

Tesista: Ing. Yuk Ming Xavier Hung Hung

Título al que aspira: Doctor en Ciencia de Materiales, UNMdP

Tema: Desarrollo de estructuras cerámicas porosas por impresión 3D

Director de tesis: Dr. Mariano H. Talou

Co-director: Dra. M. Andrea Camerucci

Lugar de Trabajo: Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA-CONICET-UNMdP)

Fecha de Defensa: 31 de julio de 2023

Jurados:

Dra. Ivana M. Cotabarrén (PLAPIQUI, UNS-CONICET)

Dra. Valeria Pettarín (INTEMA, UNMdP-CONICET)

Dr. Nicolás M. Rendtorff (CETMIC, UNLP-CONICET-CIC PBA)

Resumen

El presente trabajo de tesis se centra en el estudio del procesamiento de estructuras cerámicas porosas mediante manufactura aditiva (AM, ‘additive manufacturing’), comúnmente conocida como impresión 3D, empleando dos técnicas diferentes: modelado por deposición fundida (FDM, ‘fused deposition modeling’), técnica basada en el proceso de extrusión de material, y sinterización selectiva por láser indirecta (i-SLS, ‘indirect selective laser sintering’), técnica basada en el proceso de fusión en lecho de polvo.

La AM es una tecnología avanzada de fabricación que podría emplearse para producir estructuras cerámicas con geometrías complejas y arquitecturas controladas mediante su construcción capa por capa, lo que las haría potencialmente útiles en diversas aplicaciones. Debido a las características inherentes de los materiales cerámicos (alta dureza, fragilidad, alto punto de fusión y bajo coeficiente de expansión), la mayoría de las técnicas de AM recurren al uso de ligantes orgánicos para unir las partículas cerámicas durante la operación primaria de AM, obteniéndose así la pieza en verde. Seguidamente, esta pieza en verde se debe calentar cuidadosamente para eliminar estos ligantes y, por último, se sinteriza para obtener el producto cerámico final. En este contexto, aún existen cuestiones relevantes relacionadas a los materiales de alimentación y al proceso específico de manufactura aditiva que deben resolverse para lograr el desarrollo de piezas cerámicas con propiedades adecuadas para una determinada aplicación.

La originalidad de este trabajo recae en el enfoque integral con el que se aborda el desarrollo y la evaluación de estructuras cerámicas porosas obtenidas mediante la manufactura aditiva por dos técnicas diferentes, FDM e i-SLS, a partir, por un lado, del diseño y preparación de nuevos materiales de alimentación basados en alúmina-poliamida (para la técnica de FDM) y alúmina-micrografito-poliamida (para la técnica de i-SLS), empleando un método relativamente sencillo, pero poco estudiado en el campo del procesamiento de materiales cerámicos, llamado separación de fases inducida térmicamente (TIPS, ‘thermally induced phase separation’), y por otro, de la determinación de las condiciones de impresión óptimas para cada técnica y su procesamiento posterior (tratamientos térmicos y etapas de post-impresión). El empleo de un material ligante común a ambas técnicas estudiadas, ya sea poliamida 12 o poliamida 612, que se propone en este trabajo de tesis, es otro

aspecto destacable que contribuye al avance de la manufactura aditiva en el campo de los materiales cerámicos. Cabe mencionar que, además, en esta tesis se emplea un equipo de FDM con un sistema de extrusión directa de diseño propio capaz de procesar polvo o pellets en lugar de filamentos y un equipo de SLS provisto con un láser de diodo de baja potencia. Así, estas nuevas combinaciones constituyen un valioso aporte en el área del procesamiento de cuerpos cerámicos porosos tridimensionales mediante manufactura aditiva.

En el estudio abordado, se realiza una caracterización exhaustiva de los materiales de alimentación obtenidos por TIPS para cada técnica de AM estudiada, estableciendo condiciones experimentales óptimas para la construcción del objeto, así como para las etapas de calcinación y sinterización, y se analizan las propiedades físicas, mecánicas y microestructurales de las estructuras cerámicas obtenidas, además de estudiar la influencia de los procesos de impregnación/infiltración en dichas propiedades, con el objetivo de comprender las relaciones procesamiento-microestructura-propiedades.

El trabajo de tesis se dividió en cuatro capítulos, los cuales comprenden:

- La revisión bibliográfica sobre el estado del arte de la AM de materiales cerámicos mediante FDM e i-SLS.
- La caracterización de las materias primas empleadas (alúmina, poliamidas 12 y 612, y micrografito).
- El estudio del procesamiento mediante TIPS de los sistemas de alimentación cerámico-polímero para la obtención de gránulos compuestos basados en alúmina-poliamida y la selección de los sistemas alúmina-poliamida y alúmina-micrografito-poliamida más promisorios para los procesos de AM por FDM e i-SLS, respectivamente.
- El estudio del proceso de AM por FDM utilizando un sistema de deposición por extrusión directa, de diseño propio capaz de procesar pellets o polvos en lugar de filamentos, empleando como material de alimentación los gránulos compuestos basados en alúmina y poliamida obtenidos vía TIPS.
- La caracterización fisicoquímica y microestructural de las piezas en verde y sinterizadas obtenidas por FDM, así como el estudio de la respuesta mecánica de las piezas finales obtenidas y la evaluación de la influencia de la impregnación de las piezas calcinadas y pre-sinterizadas con suspensiones de Al_2O_3 en medio alcohólico sobre las propiedades físicas y mecánicas finales.
- El estudio del proceso de AM por i-SLS utilizando un equipo de SLS comercial que posee un láser de diodo azul de baja potencia, en conjunto con un lecho de polvo formado por los gránulos compuestos de alúmina, micrografito y poliamida obtenidos vía TIPS.
- La caracterización fisicoquímica y microestructural de las piezas en verde y sinterizadas obtenidas por i-SLS, así como el estudio de la respuesta mecánica de las piezas finales obtenidas y la evaluación de la influencia de la infiltración al vacío de las piezas calcinadas y pre-sinterizadas con suspensiones de Al_2O_3 en medio alcohólico sobre las propiedades físicas y mecánicas finales.

