

**Campus De Nayer**

**Departement Industriële  
Ingenieurswetenschappen**

THOMAS  
**MORE**

Master in de industriële wetenschappen: Elektromechanica  
afstudeerrichting Elektromechanica

# Extrusiegebaseerd 3D-printen van Keramische Componenten

Masterproef voorgedragen tot  
het behalen van de beroepstitel  
van industrieel ingenieur.

Door: **Matthias Faes**

Promotor: **Ing. André Voet**

Co-promotor: **Dr. Ir. Eleonora Ferraris**

**Academiejaar 2012-2013**



© 2013, Matthias Faes

De auteur geeft de toelating deze tekst op papier en digitaal voor consultatie beschikbaar te stellen en delen ervan te kopiëren voor eigen gebruik. Elk ander gebruik valt onder de strikte beperkingen van het auteursrecht. In het bijzonder wordt gewezen op de verplichting de bron uitdrukkelijk te vermelden bij het aanhalen van tekstdelen.



## Voorwoord

In een steeds meer geglobaliseerde wereld waar alles steeds sneller, goedkoper en performanter gemaakt moet worden om aan de loodzware concurrentieslag te weerstaan, zal *Additive Manufacturing* in de toekomst een zeer grote rol spelen. Ik ben dan ook enorm verheugd mijn bijdrage te kunnen leveren aan wat door vooraanstaande trendwatchers “*de nieuwe technologische revolutie*” genoemd wordt.

Graag zou ik deze kans willen aangrijpen om een aantal mensen te bedanken die me gedurende het hele jaar bijgestaan hebben. Zonder deze mensen hun hulp, expertise en steun zou deze tekst nooit tot stand gekomen zijn. Aangezien er nog 75 blz. tekst na de deze komen, zal ik het evenwel proberen kort te houden.

Allereerst wil ik mijn dank richten tot mijn copromotor, *Dr. Ir. Eleonora Ferraris*, voor haar hulp, goede raad en zeer nuttige expertise bij het opstellen van mijn onderzoek en experimenten. Ook wil ik haar bedanken voor het leveren van nuttige feedback bij het schrijven van deze tekst.

Vervolgens gaat mijn dank uit naar mijn promotor, *Ing. André Voet*, voor het leveren van de kans om dit enorm verrijkende onderzoek uit te voeren binnen zijn onderzoeksgroep “*Ontwerp & Productie*” op *campus De Nayer*. Ook wil ik hem bedanken voor zijn interesse, feedback en zeer goede opvolging van mijn werk.

Een speciaal woord van dank gaat uit naar *Prof. Dr. Ir. Jef Vleugels*, voor het leveren van inzichten in de wereld van de keramische materialen en zijn nuttige expertise bij verschillende delen in mijn onderzoek.

*Drs. Ing. Hans Valkenaers, Ing. Frederik Vogeler en Ing. Kurt Coppens* wil ik graag bedanken voor hun hulp en goede raad bij mijn dagelijkse onderzoekswerkzaamheden op *campus De Nayer*. Ik wil hen speciaal bedanken voor de aangename dagelijkse samenwerking.

Zonder de productie- en meetapparatuur van het departement *Metaalkunde en Toegepaste Materiaalkunde* van de KU Leuven zou ik nooit in staat geweest zijn om mijn onderzoek te voeren. Speciale dank gaat hier uit naar *Wout Veulemans*, voor het geven van opleiding op de mengmachines en zijn hulp bij het verkrijgen van een goede mix. Ook richt ik een oprecht woord van dank aan *Drs. Ir. Khuram Shahzad*, voor zijn hulp bij het debinden en sinteren van mijn teststukken.

Ook het departement *Chemische Ingenieurs Technieken* van de KU Leuven zou ik willen bedanken voor het ter beschikking stellen van hun reometer. *Drs. Ir. Jeroen De Wolf* zou ik hier willen bedanken voor de opleiding op de reometer en zijn hulp mijn reologische metingen.

Ten slotte zou ik graag mijn ouders, *Wim* en *Ingrid*, en mijn vriendin, *Leentje*, bedanken voor de onvoorwaardelijke steun. Niet alleen tijdens het vervullen van deze masterproef, maar gedurende mijn hele studieloopbaan.

Om dit voorwoord af te sluiten, wens ik aan de lezer veel leesgenot bij het doornemen van mijn thesis. Ik hoop dat u er net zoveel van bijleert als ik gedaan heb door haar te schrijven.



# Abstract

## Extrusiegebaseerd 3D-printen van keramische componenten

Technische keramieken winnen door een unieke combinatie van mechanische, thermische en chemische eigenschappen meer en meer aan belang in het huidige industriële landschap. De traditionele vormgevingstechnieken zijn door hun hoge kostprijs, grote time-to-market en beperkingen op vlak van haalbare complexiteit echter niet in staat om in een markt van mass customisation, waar componenten snel en flexibel op maat van de klant geproduceerd moeten worden, te overleven.

Deze masterproef heeft als doel een extrusiegebaseerde Additive Manufacturing (AM) technologie te ontwikkelen voor keramische materialen op basis van een UV-polymeriseerbare dispersie. Door haar oneindige vormvrijheid kan AM met het oog op mass customisation een uitstekende bijdrage zijn aan het huidige scala van industriële vormgevingstechnieken voor keramische materialen.

De gedeponeerde baan wordt ter plekke gepolymeriseerd, zodat een hoge sterkte behaald wordt, tegenover technieken zoals Robocasting. De homogeniteit, het vloeigedrag en de printbaarheid van verschillende mengverhoudingen, variërend van 22,5%vol tot 55%vol Zirconia in de verschillende commerciële binders, worden onderzocht. Tenslotte worden keramische componenten geprint met behulp van een 30%vol  $ZrO_2$  dispersie, ontbonden en gesinterd. De densiteit wordt eveneens onderzocht.

Op deze manier wordt een densiteit tot 92% behaald, hetgeen het potentieel van de in ontwikkeling zijnde techniek aantoont.

**Trefwoorden:** Additive Manufacturing, Keramiek,  $ZrO_2$ , UV-polymeer





## **Abstract (Eng.)**

The importance of engineering ceramics is growing tremendously in the actual/current industrial landscape due to their exceptional combination of mechanical, thermal and chemical properties. The traditionally used manufacturing technologies, however, lack the ability to compete in an evolving market of mass-customisation due to their high costs, long “time-to-market” introduction and their limitations on product complexity.

The objective of this master’s thesis is to develop an extrusion based Additive Manufacturing technology, using an UV-curable dispersion. Additive Manufacturing can be a great addition to the nowadays used manufacturing technologies for engineering ceramics in the segment of mass-customisation, thanks to its unlimited shape-freedom. The deposited bead of material is immediately polymerised, hence, in comparison with Robocasting, a high green strength is achieved.

The homogeneity, rheology and printability of diverse dispersions, varying from 22,5%vol to 55%vol ZrO<sub>2</sub> in different commercially available UV-curable binders, was investigated. Ceramic components were 3D-printed, debinded and sintered using a dispersion containing 30%vol ZrO<sub>2</sub>. The density of the sintered parts was investigated.

Thus, a sintered density of 92% was reached which shows the potential of the manufacturing technology still in development.

**Keywords:** Additive Manufacturing, Ceramics, Photopolymer, ZrO<sub>2</sub>, Fab@Home



# Inhoudsopgave

<b>1</b>	<b>Inleiding.....</b>	<b>1</b>
1.1	Industrieel kader .....	1
1.2	Doel van het werk .....	2
1.3	Methodologie en opbouw van het werk .....	2
1.4	Onderzoekinstellingen.....	3
<b>2</b>	<b>Literatuurstudie .....</b>	<b>5</b>
2.1	Technische keramieken .....	5
2.2	Traditionele productie van keramische componenten.....	6
2.3	Additive Manufacturing .....	10
2.4	Additive technieken voor keramische materialen .....	10
2.5	Achtergrondtheorie .....	17
<b>3</b>	<b>Methodologie .....</b>	<b>25</b>
3.1	Gevolgde workflow .....	25
3.2	Planningsopvolging .....	27
<b>4</b>	<b>Preparatie en Analyse van de Dispersie .....</b>	<b>29</b>
4.1	Materiaal en methoden .....	29
4.2	Vereisten en responsietabel .....	33
4.3	Homogeniteit .....	34
4.4	Samenstelling van de dispersie.....	35
4.5	Reologisch gedrag .....	36
4.6	Conclusies en besluiten.....	40
<b>5</b>	<b>Printbaarheid van de dispersies .....</b>	<b>41</b>
5.1	Materiaal en methoden .....	41
5.2	Vlakheid van de dispersie na polymerisatie.....	48
5.3	Vormvastheid van de dispersie.....	49
5.4	Conclusies en besluiten.....	56
<b>6</b>	<b>3D-printen van keramische componenten .....</b>	<b>57</b>
6.1	Materiaal en methoden .....	57
6.2	Groen proces.....	61
6.3	DSC-TGA analyse .....	64
6.4	Debinding en sinteren.....	65
6.5	Besluit en Toekomstig werk.....	66

