/10.1557/proc-542-133>.
- [5] Z. Fu, M. Freihart, L. Wahl, T. Fey, P. Greil, N. Travitzky, Micro- and macroscopic design of alumina ceramics by robocasting, *J Eur Ceram Soc.* 37 (2017) 3115–3124. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.052>.
- [6] A. Zocca, P. Colombo, C.M. Gomes, J. Günster, Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities, *Journal of the American Ceramic Society.* 98 (2015) 1983–2001. <https://doi.org/10.1111/jace.13700>.
- [7] S.C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, R. Mülhaupt, Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing, *Chem Rev.* 117 (2017) 10212–10290. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00074>.

-
- [8] Formlabs, SLA o DLP: guía comparativa de impresoras 3D de resina, <https://Formlabs.Com/Es/Blog/Comparacion-Impresoras-3d-Resina-Sla-Dlp/>. (2022).
- [9] B. Oezkan, F. Sameni, S. Karmel, D.S. Engstrøm, E. Sabet, A systematic study of vat-polymerization binders with potential use in the ceramic suspension 3D printing, *Addit Manuf.* 47 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102225>.
- [10] Z. Quan, A. Wu, M. Keefe, X. Qin, J. Yu, J. Suhr, J.H. Byun, B.S. Kim, T.W. Chou, Additive manufacturing of multi-directional preforms for composites: Opportunities and challenges, *Materials Today.* 18 (2015) 503–512. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.05.001>.
- [11] D. Karalekas, D. Rapti, E.E. Gdoutos, A. Aggelopoulos, Investigation of shrinkage-induced stresses in stereolithography photo-curable resins, *Exp Mech.* 42 (2002) 439–444. <https://doi.org/10.1177/001448502321548283>.
- [12] Y. Yagci, S. Jockusch, N.J. Turro, Photoinitiated polymerization: Advances, challenges, and opportunities, *Macromolecules.* 43 (2010) 6245–6260. <https://doi.org/10.1021/ma1007545>.
- [13] J.W. Halloran, *Ceramic Stereolithography: Additive Manufacturing for Ceramics by Photopolymerization*, 2016. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-031841>.
- [14] M.L. Griffith, J.W. Halloran, 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>.
- [15] S.L. Sing, W.Y. Yeong, F.E. Wiria, B.Y. Tay, Z. Zhao, L. Zhao, Z. Tian, S. Yang, Direct selective laser sintering and melting of ceramics: A review, *Rapid Prototyp J.* 23 (2017) 611–623. <https://doi.org/10.1108/RPJ-11-2015-0178>.
- [16] E. Feilden, E.G.T. Blanca, F. Giuliani, E. Saiz, L. Vandeperre, Robocasting of structural ceramic parts with hydrogel inks, *J Eur Ceram Soc.* 36 (2016) 2525–2533. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.03.001>.
- [17] B. Derby, Additive Manufacture of Ceramics Components by Inkjet Printing, *Engineering.* 1 (2015) 113–123. <https://doi.org/10.15302/J-ENG-2015014>.

-
- [18] A. Mostafaei, A.M. Elliott, J.E. Barnes, F. Li, W. Tan, C.L. Cramer, P. Nandwana, M. Chmielus, Binder jet 3D printing—Process parameters, materials, properties, modeling, and challenges, *Prog Mater Sci.* 119 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100707>.
- [19] G. Liu, X. Zhang, X. Chen, Y. He, L. Cheng, M. Huo, J. Yin, F. Hao, S. Chen, P. Wang, Z. Cao, J. Lu, Additive manufacturing of structural materials, *Materials Science and Engineering R: Reports.* 145 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100596>.
- [20] J. Gonçalves Fernandes, Development and optimization of a low temperature co-fired ceramic suspension for mask-image-projection-based stereolithography, *Universitat de Barcelona*, 2019.
- [21] M. Wagner, *Thermal Analysis in Practice*, Mettler Toledo, 2009.
- [22] TA Instruments - Waters LLC, *Dynamic Mechanical Analysis: Basic Theory & Applications Training*, (2020).
- [23] T.G. Mezger, *The Rheology Handbook*, 4th ed., European Coatings Tech Files, Hanover, 2014.
- [24] R.J. Mondschein, A. Kankar, C.B. Williams, S.S. Verbridge, T.E. Long, Polymer structure-property requirements for stereolithographic 3D printing of soft tissue engineering scaffolds, *Biomaterials.* 140 (2017) 170–188. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2017.06.005>.
- [25] A. Bagheri, J. Jin, Photopolymerization in 3D Printing, *ACS Appl Polym Mater.* 1 (2019) 593–611. <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00165>.
- [26] M. Bhuvanesh Kumar, P. Sathiyaraj, Methods and materials for additive manufacturing: A critical review on advancements and challenges, *Thin-Walled Structures.* 159 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.tws.2020.107228>.
- [27] N.B. Palaganas, J.D. Mangadlao, A.C.C. de Leon, J.O. Palaganas, K.D. Pangilinan, Y.J. Lee, R.C. Advincula, 3D printing of photocurable cellulose nanocrystal composite for fabrication of complex architectures via stereolithography, *ACS Appl Mater Interfaces.* 9 (2017) 34314–34324. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b09223>.