Para cada una de las técnicas de AM estudiadas, se logró fabricar piezas en verde (cerámico-polímero) con buena definición y exactitud dimensional aceptable, empleando los materiales de alimentación preparados. Las estructuras cerámicas porosas se obtuvieron satisfactoriamente luego de los tratamientos térmicos (previamente diseñados). Finalmente, la etapa de post-impresión (impregnación/infiltración) permitió mejorar las propiedades mecánicas de las piezas

finales. La técnica de AM empleada fue el factor determinante en las características y propiedades de las microestructuras porosas.

El enfoque integral con que se abordó este estudio permitió avanzar en el conocimiento de las relaciones procesamiento-microestructura-propiedades y, en consecuencia, establecer lineamientos científicos/tecnológicos para el desarrollo de estructuras cerámicas porosas con potencial aplicación en catálisis, energía y medio ambiente.

Abstract

The present PhD thesis is focused on the study of the processing of porous ceramic structures through additive manufacturing (AM), commonly known as 3D printing, using two different techniques: fused deposition modeling (FDM), which is based on material extrusion process, and indirect selective laser sintering (i-SLS), which is based on the process of powder bed fusion.

AM is an advanced manufacturing technology that could be used to produce ceramic structures with complex geometries and controlled architectures by adding material layer-by-layer, making them potentially useful in various applications. Due to the inherent characteristics of ceramic materials (hardness, brittleness, high melting point, and low coefficient of expansion), most AM techniques rely on the use of organic binders to bind the ceramic particles during a primary process step, to obtain a green part. Afterward, this green part is carefully processed at high temperature to remove the binder, and then the binder-free part is sintered. In this context, some relevant issues related to the feedstock materials and the specific additive manufacturing process still need to be resolved to achieve the development of ceramic parts with suitable properties for a specific application.

The originality of this work must be related, on the one hand, to the comprehensive approach used for the development and evaluation of porous ceramic structures fabricated by two different AM techniques, FDM and i-SLS, that involves the design and preparation of new feedstock materials based on alumina-polyamide (for FDM technique) and alumina-micrographite-polyamide (for i-SLS technique), using a relatively simple and understudied method in the field of ceramic processing called thermally induced phase separation (TIPS), and on the other hand, to the determination of the optimal printing conditions for each technique and their subsequent processing (heat treatments and post-printing stages). The use of the same binder material for both studied techniques, either polyamide 12 or polyamide 612, proposed in this PhD thesis is another significant aspect that contributes to the progress of the AM in the field of ceramic materials. Additionally, it should be noted that this PhD thesis employs a FDM printer with a custom-designed direct extrusion system capable of processing powder or pellets instead of filaments, and a SLS printer equipped with a low-power diode laser. Thus, these new combinations constitute a valuable contribution to the processing area of tridimensional porous ceramic bodies through additive manufacturing.

In this study, the exhaustive characterization of the feedstock materials obtained by TIPS for each studied AM technique is carried out, establishing the optimal experimental conditions for the building of the object and subsequent process steps (debinding and sintering), and the analysis of the physical, mechanical and microstructural properties of the fabricated ceramic parts, including the study of the influence of post-printing stages such as impregnation/infiltration on these properties, in order to understand the processing-microstructure-properties relationships.

The thesis was divided in four chapters, which comprise:

- A literature review on the state of the art in ceramic AM using FDM and i-SLS technologies.

- The characterization of the employed raw materials (alumina, polyamides 12 and 612, and micrographite).
- The study of the TIPS processing of ceramic-polymer feedstock systems to obtain composite granules based on alumina-polyamide and the selection of the most promising alumina-polyamide and alumina-micrographite-polyamide systems for FDM and i-SLS, respectively.
- The study of the FDM process using a custom-designed direct extrusion system mounted in a FDM printer capable of processing pellets or powders instead of filaments, and the composite granules based on alumina and polyamide obtained via TIPS as feedstock material.
- The physicochemical and microstructural characterization of the green and sintered parts obtained by FDM, the study of the mechanical behavior of the sintered parts and the evaluation of the influence of impregnation of pre-sintered parts with ethanol-based alumina suspensions on the final physical and mechanical properties.
- The study of the i-SLS process using a commercial SLS printer equipped with a low-power blue diode laser, with a powder bed formed by the composite granules of alumina, micrographite, and polyamide obtained via TIPS.
- The physicochemical and microstructural characterization of the green and sintered parts obtained by i-SLS, the study of the mechanical behavior of the sintered parts and the evaluation of the influence of vacuum infiltration of pre-sintered parts with ethanol-based alumina suspensions on the final physical and mechanical properties.

For each of the studied AM techniques, green parts (ceramic-polymer composite) with good definition and acceptable dimensional accuracy were successfully fabricated using the feedstock materials prepared by the TIPS method. Porous ceramic structures were successfully obtained after the previously designed heat treatments. Finally, the post-printing stage (impregnation/infiltration) improved the mechanical properties of the final parts. The AM technique used was the main factor that determined the characteristics and properties of the porous microstructures.

The integral approach used in this study allowed advancing in the knowledge of the processing-microstructure-properties relationships, and in consequence, to establish scientific-technological guidelines for the development of three-dimensional porous ceramic structures with a view to their potential use in catalysis, energy and the environment areas.