<b>7</b>	<b>Conclusie.....</b>	<b>69</b>
<b>8</b>	<b>Bibliografie.....</b>	<b>71</b>

---

# Lijst van gebruikte afkortingen

## A

AM: Additive Manufacturing .....	1, 2, 8, 9, 10, 12, 13, 14
ASTM: American Society for Testing and Materials.....	10

## B

BSE: Back Scattering Electrons.....	31
-------------------------------------	----

## C

CIM: Ceramic Injection Moulding .....	1, 5, 7, 8
CIT: Chemische IngenieursTechnieken .....	26, 32
CPF: Critical Packing Fraction.....	21

## D

DLP: Digital Light Processing.....	14
DOE: Design of Experiments .....	41
DPC: Dynamic Project Control .....	27
DSC: Differential Scanning Calorimetry .....	3, 26, 59, 60, 64, 65

## E

EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy .....	31, 36
---	--------

## F

F@H: Fab@Home .....	25, 41, 58
FDC: Fused Deposition of Ceramics .....	2, 11, 12, 15
FDM: Fused Deposition Modeling .....	12

## I

IEP: Iso Elektrisch Punt .....	18
--------------------------------	----

## L

LCM: Lithography based Ceramic Manufacturing.....	2, 10, 11, 14
---	---------------

## M

MTM: Metaalkunde en Toegepaste Materiaalkunde .....	26, 32, 60
---	------------

## P

pzc: Point of Zero Charge.....	18
--------------------------------	----

## S

SEM: Scanning Electron Microscope.....	2, 31
SiO <sub>2</sub> : Silica .....	11
SLA: Stereolithografie .....	2, 10, 11, 13, 66

# T

TGA: ThermoGravimetric Analysis..... 3, 26, 59, 60, 64, 65

## Lijst van symbolen

Symbol	Naam	Eenheid
$\alpha$	Hoek	rad
$\tau$	Schuifspanning	Pa
$\eta$	Viscositeit	Pa·s
$\dot{\gamma}$	Afschuifsnelheid	s <sup>-1</sup>
$\Phi$	Volumepercentage aan vaste partikels	%vol
$\sigma$	Spanning	Pa
$\mu$	Gemiddelde	/
a	Straal van de nozzle	mm
A	Oppervlakte	m <sup>2</sup>
b	Breedte van de baan	mm
c	Scheurafmeting	m
C <sub>d</sub>	Polymerisatiediepte	m
D	Diameter	m
D <sub>p</sub>	Penetratiediepte	m
E	Elasticiteitsmodulus	Pa
E	Stralingsdosis	J/m <sup>2</sup>
f	Vlakheid	mm
h	Hoogte van de baan	mm
I	Oppervlaktetraagheidsmoment	m <sup>4</sup>
K	Spanningsintensiteitsfactor	Pa·√m
L	Lengte	m
P	Volume fractie aan porositeiten	%vol
R	Betrouwbaarheid	%
T	Temperatuur	°C
V	Inwendige energie	J
Y	Vormfactor	/
Q	Debiet	l/s
<b>Subscript</b>	<b>Naam</b>	
c	component	
f	Faal	
g	Glasovergang	
s	schijnbaar	
IC	Kritisch	
max	Maximaal	
<b>Prefix</b>	<b>Naam</b>	<b>Grootte</b>
n	Nano	10 <sup>-9</sup>
$\mu$	Micro	10 <sup>-6</sup>
m	Milli	10 <sup>-3</sup>
k	Kilo	10 <sup>3</sup>
M	Mega	10 <sup>6</sup>
G	Giga	10 <sup>9</sup>





## Lijst van figuren

Figuur 1-1 – Structuur van het traditionele vormgevingsproces voor keramische materialen. De afzonderlijke stappen worden verder uitgediept in hoofdstuk2: “Literatuurstudie”.	1
Figuur 1-2 – Ideaal vormgevingsproces voor een keramisch product. De afzonderlijke stappen worden verder uitgediept in hoofdstuk2: “Literatuurstudie”.	2
Figuur 2-1 – Overzicht van de besproken technieken	5
Figuur 2-2 – Structuur van het traditionele vormgevingsproces voor keramische materialen	6
Figuur 2-3 – Vergelijking van de verschillende vormgevingstechnieken op vlak van seriegrootte en haalbare complexiteit (Vleugels, 2012)	7
Figuur 2-4 – Voorstelling van een CIM machine (Carter & Norton, 2007)	7
Figuur 2-5 – De groei van het aantal patentaanvragen inzake Additive Manufacturing gedurende de laatste twee decennia. (zelf naar Castle Island Co., 2012)	10
Figuur 2-6 – Schematische voorstelling van de werking van extrusie gebaseerde Additive Manufacturing	12
Figuur 2-7 – Invloed van de temperatuur op de elasticiteitsmodulus van polymere materialen. Bij een toename van de temperatuur neemt deze duidelijk significant af (zie de logaritmische schaal). (Kalpakjian & Schmid, 2009)	12
Figuur 2-8 - Optimale baandoorsneden (Cesarano III & Calvert, 2000)	13
Figuur 2-9 – Stereolithografie: conventioneel en direct light processing (Melchels, et al., 2010)	14
Figuur 2-10 – Werking van DLP (Formatec Ceramics, 2012) en LCM (Homa, 2013)	14
Figuur 2-11 - Effect van het volumepercentage aan keramisch materiaal op de viscositeit(L) en het materiaalgedrag onder invloed van een afschuifsnelheid (shear rate) (R) (Cesarano III & Calvert, 2000)	15
Figuur 2-12 – Geproduceerde stukken in Alumina (A) en Mullite (B) (Stuecker, et al., 2003)	16
Figuur 2-13 - Apparaat om met behulp van Gelcasting dispersies een stuk laagsgewijs op te bouwen (Morissette, et al., 2000)	17
Figuur 2-14 – Schematische voorstelling van de dipoolinteractie tussen twee naburige atomen, waardoor de van der Waalskracht ontstaat. (Rhodes, 2008)	18
Figuur 2-15 – Voorstelling van het gedrag van een metaaloxide deeltje, ondergedompeld in media met verschillende pH-waarde (Rhodes, 2008)	19
Figuur 2-16 – Totale krachtwerking tussen twee partikels in functie van hun onderlinge afstand (Riley, 2005)	20
Figuur 2-17 – Typen van reologisch gedrag van colloïdale dispersies: Newtoniaans (a), pseudo plastisch (b), dilatant (c) en pseudo plastisch met vloeispanning (e) (Lewis, 2000)	21
Figuur 2-18 – Typisch reologisch gedrag van hoog geconcentreerde reologische dispersies. Zoals opvalt zijn er twee “Newtoniaanse plateaus”. Bij deze afschuifsnelheden zal het materiaal zich Newtoniaans gedragen. De volumepercentages aan vaste partikels waarbij deze fenomenen voorkomen hangen af van tal van factoren. (Rhodes, 2008)	22
Figuur 2-19 – Structuur van de netwerken in het fotopolymeer voor (a/b) en na (c) het invallen van UV-licht. (Gibson, et al., 2010)	23
Figuur 2-20 – Effect van de aangelegde energiedensiteit ( $J/cm^2$ ) en de hoeveelheid fotoinitiator (in mMol). (Lee, et al., 2000)	23