-
- [28] A. Chiappone, E. Fantino, I. Roppolo, M. Lorusso, D. Manfredi, P. Fino, C.F. Pirri, F. Calignano, 3D Printed PEG-Based Hybrid Nanocomposites Obtained by Sol-Gel Technique, *ACS Appl Mater Interfaces*. 8 (2016) 5627–5633. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12578>.
- [29] J. Warner, P. Soman, W. Zhu, M. Tom, S. Chen, Design and 3D Printing of Hydrogel Scaffolds with Fractal Geometries, *ACS Biomater Sci Eng*. 2 (2016) 1763–1770. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.6b00140>.
- [30] R. Liska, M. Schuster, R. Inführ, C. Turecek, C. Fritscher, B. Seidl, V. Schmidt, L. Kuna, A. Haase, F. Varga, H. Lichtenegger, J. Stampfl, Photopolymers for rapid prototyping, *J Coat Technol Res*. 4 (2007) 505–510. <https://doi.org/10.1007/s11998-007-9059-3>.
- [31] J. Yue, P. Zhao, J.Y. Gerasimov, M. van de Lagemaat, A. Grotenhuis, M. Rustema-Abbing, H.C. van der Mei, H.J. Busscher, A. Herrmann, Y. Ren, 3D-Printable Antimicrobial Composite Resins, *Adv Funct Mater*. 25 (2015) 6756–6767. <https://doi.org/10.1002/adfm.201502384>.
- [32] A. al Mousawi, P. Garra, X. Sallenave, F. Dumur, J. Toufaily, T. Hamieh, B. Graff, D. Gignes, J.P. Fouassier, J. Lalevée, π -Conjugated Dithienophosphole Derivatives as High Performance Photoinitiators for 3D Printing Resins, *Macromolecules*. 51 (2018) 1811–1821. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00044>.
- [33] A. al Mousawi, P. Garra, M. Schmitt, J. Toufaily, T. Hamieh, B. Graff, J.P. Fouassier, F. Dumur, J. Lalevée, 3-Hydroxyflavone and N-Phenylglycine in High Performance Photoinitiating Systems for 3D Printing and Photocomposites Synthesis, *Macromolecules*. 51 (2018) 4633–4641. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00979>.
- [34] J.R. Tumbleston, D. Shirvanyants, N. Ermoshkin, R. Januszewicz, A.R. Johnson, D. Kelly, K. Chen, R. Pinschmidt, J.P. Rolland, A. Ermoshkin, E.T. Samulski, J.M. DeSimone, Continuous liquid interface production of 3D objects, *Science*. 347 (2015) 1349–1352. <https://doi.org/10.1126/science.aaa2397>.

-
- [35] C. Credi, A. Fiorese, M. Tironi, R. Bernasconi, L. Magagnin, M. Levi, S. Turri, 3D Printing of Cantilever-Type Microstructures by Stereolithography of Ferromagnetic Photopolymers, *ACS Appl Mater Interfaces*. 8 (2016) 26332–26342. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08880>.
- [36] A. Boddapati, S.B. Rahane, R.P. Slopek, V. Breedveld, C.L. Henderson, M.A. Grover, Gel time prediction of multifunctional acrylates using a kinetics model, *Polymer (Guildf)*. 52 (2011) 866–873. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.12.024>.
- [37] S.C. Ligon-Auer, M. Schwentenwein, C. Gorsche, J. Stampfl, R. Liska, Toughening of photo-curable polymer networks: A review, *Polym Chem*. 7 (2016) 257–286. <https://doi.org/10.1039/c5py01631b>.
- [38] T. (Thomas A.) Witten, P.A. Pincus, *Structured fluids : polymers, colloids, surfactants*, Oxford University Press, Oxford, 2004.
- [39] L.U. Kim, J.W. Kim, C.K. Kim, Effects of molecular structure of the resins on the volumetric shrinkage and the mechanical strength of dental restorative composites, *Biomacromolecules*. 7 (2006) 2680–2687. <https://doi.org/10.1021/bm060453h>.
- [40] R. Moreno, *Reología de suspensiones cerámicas*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2005.
- [41] A. Goswami, K. Ankit, N. Balashanmugam, A.M. Umarji, G. Madras, Optimization of rheological properties of photopolymerizable alumina suspensions for ceramic microstereolithography, *Ceram Int*. 40 (2014) 3655–3665. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.059>.
- [42] X. Wang, M. Jiang, Z. Zhou, J. Gou, D. Hui, 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective, *Compos B Eng*. 110 (2017) 442–458. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2016.11.034>.
- [43] J.-E. Park, B.-Y. Seok, Mechanical properties of inorganic particle reinforced epoxy composites for gas insulated switchgear, *Journal of Mechanical Science and Technology*. 34 (2020) 2795–2799. <https://doi.org/10.1007/s12206-020-0612-7>.