Figuur 3-1 – Workflow doorheen het onderzoek.....	25
Figuur 3-2 – Workflow van het onderzoek naar de vormvastheid van een baan.....	26
Figuur 3-3 – S-curve van het verloop van het onderzoek. ....	27
Figuur 4-1 – Grootteverdeling van de keramische partikels in het aangekochte poeder.....	29
Figuur 4-2 – Turbula mixtoestel .....	30
Figuur 4-3 – Phillips XL30 FEG SEM .....	32
Figuur 4-4 – Workflow voor de reologische metingen.....	32
Figuur 4-5 – Anton Paar Physica MCR501 .....	33
Figuur 4-6 – BSE opname van de 22,5 %vol dispersie in XC 11122 .....	34
Figuur 4-7 – BSE opnamen van 25 %vol(L) en 30 %vol(R) in XC 11122 .....	34
Figuur 4-8 – BSE opnamen van 45 %vol(L) en 55%vol(R) in XC 11122 .....	34
Figuur 4-9 – BSE opname van 30%vol ZrO <sub>2</sub> in XC11122, handgemixt.....	35
Figuur 4-10 – SE opnamen van 45%vol(L) en 55%vol(R) in UV-A 2137.....	35
Figuur 4-11 – EDX scan van de 22,5%vol ZrO <sub>2</sub> in XC 11122 dispersie .....	36
Figuur 4-12 – Rate-sweep op het zuivere UV-polymeer Somos XC11122 .....	37
Figuur 4-13 – Rate-sweeps van de verschillende dispersies voor en na de break up fase. ...	39
Figuur 5-1 – Fab@Home model 1 (Fab@Home, 2012) en Sanguino Gen6 sturing (Mendel Parts, 2011).....	42
Figuur 5-2 – V.l.n.r. de gescande puntenwolk van het sample, het vlak dat door de puntenwolk gefit is en de deviatie tegenover het statistisch gefitte vlak.....	43
Figuur 5-3 – Workflow voor het onderzoek naar de printbaarheid.....	44
Figuur 5-4 – Kaliber met de plaatsen van de referentiestickers .....	44
Figuur 5-5 – Start/stop defecten bij het deponeren van een rechte baan. ....	45
Figuur 5-6 – Atos Compact Scan 2M (GOM) .....	46
Figuur 5-7 – Kaliber voor de lamp. ....	46
Figuur 5-8 – Spectrum van een aantal Powermatrix varianten. ....	46
Figuur 5-9 – Voor de verwerking gebruikte puntenwolken. De pijlen tussen de puntenwolken duiden op een vergelijking die gemaakt wordt.....	47
Figuur 5-10 – Berekening van de baanafmetingen. ....	47
Figuur 5-11 – Vlakheid van de verschillende geteste samenstellingen en belichtingsparameters. Het verschil in de belichtingsintensiteit is te wijten aan een slechte match van de polymerisatiegolflengte van de lamp met de XC 11122 acryl. De meetgegevens liggen met 95% zekerheid binnen de aangegeven grenzen. ....	49
Figuur 5-12 - Optimale baandoorsneden (Cesarano III & Calvert, 2000).....	50
Figuur 5-13 – Afwijking van de ongepolymeriseerde baan na 1minuut tegenover de theoretische diameter van 0,75 mm. De meetgegevens liggen met 95% zekerheid binnen de aangegeven grenzen. ....	51
Figuur 5-14 – Verandering van de baandiameter tijdens de polymerisatie in functie van de onderzochte parameters. De meetgegevens liggen met 95% zekerheid binnen de aangegeven grenzen.....	53
Figuur 5-15 – Paretochart van de invloed van de onderzochte parameters op de initiële uitzakking van de baan (R) en de vormverandering van de baan tijdens het curen (L). ....	54
Figuur 5-16 – Effectenplots van de dispersiesamenstelling en de mengmethode op de vormverandering van de ongepolymeriseerde baan. ....	54

Figuur 5-17 – Effectenplots van de verschillende onderzochte hoofdeffecten (R) en Interactieplot tussen volumepercentage en afwijking (L) op de vormverandering van de baan tijdens polymerisatie. ....	55
Figuur 6-1 – Voorstelling van het rectilinear patroon(R). Deze lagen worden afwisselend op elkaar gelegd, tot de gehele component(L) is opgebouwd. (Ziemian, et al., 2011).....	57
Figuur 6-2 – Bepaling van de hoogte (R) en breedte (L) van een geprinte baan. (0,8 W/cm <sup>2</sup> ) .....	58
Figuur 6-3 - SDT Q600 (KU Leuven, Department MTM, 1999) .....	59
Figuur 6-4 – Houders met Alumina-poeder voor de stukken tijdens debinding en sinteren	59
Figuur 6-5 – Schematische voorstelling van de debinding en sinter cyclus. Voor de leesbaarheid van de grafiek wordt een vervormde weergave van de tijdschaal gebruikt. ....	60
Figuur 6-6 - Opstelling om de densiteit met behulp van het Archimedesprincipe op te meten .....	60
Figuur 6-7 – Breedte in elk van de meetpunten. De meetpunten komen overeen met de nummering in Figuur 6-2. ....	61
Figuur 6-8 – Hoogte in elk van de meetpunten. De meetpunten komen overeen met de nummering in Figuur 6-2.....	61
Figuur 6-9 – Doorsnede van een geprint blokje. Hierin is het effect van de anisotrope belichting duidelijk waar te nemen.....	63
Figuur 6-10 – Doorsnede van een geprint blokje. De binnenzijde is duidelijk niet volledig gepolymeriseerd.....	63
Figuur 6-11 – Blokjes na de thermische curing. De scheur ten gevolge van de uitgeharde buitenlaag en de verhindering van de transversale krimp zijn duidelijk te zien. ....	64
Figuur 6-12 – Blokje dat zonder substraat thermisch gecured is. ....	64
Figuur 6-13 – DSC-TGA analyse.....	65
Figuur 6-14 – Geprinte blokjes na sinteren. In deze samples scheurde de buitenmantel, waardoor de blokjes vrij konden krimpen .....	65
Figuur 6-15 – Geprint blokje na het sinteren, waarbij de buitenmantel langs de zijkanten niet gescheurd is.....	66
Figuur 6-16 – Principeschets van de opstelling met laser .....	67

## Lijst van tabellen

Tabel 1-1 - Belang van de keramische markt in miljoen dollar .....	1
Tabel 2-1 – Xie et al. (2012).....	9
Tabel 2-2 – Behaalde resultaten met verschillende additieve technieken voor Alumina. ....	11
Tabel 3-1 – In- en output van de verschillende onderzoeken.....	25
Tabel 4-1 – Gebruikt Zirconia .....	29
Tabel 4-2 – Gebruikte UV-gevoelige harsen.....	30
Tabel 4-3 – Onderzochte factoren met mogelijke invloed op homogeniteit.....	31
Tabel 4-4 – Specificaties van de gebruikte meetkegels .....	33
Tabel 4-5 – Responstabel van het gedane onderzoek met de dispersies in XC 11122 .....	33
Tabel 4-6 – EDX data van 22,5%vol ZrO <sub>2</sub> in XC 11122 .....	36
Tabel 4-7 – Viscositeitswaarden van XC 11122 bij verschillende temperaturen. ....	37
Tabel 4-8 – Viscositeit in functie van de hoeveelheid keramische partikels en de aangelegde afschuifsnelheid voor de rate-sweep.....	38
Tabel 5-1 – Onderzochte factoren met een mogelijke invloed op de spanningstoestand in een gepolymeriseerde laag.....	43
Tabel 5-2 – Onderzochte factoren met een eventuele invloed op de vormverandering van de baan. ....	44
Tabel 5-3 – ANOVA analyse op basis van de in Tabel 5-1 besproken parameters.....	49
Tabel 5-4 – Geëlimineerde materiaalsamenstellingen met een te lage viscositeit .....	50
Tabel 5-5 – Samenvatting van de SPC op de verschillende dispersiesamenstellingen .....	50
Tabel 5-6 – Gemiddelde afmetingen van de ongepolymeriseerde baan na een bepaalde tijd. ....	51
Tabel 5-7 – ANOVA resultaat van de initiële vormverandering .....	52
Tabel 5-8 – Gemiddelde respons per set van instellingen. ....	53
Tabel 5-9 – ANOVA analyse van de effecten op de vormverandering tijdens de polymerisatie. Effecten van de derde en vierde orde worden door de lage significantie niet getoond. ....	54
Tabel 6-1 – Gebruikte printparameters voor het printproces .....	57
Tabel 6-2 – Gemiddelde afwijking en spreiding op 6 metingen.....	62
Tabel 6-3 – ANOVA analyse op effect van de belichtingsintensiteit op het breedteverschil tussen punten 1 en 5 .....	62
Tabel 6-4 – ANOVA analyse op effect van de belichtingsintensiteit op het verschil tussen de gemiddelde hoogte en de hoogte van de CAD file. ....	62

# 1 INLEIDING

## 1.1 Industrieel kader

Door de unieke combinatie van mechanische en thermische eigenschappen van technische keramieken, winnen deze materialen steeds meer aan belang in het hedendaagse industriële landschap. Dit valt af te leiden uit Tabel 1-1. (Janssen, et al., 2008) (Ferraris, et al., 2012)

Tabel 1-1 - Belang van de keramische markt in miljoen dollar

	1997	2012	2017
<b>Elektronica</b>	2.763	3.020	3.385
<b>Chemie</b>	606	1.380	1.665
<b>Biomedica</b>	60	240	360
<b>Transport</b>	840	1.735	2.255
<b>Andere</b>	2.831	5.775	7.335
<b>Som</b>	7.100	12.630	15.500

Bron: zelf samengesteld naar The Freedonia Group, 2009

Door de hoge taaiheid, ionische geleidbaarheid, goede thermische isolatie en biocompatibiliteit is Zirconiumoxide ( $ZrO_2$  of Zirconia) een zeer interessant materiaal. Door deze unieke set van materiaaleigenschappen wordt het bijvoorbeeld gebruikt voor de productie van trekstenen en lichaamsprothesen. (Piconi & Maccauro, 1997) (Ferraris, et al., 2012)

Zoals Figuur 1-1 toont, bestaat het productieproces voor keramische componenten uit enkele discrete stappen, waarvan de vormgeving het meest kost – en arbeidsintensief is. Technologische materialen worden actueel op industriële schaal vormgegeven met technieken zoals Ceramic Injection Moulding (CIM) en Gelcasting. Ondanks het feit dat deze technieken veelvuldig in de industrie toegepast worden, zijn er een aantal punten vatbaar voor verbetering. Zo vormen de gebruikte matrijzen een wezenlijke beperking op de mogelijke complexiteit van de producten, time-to-market en kostprijs, en is green machining steeds nodig om details in de producten aan te brengen. Deze beperkingen zorgen ervoor dat de huidige vormgevingstechnieken duur en weinig flexibel zijn. Door de hoge kostprijs is alleen massaproductie economisch te verantwoorden. (Carter & Norton, 2007) (Janssen, et al., 2008)



Figuur 1-1 – Structuur van het traditionele vormgevingsproces voor keramische materialen. De afzonderlijke stappen worden verder uitgediept in hoofdstuk2: “Literatuurstudie”.

Additive Manufacturing (AM) kan, in het marktsegment van de “mass customisation”, een uitstekende toevoeging zijn aan het huidige scala van keramische productietechnieken. Zo biedt AM door de quasi oneindige vormvrijheid de mogelijkheid om, vertrekkende van een digitaal model, binnen een beperkte tijdspanne op een economisch verantwoorde wijze een op maat gemaakte keramische component te produceren. (Reeves, et al., 2011)

De mogelijkheid om met behulp van AM keramische componenten te produceren is reeds in tal van onderzoeken aangetoond. Met behulp van technieken zoals Stereolithografie (SLA), Lithography based Ceramic Manufacturing (LCM), Fused Deposition of Ceramics (FDC) en Robocasting zijn in het verleden al indrukwekkende resultaten behaald. Technieken zoals SLA en LCM zijn door firma's zoals Materialise, Formatec en Lithoz reeds gecommmercialiseerd. (Formatec Ceramics, 2012) (Homa, 2013)

## 1.2 Doel van het werk

Deze thesis rijkt een alternatieve vormgevingsmethode voor technische keramische materialen aan, zodat complexe keramische producten snel en economisch geproduceerd kunnen worden op maat van de klant, voor gebruik in veeleisende industriële en/of hoogtechnologische toepassingen. Hierbij wordt het benodigde materiaal geminimaliseerd door op te werken op basis van een extrusieproces. Door de quasi oneindige vormvrijheid van Additive Manufacturing kunnen alle details en complexe geometrieën in één keer in het groene product vervat worden, waardoor de nood aan green machining en een vormgevend model verdwijnt. De ideale procesflowchart wordt in Figuur 1-2 weergegeven.



*Figuur 1-2 – Ideaal vormgevingsproces voor een keramisch product. De afzonderlijke stappen worden verder uitgediept in hoofdstuk2: “Literatuurstudie”.*

Op basis van gegevens van voorgaande onderzoeken en de in campus De Nayer aanwezige ervaring, is geopteerd voor een additief, extrusiegebaseerd productieproces op basis van een keramische dispersie in een commerciële, UV-polymeriseerbare binder. Door extrusiegebaseerd te werken kan de benodigde hoeveelheid materiaal sterk teruggedrongen worden omdat alleen het hoogstnoodzakelijke materiaal gedeponeed wordt. Ook is het mogelijk om keramische deklagen te leggen en kan de steunstructuur uit minderwaardig materiaal gemaakt worden. Dit alles moet bijdragen tot een meer economisch en ecologisch proces. Dit proces heeft een hoge innovatieve waarde, aangezien de werking ervan nog niet aangetoond is.

## 1.3 Methodologie en opbouw van het werk

Dispersies van Ziconia worden met behulp van twee verschillende, commercieel beschikbare fotopolymeren gemaakt. De dispersies worden op twee verschillende manieren geprepareerd: enerzijds wordt het poeder handmatig in de binder gedispergeerd, anderzijds worden mengsels gemaakt met behulp van ‘solution mixing’ (zie paragraaf 4.1.2). Met behulp van SEM-opnamen wordt gecontroleerd of de gemaakte dispersies een homogene, agglomeraatvrije samenstelling hebben en of de materiaalsamenstelling ongewijzigd is na het mengproces. Ten slotte wordt het reologisch gedrag opgemeten met een constant stress reometer. Op basis van deze onderzoeken kan uitsluitel gegeven worden over de deponeerbaarheid van de verschillende dispersies. Hoofdstuk 4 bevat de volledige beschrijving van deze onderzoeken.

Vervolgens wordt van elk van deze dispersies getest of deze geschikt zijn voor een extrusiegebaseerd additief procedé (“printbaar”). De uitzakking van de geprinte banen als

functie van de tijd onder invloed van verschillende belichtingsparameters en de materiaalsamenstelling is hier de maatstaaf. Deze uitzakking wordt onderzocht met behulp van een 3D-scanner. Er wordt besloten aan welk reologisch gedrag een 'printbare' dispersie moet voldoen.

Ten slotte worden testblokjes geprint met behulp van de Fab@Home 3D-printer. Deze blokjes worden ontbonden en gesinterd. De nauwkeurigheid en densiteit van deze samples worden onderzocht.

Hoofdstukken 4, 5 en 6 zijn opgebouwd met een vaste structuur:

- Inleiding
- Materiaal en methoden
- Resultaten van de onderzoeken
- Conclusie

## **1.4 Onderzoeksinstellingen**

Het printen en scannen van de componenten gebeurt binnen de onderzoeksgroep "Ontwerp en Productie", waarbinnen dit eindwerk kadert.

De preparatie van de dispersies, de SEM-opnamen, de DSC/TGA analyse, het ontbinden en sinteren van de geprinte componenten en de meting van de densiteit zijn gedaan met toestellen van het departement Metaalkunde en Toegepaste Materiaalkunde van de KU Leuven.

De Reologische metingen zijn gebeurd met een toestel van het Departement Chemische Ingenieurstechnieken van de KU Leuven.

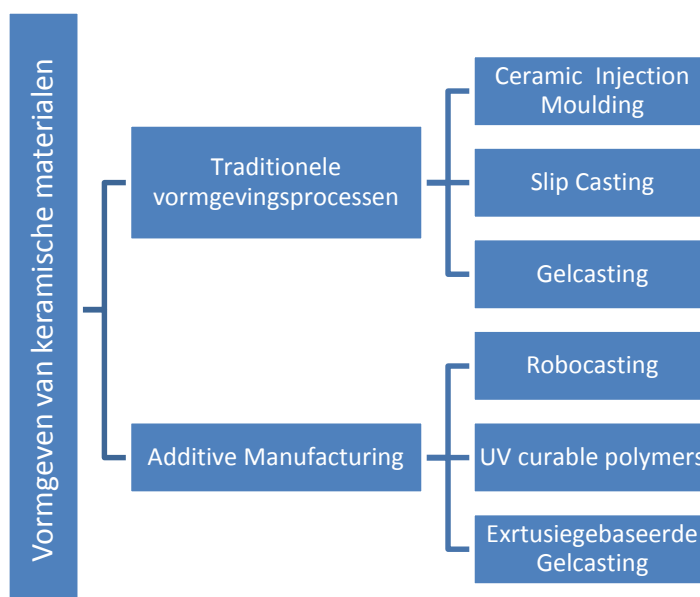




## 2 LITERATUURSTUDIE

De literatuurstudie behandelt twee grote aspecten van het vormgeven van keramische materialen. Ten eerste wordt verklaard wat de term “technische keramieken” inhoudt en wat deze materiaalgroep zo bijzonder maakt. Vervolgens wordt ter ondersteuning van de motivatie ingegaan op de traditionele vormgevingstechnieken voor keramische materialen. De nadruk ligt hier vooral op de vlakken waar additive manufacturing een voordeel kan leveren. Technieken zoals Ceramic Injection Moulding (CIM) en Gelcasting worden bondig toegelicht, omdat deze het meest performant zijn op vlak van mogelijke complexiteit. In een volgende paragraaf worden enkele state of the art additieve vormgevingstechnieken besproken op basis van een colloïdale dispersie. Een volledig overzicht van de besproken technieken is te zien in Figuur 2-1.