-
- [44] J. Bonada, E. Xuriguera, A. Muguruza, J. Gonçalves, P. Barcelona, J.M. Pons, J. Minguella, R. Uceda, Reinforced photocurable materials for an Additive Manufacturing process based on Mask Image Projection, in: *Procedia Manuf*, 2019.
- [45] R.J. Farris, Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data, *J Rheol (N Y N Y)*. 12 (1968) 281–301. <https://doi.org/10.1122/1.549109>.
- [46] N. van de Werken, H. Tekinalp, P. Khanbolouki, S. Ozcan, A. Williams, M. Tehrani, Additively manufactured carbon fiber-reinforced composites: State of the art and perspective, *Addit Manuf*. 31 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100962>.
- [47] S. Pednekar, J. Chun, J.F. Morris, Bidisperse and polydisperse suspension rheology at large solid fraction, *J Rheol (N Y N Y)*. 62 (2018) 513–526. <https://doi.org/10.1122/1.5011353>.
- [48] T.F. Tadros, *Rheology of Dispersions*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Verlag, 2010.
- [49] G. Schramm, *A practical approach to rheology and rheometry*, 2nd Edition, Karlsruhe, 2000.
- [50] R.J. Farn, *Chemistry and Technology of Surfactants*, Blackwell Publishing Ltd, Oxford, 2006.
- [51] Y. Zhou, E. White, M. Hosur, S. Jeelani, Effect of particle size and weight fraction on the flexural strength and failure mode of TiO₂ particles reinforced epoxy, *Mater Lett*. 64 (2010) 806–809. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2010.01.016>.
- [52] C. Tille, A.T. Bens, H. Seitz, Processing and mechanical properties of a new flexible acrylic stereolithographic resin family for engineering and medical device manufacturing, *International Journal of Computer Applications in Technology*. 36 (2009) 10–15. <https://doi.org/10.1504/IJCAT.2009.026665>.
- [53] G. Taormina, C. Sciancalepore, F. Bondioli, M. Messori, Special resins for stereolithography: In situ generation of silver nanoparticles, *Polymers (Basel)*. 10 (2018). <https://doi.org/10.3390/polym10020212>.

-
- [54] J. Bonada, P. Barcelona, M. Casafont, J.M. Pons, J.A. Padilla, E. Xuriguera, Analysis of the compression behaviour of reinforced photocurable materials used in additive manufacturing processes based on a mask image projection system, *Materials*. 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14164605>.
- [55] J. Bonada, A. Muguruza, X. Fernández-Francos, X. Ramis, Optimisation procedure for additive manufacturing processes based on mask image projection to improve Z accuracy and resolution, *J Manuf Process*. 31 (2018) 689–702. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2018.01.004>.
- [56] S. Zakeri, M. Vippola, E. Levänen, A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography, *Addit Manuf*. 35 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101177>.
- [57] J.T. Cabral, J.F. Douglas, Propagating waves of network formation induced by light, *Polymer (Guildf)*. 46 (2005) 4230–4241. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.052>.
- [58] A. Vitale, J.T. Cabral, Frontal conversion and uniformity in 3D printing by photopolymerisation, *Materials*. 9 (2016). <https://doi.org/10.3390/ma9090760>.
- [59] A. Vitale, M.G. Hennessy, O.K. Matar, J.T. Cabral, Interfacial profile and propagation of frontal photopolymerization waves, *Macromolecules*. 48 (2015) 198–205. <https://doi.org/10.1021/ma5021215>.
- [60] B. Jiang, X. Shi, T. Zhang, Y. Huang, Recent advances in UV/thermal curing silicone polymers, *Chemical Engineering Journal*. 435 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134843>.
- [61] K. Zhang, C. Xie, G. Wang, R. He, G. Ding, M. Wang, D. Dai, D. Fang, High solid loading, low viscosity photosensitive Al₂O₃ slurry for stereolithography based additive manufacturing, *Ceram Int*. 45 (2019) 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.152>.
- [62] J.G. Fernandes, P. Barcelona, M. Blanes, J.A. Padilla, F. Ramos, A. Cirera, E. Xuriguera, Study of mixing process of low temperature co-fired ceramics photocurable suspension for digital light processing stereolithography, *Ceram Int*. 47 (2021) 15931–15938. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.167>.