Tot slot wordt achtergrondkennis over keramische dispersies aangereikt die nodig is om het onderzoek in volgende hoofdstukken ten volle te begrijpen.



Figuur 2-1 – Overzicht van de besproken technieken

### 2.1 Technische keramieken

Keramische materialen bestaan als covalente of ionische verbindingen tussen een metaal en een niet-metaal. Deze chemische verbinding zorgt voor de specifieke combinatie van eigenschappen van het keramische materiaal. In het algemeen wordt deze materiaalgroep opgedeeld in twee delen: (Kalpakjian & Schmid, 2009)

- 1) Traditionele keramieken, gebruikt voor tegels, bakstenen, potten, etc.
- 2) Technische keramieken, gebruikt als turbinecomponenten, warmtewisselaars, snijgereedschappen en componenten voor de ruimtevaart.

De traditionele keramische materialen worden vooral gekarakteriseerd door hun lage taaiheid. Dit maakt hen onbruikbaar in veeleisende toepassingen. Technische keramieken daarentegen zijn ontwikkeld met een unieke combinatie van eigenschappen voor gebruik in

een industriële of hoogtechnologische omgeving. Zo zijn ze bestand tegen hoge temperaturen en zeer corrosieve milieus. Ook combineren ze een hoge hardheid, sterkte en slijtvastheid met een lage dichtheid. Technische keramieken vertonen tot slot ook uitstekende thermische en elektrische isolerende eigenschappen. De meest gebruikte materialen zijn Alumina (39%) en Titaanoxide (19%). Ook Zirconia speelt een belangrijke industriële rol (9%). (Janssen, et al., 2008) (The Freedonia Group, 2009) (Kalpakjian & Schmid, 2009)

De belangrijkste invloedsfactor op de mechanische eigenschappen van een keramisch product is het aantal fouten in de microstructuur. Vooral porositeiten hebben een detreminaal effect op de stijfheid en sterkte van het materiaal. De sterkteafname komt vooral door het feit dat de porositeiten spanningsconcentraties veroorzaken. Deze spanningsconcentraties leiden zeer snel tot het voorkomen van een brosse breuk. (Carter & Norton, 2007) (Kalpakjian & Schmid, 2009) (Moens, 2012)

Wanneer het aankomt op additieve productietechnieken van deze materialen, zal er dus zeer veel energie gestopt moeten worden in het verkrijgen van een homogene microstructuur met een zo hoog mogelijke dichtheid. De dichtheid is dus een maat voor de performantie van een bepaald productieproces voor keramische materialen, aangezien een hoge dichtheid op een minimale aanwezigheid van porositeiten wijst.

Vooraf Zirconiumoxide (Zirconia of  $ZrO_2$ ) is een zeer interessant materiaal. Het levert immers een combinatie van een hoge taaiheid (de hoogste van de technische keramieken), goede thermische isolatie, ionische geleidbaarheid en biocompatibiliteit. Hierdoor wordt Zirconia vooral gebruikt om componenten te produceren die aan zeer agressieve en veeleisende omgevingsomstandigheden moeten kunnen weerstaan, zoals trekstenen, messen voor Kevlar, thermisch isolerende deklagen, etc. Ook voor biomedische toepassingen zoals tand – en heupprothesen is Zirconia belangwekkend. (Piconi & Maccauro, 1997) (Ferraris, et al., 2012)

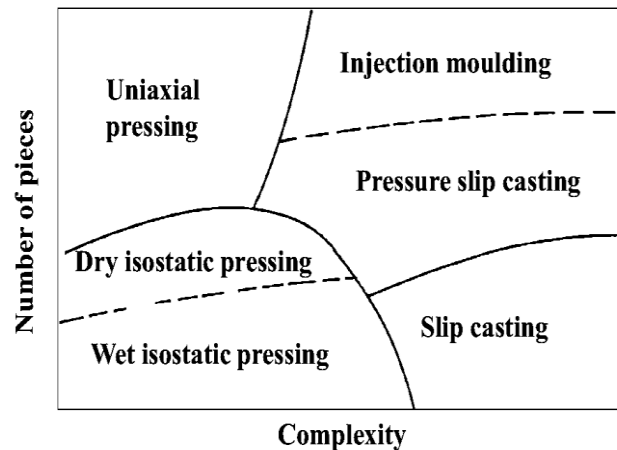
## 2.2 Traditionele productie van keramische componenten

Het vormgevingsproces van keramische materialen bestaat traditioneel uit een aantal discrete stappen (zie Figuur 2-2). Aangezien deze thesis inzet op een alternatief vormgevingsproces voor complexe componenten, worden alleen de traditionele technieken behandeld, die in staat zijn enige graad van complexiteit te behalen.



*Figuur 2-2 – Structuur van het traditionele vormgevingsproces voor keramische materialen*

Zoals in Figuur 2-3 te zien is, zijn de dag van vandaag op vlak van vormgeven tal van technieken mogelijk. Voorbeelden hiervan zijn, afhankelijk van de beoogde seriegrootte en complexiteit, slipcasting, persen (droog, koud, warm), extrusie en spuitgieten. (Carter & Norton, 2007) (Vleugels, 2012)



Figuur 2-3 – Vergelijking van de verschillende vormgevingstechnieken op vlak van seriegrootte en haalbare complexiteit (Vleugels, 2012)

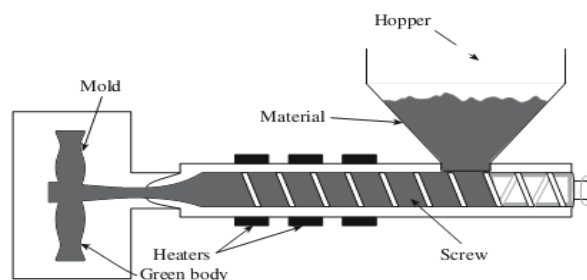
Een alternatief vormgevingsproces voor technische keramieken in het marktsegment van de relatief hoge complexiteit en kleine seriegrootte is gelcasting. Slipcasting wordt niet besproken omdat dit bijna hoofdzakelijk voor traditionele keramieken gebruikt wordt.

### 2.2.1 Ceramic Injection Moulding

Een veelgebruikt proces om technologische keramieken vorm te geven is Ceramic Injection Moulding (CIM). Het spuitgietproces zelf is vrij analoog aan het spuitgieten van kunststoffen, maar de gebruikte machines verschillen toch wezenlijk.

Allereerst worden de keramische partikels gemengd met een bindersysteem (meestal thermoplastisch materiaal, aangevuld met enkele organische componenten om de gewenste reologische eigenschappen te verkrijgen) op thermo-mechanische wijze. Vervolgens laat men deze dispersie afkoelen, zodat een vaste massa verkregen wordt. Dit uitgeharde product wordt ten slotte gegranuleerd om als basismateriaal (Eng.: feedstock) voor het spuitgietproces gebruikt te worden. Veelal worden commercieel beschikbare binders zoals Catamold® van BASF gebruikt. In het spuitgietproces wordt het basismateriaal verwarmd tot het thermoplastisch bindermateriaal plastisch wordt, en zo in een vormholte gespoten. Na het spuitgieten van het basismateriaal wordt het gestolde groene product, bestaande uit keramisch materiaal en de binders, uitgeworpen. (Hausnerova, s.d.)

Het resulterende groene product kan tot slot nog onderworpen worden aan groene bewerkingsstappen (Eng.: green machining), om de aansluiting te verwijderen en enkele complexe vormen te creëren die niet met spuitgieten mogelijk zijn (ondersnijdingen, dwars op de nozzle staande holten, etc.). (Carter & Norton, 2007)



Figuur 2-4 – Voorstelling van een CIM machine (Carter & Norton, 2007)

Na de green machining worden de binders verwijderd en wordt het stuk gedensifieerd door het te sinteren.

Het grote verschil met het spuitgieten van keramische materialen tegenover het spuitgieten van kunststof is de optredende slijtage aan schroef, terugslagklep, nozzle en matrijs door de abrasieve werking van de harde keramische partikels. Dit kan opgelost worden door met hardmetalen componenten in de spuitgietmachine te werken. Een alternatieve methode bestaat erin harde deklagen op de machinecomponenten aan te brengen. (González-Gutiérrez, et al., s.d.)