-
- [63] X. Fernández-Francos, O. Konuray, X. Ramis, À. Serra, S. de la Flor, Enhancement of 3D-printable materials by dual-curing procedures, *Materials*. 14 (2021) 1–23. <https://doi.org/10.3390/ma14010107>.
- [64] R. Yu, X. Yang, Y. Zhang, X. Zhao, X. Wu, T. Zhao, Y. Zhao, W. Huang, Three-dimensional printing of shape memory composites with epoxy-acrylate hybrid photopolymer, *ACS Appl Mater Interfaces*. 9 (2017) 1820–1829. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13531>.
- [65] B. Huang, Z. Du, T. Yong, W. Han, Preparation of a novel hybrid type photosensitive resin for stereolithography in 3D printing and testing on the accuracy of the fabricated parts, *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*. 32 (2017) 726–732. <https://doi.org/10.1007/s11595-017-1659-x>.
- [66] C. Esposito Corcione, R. Striani, F. Montagna, D. Cannoletta, Organically modified montmorillonite polymer nanocomposites for stereolithography building process, *Polym Adv Technol*. 26 (2015) 92–98. <https://doi.org/10.1002/pat.3425>.
- [67] E. Hola, M. Pilch, J. Ortyl, Thioxanthone derivatives as a new class of organic photocatalysts for photopolymerisation processes and the 3D printing of photocurable resins under visible light, *Catalysts*. 10 (2020) 1–28. <https://doi.org/10.3390/catal10080903>.
- [68] L. Tang, J. Nie, X. Zhu, A high performance phenyl-free LED photoinitiator for cationic or hybrid photopolymerization and its application in LED cationic 3D printing, *Polym Chem*. 11 (2020) 2855–2863. <https://doi.org/10.1039/d0py00142b>.
- [69] H. Mokbel, D. Anderson, R. Plenderleith, C. Dietlin, F. Morlet-Savary, F. Dumur, D. Gigmes, J.P. Fouassier, J. Lalevée, Simultaneous initiation of radical and cationic polymerization reactions using the “G1” copper complex as photoredox catalyst: Applications of free radical/cationic hybrid photopolymerization in the composites and 3D printing fields, *Prog Org Coat*. 132 (2019) 50–61. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.02.044>.
- [70] G. Griffini, M. Invernizzi, M. Levi, G. Natale, G. Postiglione, S. Turri, 3D-printable CFR polymer composites with dual-cure sequential IPNs, *Polymer (Guildf)*. 91 (2016) 174–179. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.03.048>.

-
- [71] K. Chen, X. Kuang, V. Li, G. Kang, H.J. Qi, Fabrication of tough epoxy with shape memory effects by UV-assisted direct-ink write printing, *Soft Matter*. 14 (2018) 1879–1886. <https://doi.org/10.1039/c7sm02362f>.
- [72] X. Kuang, Z. Zhao, K. Chen, D. Fang, G. Kang, H.J. Qi, High-Speed 3D Printing of High-Performance Thermosetting Polymers via Two-Stage Curing, *Macromol Rapid Commun*. 39 (2018). <https://doi.org/10.1002/marc.201700809>.
- [73] O. Konuray, A. Altet, J. Bonada, A. Tercjak, X. Fernández-Francos, X. Ramis, Epoxy Doped, Nano-scale Phase-separated Poly-Acrylates with Potential in 3D Printing, *Macromol Mater Eng*. 306 (2021). <https://doi.org/10.1002/mame.202000558>.
- [74] O. Konuray, A. Sola, J. Bonada, A. Tercjak, A. Fabregat-Sanjuan, X. Fernández-Francos, X. Ramis, Cost-Effectively 3D-Printed Rigid and Versatile Interpenetrating Polymer Networks, *Materials*. (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14164544>.
- [75] O. Konuray, F. di Donato, M. Sangermano, J. Bonada, A. Tercjak, X. Fernández-Francos, À. Serra, X. Ramis, Dual-curable stereolithography resins for superior thermomechanical properties, *Express Polym Lett*. 14 (2020) 881–894. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.72>.
- [76] O. Konuray, J.M. Morancho, X. Fernández-Francos, M. García-Alvarez, X. Ramis, Curing kinetics of dually-processed acrylate-epoxy 3D printing resins, *Thermochim Acta*. 701 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.178963>.
- [77] C. Baudín, Alumina, Structure and Properties, *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. 2–3 (2021) 25–46. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818542-1.00028-X>.
- [78] S. Zhang, N. Sha, Z. Zhao, Surface modification of α -Al₂O₃ with dicarboxylic acids for the preparation of UV-curable ceramic suspensions, *J Eur Ceram Soc*. 37 (2017) 1607–1616. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.013>.
- [79] K. Li, Z. Zhao, The effect of the surfactants on the formulation of UV-curable SLA alumina suspension, *Ceram Int*. 43 (2017) 4761–4767. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.143>.