Het grote nadeel van CIM is de beperkte flexibiliteit. De gebruikte matrijzen hebben een complexe opbouw en zijn duur om te ontwerpen en te produceren. Hierdoor is deze techniek alleen economisch verantwoord voor massaproductie. (zie ook Figuur 2-3) (Carter & Norton, 2007) (Kalpakjian & Schmid, 2009) Ook is de mogelijk haalbare complexiteit beperkt, waardoor green machining stappen nodig zijn. Dit brengt dan weer een extra kost en risico mee. (Voet, 2011)

Een voordeel tegenover AM is wel de hogere mate van behaalde oppervlaktenauwkeurigheid. Hierdoor wordt bespaard op de afwerking van de geproduceerde componenten.

### 2.2.2 Gelcasting

Gelcasting is een meer recente manier om hoogtechnologische keramische materialen vorm te geven. Het keramische materiaal wordt in een dispersie opgelost (de gel) met monomeer, dispersant en crosslinker. Deze dispersie wordt in een matrijs gegoten waar de gellatie gebeurt. Het gebruikte bindermiddel bevat een minimale hoeveelheid aan organische binders, wat het ontbinden en sinteren sterk vereenvoudigt tegenover bijvoorbeeld CIM. De dispersant wordt aan de dispersie toegevoegd om agglomeratvorming te voorkomen. (zie ook paragraaf 2.5.1). (Morissette & Lewis, 1999) (Potoczek & Zawadzak, 2004)

De gellatie van de binder gebeurt door polymerisatie van monomeerketens en/of crosslinking van polymeerketens. Het polymeernetwerk dat hierdoor ontstaat, zorgt voor de vormstabiliteit van het groene product door de keramische partikels in de gewenste vorm te immobiliseren. (Morissette, et al., 2000) (Potoczek & Zawadzak, 2004).

Enkele belangrijke voordelen van gelcasting die vernoemd worden in de literatuur zijn: (Gilissen, et al., 2000) (Potoczek & Zawadzak, 2004) (Huang & Yang, 2010) (Xie, et al., 2012)

- Hoge mechanische sterkte van het groene product, waardoor green machining zonder veel risico kan gebeuren.
- Homogene samenstelling
- Door laag percentage aan organische binders is debinding minder kritisch
- Mogelijkheid om relatief complexe onderdelen te produceren<sup>1</sup>
- Eventueel ook mogelijk voor metallieke materialen

---

<sup>1</sup> Tegenover bijvoorbeeld perstechnieken.

Zeer recent werk in dit domein is geleverd door Xie et al. (2012). De resultaten worden in Tabel 2-1 gegeven. Zoals hieruit blijkt, kunnen zeer goede resultaten bereikt worden door gebruik te maken van Gelcasting. (Xie, et al., 2012)

Tabel 2-1 – Xie et al. (2012)

Materiaal	Alumina (50 %vol)
Disperser	HydroDisperser A168 (0.65wt%)
Densiteit	62.2%
Densiteit na sinteren	97%
Sterkte	300.2 MPa

Het grote nadeel van het gelcasting proces met matrijs is echter dat het zeer moeilijk is om dit te automatiseren. De matrijs vormt door de opbouw en kostprijs ook een beperking op zowel de minimale economisch verantwoorde seriegrootte als op de vormvrijheid van het productieproces. (Gilissen, et al., 2000) (Huang & Yang, 2010)

### 2.2.3 Conclusie

Uit voorgaande paragrafen kan afgeleid worden dat voor de actuele vormgevingsprocessen een vormgevend model nodig is. Dit vormgevend model vormt een beperking op de mogelijke complexiteit die behaald kan worden. Zo zijn interne holten, ondersnijdingen en smalle, diepe gaten niet mogelijk. Green machining is steeds noodzakelijk om enige vorm van complexiteit te bekomen en om de aanspuiting te verwijderen. Voor heel complexe producten in kleine seriegrootten (“mass customisation”) is de time-to-market veel te groot en kan de hoge kost van de gebruikte machines niet voor een economisch rendabel proces zorgen.

In dit marktsegment kan Additive Manufacturing een cruciale rol spelen. Zo biedt AM, door de quasi oneindige vormvrijheid, de mogelijkheid om, vertrekkende van een digitaal model, binnen een beperkte tijdspanne op een economisch verantwoorde wijze een op maat gemaakte, complexe keramische component te produceren. Zo kunnen bijvoorbeeld op snelle en economische manier tand – of heupprothesen geproduceerd worden. (Reeves, et al., 2011)

### 2.2.4 Afwerken met behulp van verspanende bewerkingen

Verspanende bewerkingen op keramische materialen worden de dag van vandaag alleen gebruikt om de producten af te werken. Door de hoge hardheid, slijtagevastheid en abrasieve werking van het werkstuk is productie van keramische materialen door draaien, frezen of boren bijna onmogelijk. Verspanende bewerkingen zoals slijpen, leppen of polijsten worden gebruikt om betere oppervlakte kwaliteiten te bekomen. Deze bewerkingsstappen hebben bijzondere voorzorgsmaatregelen nodig om te voorkomen dat oppervlaktefouten geïntroduceerd worden. (Ferraris, et al., 2012)

Deze processen zijn, ondanks hun hoge kostprijs, van primordiaal belang voor de performantie van het keramische eindproduct. Oppervlaktefouten hebben door hun spanningsconcentraties een zeer nadelig effect op het mechanische gedrag van het eindproduct.

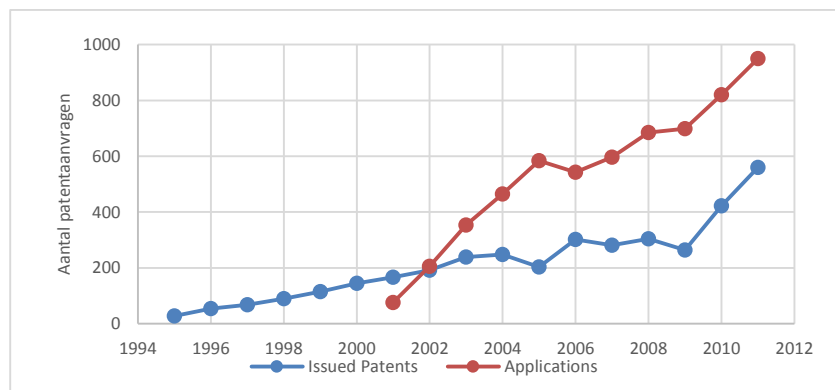
## 2.3 Additive Manufacturing

Additive Manufacturing (AM), in de volksmond ook weleens “3D-printen” genoemd, wordt volgens de ASTM normering (2010) als volgt beschreven: (ASTM: American Society for Testing and Materials, 2010)

**“Process of joining materials to make objects from 3D model data, usually layer upon layer, as opposed to subtractive manufacturing methodologies.”**

Vertrekkende van een digitaal bestand wordt een component laag per laag opgebouwd. Door deze specifieke productiewijze is er nagenoeg geen beperking op de mogelijke complexiteit van de te produceren componenten, zonder nood aan een vormgevend model. Deze enorme vormvrijheid maakt het mogelijk om aan “mass-customisation” te doen, wat een grote meerwaarde kan bieden in biomedische toepassingen. Ook in een ecologisch kader biedt additive manufacturing, door een minimalisatie van het materiaalverbruik een enorm voordeel. (Wohlers, 2012)

De invloed van additieve productietechnieken op de markt stijgt jaarlijks, zoals uit Figuur 2-5 afgeleid kan worden. Zo neemt het aantal patentaanvragen jaarlijks toe. Dit is een indicator van de industriële relevantie van dit productieproces. Ook het aantal verkochte productiemachines neemt sterk toe. (Wohlers, 2012)



Figuur 2-5 –De groei van het aantal patentaanvragen inzake Additive Manufacturing gedurende de laatste twee decennia. (zelf naar Castle Island Co., 2012)

## 2.4 Additive technieken voor keramische materialen

Om een keramische materiaal additief vorm te kunnen geven, moet dit in een bindersysteem ingebracht worden. Dit bindersysteem kan variëren van een thermoplastische binder tot een keramische dispersie op basis van een UV-polymeriseerbare hars. In deze paragraaf wordt besproken welke resultaten in het verleden behaald zijn met de verschillende technieken. Ook worden deze technieken toegelicht. Tabel 2-2 toont een overzicht van de resultaten van recent werk in het kader van AM van technische keramieken. Uit deze tabel blijkt dat Lithography based Ceramic Manufacturing (LCM), een proces dat afgeleid is van Stereolithografie (SLA), in staat is de hoogst mogelijke dichtheid te leveren van alle processen, gecombineerd met een hoge nauwkeurigheid en geringe krimp bij polymerisatie. De controle over het proces is goed, omdat de kinetische aspecten van de polymerisatie grotendeels te voorspellen zijn met theoretische modellen. Een bijkomend voordeel van deze techniek is dat er geen hoge temperaturen nodig zijn. Zo wordt de kans op thermische gradiënten (en bijbehorende scheuren) teniet gedaan. Een

wezenlijk nadeel van stereolithografie is het hoge percentage aan polymere binders. Dit maakt de debinding zeer complex en langdurig tegenover andere technieken zoals Robocasting.

Tabel 2-2 – Behaalde resultaten met verschillende additieve technieken voor Alumina.<sup>2</sup>

Techniek	Ø (%vol)	Gesinterde densiteit (%)	Sterkte (Mpa)	Nauwk.	Kost <sup>3</sup>	Controle	Bron
Robo casting	60	95	nv.	-	-	-	(Cesarano III & Calvert, 2000)
FDC	55	97	nv.	+	+	+-	(Griffin & McMillin, 1995)
SFF Gelcasting	45	nv	nv.	+	++	+-	(Morissette, et al., 2000)
SLA	60	97	275	++ <sup>4</sup>	+-	++	(Chartier, et al., 2001)
	50	98	350	++	+-	++	(Zimbeck, et al., 1996)
LCM	nv.	99,4	430	++	+	++	(Homa, 2013)

Een extrusie gebaseerd procedé wordt geacht het meest economische te zijn, omdat zo de aankoop van servogestuurde spiegels en extrusievat met roller vermeden wordt. Ook is in de onderzoeksgroep voldoende materiaal en ervaring aanwezig om een extrusiegebaseerd additief proces te implementeren. Andere voordelen aan deze methode zijn:

- Minder materiaalgebruik (er moet geen heel vat gevuld worden)
- Steunstructuur kan uit een goedkoper, minderwaardig materiaal gevormd worden. Dit vereenvoudigt ook het verwijderen van de steunstructuur
- Keramische deklagen kunnen eenvoudig aangebracht worden, zonder het hele stuk onder te dompelen.

Zoals uit Tabel 2-2 blijkt zijn ook goede resultaten in Alumina behaald met behulp van Fused Deposition of Ceramics (FDC). Ook in tal van andere materialen, zoals Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Agarwala, et al., 1996) (Clancy, et al., 1997) (Qi, et al., 1997) (Bocanegra-Bernal & Matovic, 2008), Fused SiO<sub>2</sub> (Agarwala, et al., 1996) en PZT (McNulty, et al., 1998) (Allahverdi, et al., 2000) heeft FDC haar kunde getoond. Voor de behaalde resultaten van deze onderzoeken wordt verwezen naar de bijlagen.

Er is niet geopteerd om dit procedé verder uit te werken vanwege de moeilijke implementatie in de onderzoeksgroep. Het gebruikte filament zou extern aangemaakt moeten worden, wat de kostprijs aanzienlijk opdrijft. Wanneer FDC met behulp van een

<sup>2</sup> Dit is een verkorte vergelijkingstabel waarbij de onderzoeken die van toepassing waren op Alumina met elkaar worden vergeleken. Dit om de waarde van de vergelijking te maximaliseren. Voor de volledige vergelijkingstabel wordt verwezen naar de bijlagen.

<sup>3</sup> De kostprijs wordt als volgt bepaald: is de apparatuur reeds aanwezig in huis om dit te doen(-)? Moeten extern zaken aangekocht worden(++)? Of is het eventueel mogelijk om deze zaken intern te produceren?(+) Voor SL is de kost beschouwd wanneer het over een extrusieproces zou gaan met fotopolymere. De prijs van de binders is niet meegenomen, aangezien deze sowieso voor elk proces aangekocht moeten worden.

<sup>4</sup> (Gibson, et al., 2010)

extrusieschroef geïmplementeerd zou worden op een machine op campus De Nayer, moeten speciale voorzorgsmaatregelen genomen worden om deze te beschermen tegen de abrasieve werking van de keramische partikels. (zie paragraaf 2.2.1).

### 2.4.1 Werkingsprincipe van Extrusiegebaseerde Additive Manufacturing

De werking van extrusiegebaseerde AM-technieken kan het best vergeleken worden met het leggen van glazuur of chocolade op een taart. Het materiaal dat neergelegd moet worden zit in een soort reservoir en wordt hier met behulp van druk uitgerperst. Het materiaalreservoir kan variëren van een gevuld filament in Fused Deposition of Ceramics (FDC) tot een syringe met keramische dispersie in Robocasting.

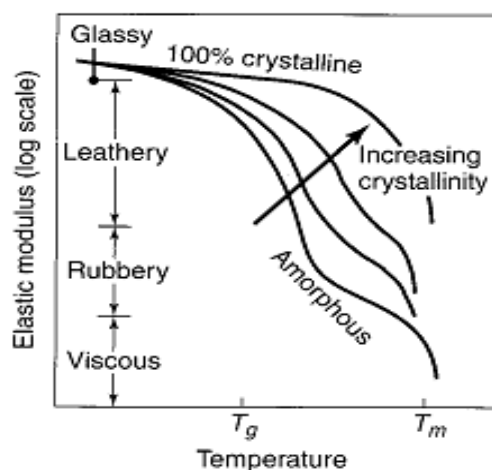
Wanneer gewerkt wordt met een vast toevoermateriaal, moet dit eerst viskeus gemaakt worden. Alternatief kan een viskeuze dispersie gebruikt worden. In beide gevallen moet na het deponeren een stijve structuur gevormd worden om een goede vormnauwkeurigheid te verkrijgen. (Vaidyanathan, et al., 2000) (Belinni, 2002) (Gibson, et al., 2010) De werking wordt schematisch samengevat in Figuur 2-6.



Figuur 2-6 – Schematische voorstelling van de werking van extrusie gebaseerde Additive Manufacturing

Extrusiegebaseerde Additive Manufacturing van keramische materialen kan in grote lijnen op drie manieren gebeuren:

Een eerste methode werkt op basis van een vast, thermoplastisch toevoermateriaal. De temperatuur aan de nozzle wordt geregeld. Door een toename in temperatuur neemt de stijfheid van dit thermoplastisch materiaal af en wordt het viskeus. Na de deponering koelt het materiaal op het bouwplatform af, waardoor de stijfheid terug toeneemt en een vaste structuur bekomen wordt. (Figuur 2-7) Een techniek die op basis van dit principe werkt is FDC. (Belinni, 2002) (Gibson, et al., 2010)



Figuur 2-7 – Invloed van de temperatuur op de elasticiteitsmodulus van polymere materialen. Bij een toename van de temperatuur neemt deze duidelijk significant af (zie de logaritmische schaal). (Kalpakjian & Schmid, 2009)

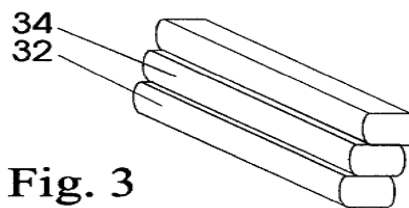
Een tweede methode is om, eens het materiaal gedeponerd is, een chemische reactie te laten plaatsvinden ter vorming van een stijve structuur door polymerisatie en/of



crosslinking van monomere of oligomere ketens in de dispersie. Deze reactie kan thermisch of onder invloed van invallend UV-licht geïnitieerd worden. Chemische processen zijn vooral interessant wanneer men niet puur afhankelijk wil zijn van thermische cycli om de viscositeit te regelen. Hiermee kunnen bijvoorbeeld inwendige spanningen door thermische gradiënten vermeden worden. Extrusiegebaseerde Gelcasting en Stereolithografie (SLA) zijn technieken die op deze manier werken. (Chartier, et al., 2001) (Osswald & Menges, 2003) (Gibson, et al., 2010)

Een derde methode steunt op de overgang van een dispersie van pseudoplastisch naar dilatant vloeigedrag op een verwarmd bouwplatform. Door de verdamping van vluchtige componenten neemt het volumepercentage aan keramisch materiaal, en dus de viscositeit, toe. Deze methode wordt gebruikt in Robocasting. (Cesarano III & Calvert, 2000)

Een heel belangrijke parameter in extrusie gebaseerde AM-processen, is de binding tussen de verschillende neergelegde banen, aangezien deze een verband heeft met de densiteit van het eindproduct. Deze binding is vooral afhankelijk van de vorm van de doorsnede van de neergelegde banen. Zo zullen cirkelvormige doorsneden aanleiding geven tot een lijncontact, terwijl vierkante doorsneden voor een veel inniger contact zullen zorgen. De vorm van deze banen is ondermeer afhankelijk van de viscositeit van het neergelegde materiaal en de benodigde tijd om een stijve structuur te vormen. Een ideale baandoorsnede is te zien in Figuur 2-8. (Cesarano III & Calvert, 2000) (Belinni, 2002)