-
- [80] G. Varghese, M. Moral, M. Castro-García, J.J. López-López, J.R. Marín-Rueda, V. Yagüe-Alcaraz, L. Hernández-Afonso, J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, Fabrication and characterisation of ceramics via low-cost DLP 3D printing | Fabricación y caracterización de cerámicas mediante impresión 3D DLP de bajo coste, *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 57 (2018) 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2017.09.004>.
- [81] Z. Wu, W. Liu, H. Wu, R. Huang, R. He, Q. Jiang, Y. Chen, X. Ji, Z. Tian, S. Wu, Research into the mechanical properties, sintering mechanism and microstructure evolution of Al₂O₃-ZrO₂ composites fabricated by a stereolithography-based 3D printing method, *Mater Chem Phys*. 207 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.12.021>.
- [82] X. Li, H. Su, D. Dong, D. Zhao, Y. Liu, Z. Shen, H. Jiang, Y. Guo, H. Liu, G. Fan, L. Liu, H. Fu, Enhanced comprehensive properties of stereolithography 3D printed alumina ceramic cores with high porosities by a powder gradation design, *J Mater Sci Technol*. 131 (2022) 264–275. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.04.040>.
- [83] M. Hatzenbichler, M. Geppert, S. Gruber, E. Ipp, R. Almedal, J. Stampfl, DLP based light engines for additive manufacturing of ceramic parts, in: *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 2012. <https://doi.org/10.1117/12.907113>.
- [84] J. CESARANO, I.A. AKSAY, Processing of Highly Concentrated Aqueous α -Alumina Suspensions Stabilized with Polyelectrolytes, *Journal of the American Ceramic Society*. 71 (1988) 1062–1067. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05792.x>.
- [85] L. Rueschhoff, W. Costakis, M. Michie, J. Youngblood, R. Trice, Additive Manufacturing of Dense Ceramic Parts via Direct Ink Writing of Aqueous Alumina Suspensions, *Int J Appl Ceram Technol*. 13 (2016) 821–830. <https://doi.org/10.1111/ijac.12557>.
- [86] W. Huang, Y. Wu, W. Chen, H. Chen, J. He, J. Yan, C. Chen, Y. Song, H. Ji, H. Xu, Reinforcement effect in printing precision and sintering performance for liquid crystal display stereolithography additive manufacturing of alumina ceramics, *Ceram Int*. 48 (2022) 33809–33818. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.328>.

-
- [87] H. Xing, L. Lai, Y. Zhao, J. Liu, H. Yu, Z. Zhang, Coating optimization of yield pseudoplastic paste-based stereolithography 3D printing of alumina ceramic core, *Ceram Int.* 48 (2022) 30118–30126. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.283>.
- [88] M.J. Edirisinghe, J.R.G. Evans, RHEOLOGY OF CERAMIC INJECTION MOULDING FORMULATIONS, *British Ceramic. Transactions and Journal.* 86 (1987) 18–22.
- [89] V. Piottter, T. Hanemann, R. Ruprecht, J. Haußelt, Injection molding and related techniques for fabrication of microstructures, *Microsystem Technologies.* 3 (1997) 129–133. <https://doi.org/10.1007/s005420050069>.
- [90] S.T. Lin, R.M. German, Interaction between binder and powder in injection moulding of alumina, *J Mater Sci.* 29 (1994) 5207–5212. <https://doi.org/10.1007/BF01151118>.
- [91] W.-W. Yang, K.-Y. Yang, M.-C. Wang, M.-H. Hon, Solvent debinding mechanism for alumina injection molded compacts with water-soluble binders, *Ceram Int.* 29 (2003) 745–756. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00226-2](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00226-2).