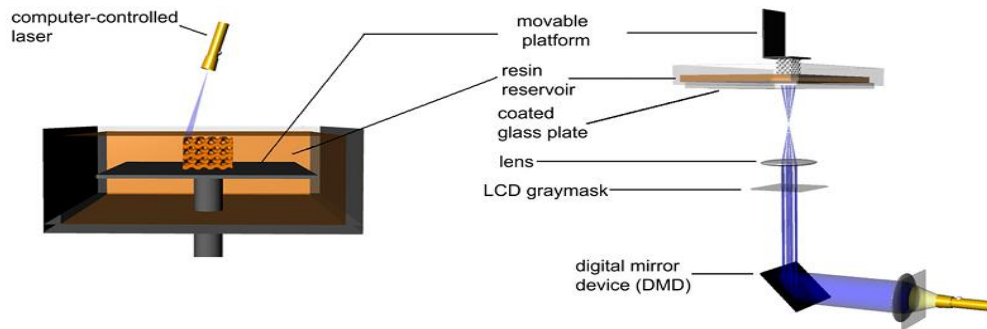
**Fig. 3**

*Figuur 2-8 - Optimale baandoorsneden (Cesarano III & Calvert, 2000)*

### 2.4.2 Stereolithografie

Stereolithografie (SLA) is een additief productieproces dat gebruik maakt van UV-uithardende polymeren. De werking is gebaseerd op het principe van plaatselijke verharding van een dispersie door belichting met een UV-laser. De dispersie in dit belichte deel hardt dan uit tot op een bepaalde diepte (de 'cure depth' of polymerisatiediepte). Wanneer de eerste laag gelegd is, zal het platform een stap dalen. Zo kan de volgende laag bovenop de eerste laag geproduceerd worden. (Melchels, et al., 2010) Dit proces wordt schematisch voorgesteld in Figuur 2-9.

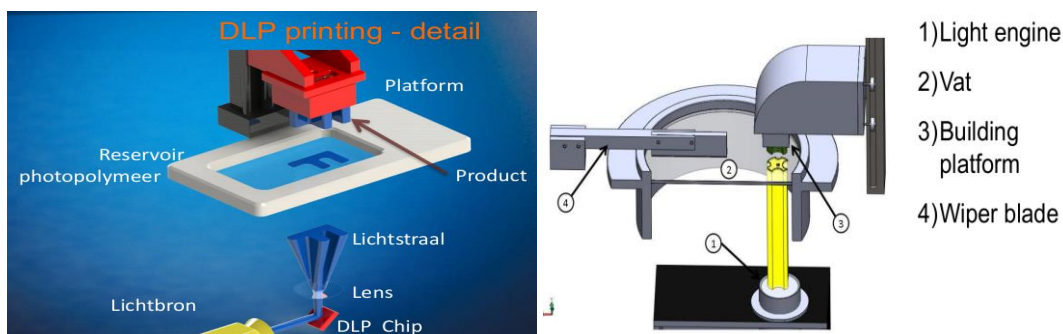
Stereolithografie is oorspronkelijk ontwikkeld voor 'zuivere' polymere systemen. Recent is er echter een hoop werk verricht om het mogelijk te maken keramische materialen in het bindersysteem te implementeren. De werking en performantie van stereolithografie is reeds aangetoond voor tal van keramische materialen, met zeer goede eigenschappen qua densiteit, sterkte en krimp. Enkele in de literatuur vernoemde nadelen van deze techniek zijn dat het fotopolymeer duur, onwelriekend en toxisch is. Daarbovenop moet de dispersie van het licht afgeschermd kunnen worden om voortijdige polymerisatie te voorkomen. (Sigmund, et al., 2000) (Abouliatim, et al., 2009)



Figuur 2-9 – Stereolithografie: conventioneel en direct light processing (Melchels, et al., 2010)

### 2.4.3 Digital Light Processing / Lithography based Ceramic Manufacturing

Digital Light Processing (DLP) of Lithography based Ceramic Manufacturing (LCM)<sup>5</sup> is een techniek die afgeleid is van stereolithografie, in het opzicht dat deze ook met een vat werkt dat gevuld is met foto-uithardend polymeer. De UV-laserstraal, die de dispersie langs onder beschijnt, wordt eerst afgebogen op een hoge-resolutie DLP chip en daarna gefocuseerd met een lens, waardoor de straal de vorm van een laag van het eindproduct krijgt. Op deze manier wordt een gehele laag van het product in één keer gepolymeriseerd. De bodem van het vat is transparant en het stuk wordt langs onderen beschienen. Wanneer een volledige laag afgewerkt is, wordt het stuk naar boven getrokken. Er loopt ‘verse’ dispersie onder het stuk onderdoor en deze wordt wederom uitgehard. Het voordeel hiervan is dat er geen volledig vat met de dispersie gevuld moet worden. Deze techniek wordt reeds op industriële schaal door firma’s zoals Formatec (Goirle, Nederland) en Lithoz (Wenen, Oostenrijk) toegepast. Hierbij worden, door gebruik te maken van de DLP chip, resoluties tot 25µm behaald. De stukken kunnen geproduceerd worden met een gesinterde densiteit van meer dan 99,4% (Formatec Ceramics, 2012) (Lithoz GmbH, 2012) (Liska, et al., 2008) (Homa, 2013)



Figuur 2-10 – Werking van DLP (Formatec Ceramics, 2012) en LCM (Homa, 2013)

### 2.4.4 Extrusiegebaseerde AM op basis van een UV- binder

Extrusie van een UV-polymeriseerbare binder, gevuld met een keramisch materiaal is nog niet in eerder onderzoek aangetoond. Een dispersie met een bepaalde viscositeit wordt gedeponeerd en ter plekke met behulp van UV-licht gepolymeriseerd. De viscositeit en

<sup>5</sup> DLP en LCM zijn beide productnamen respectievelijk Formatec en Lithoz voor dezelfde techniek.

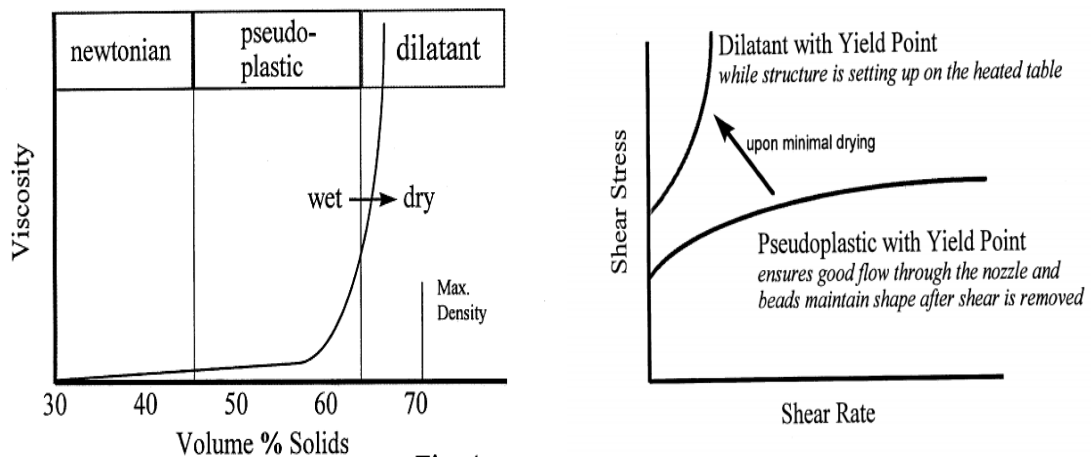
belichtingsparameters moeten zo gekozen worden dat het baanprofiel na polymerisatie zo goed mogelijk overeenkomt met het ideale profiel uit Figuur 2-8.

### 2.4.5 Robocasting

Robocasting is een additieve techniek op basis van een colloïdale dispersie. Het grootste verschil met FDC en stereolithografie is dat het percentage aan organische binders onder de 1% ligt (tegenover ongeveer 50 %vol bij vornoemde technieken). Dit heeft als voordeel dat debinding veel minder kritisch is, waardoor een stuk geprint, gedroogd en gesinterd kan worden binnen een tijdspanne van 24 uur. (Cesarano III, et al., 1998) (Morissette, et al., 2000) (Cesarano III & Calvert, 2000)

De dispersie bevat een dergelijk percentage aan keramische partikels (tot 60%vol) dat deze een pseudoplastisch vloeigedrag met vloeispanning krijgt. Tijdens de extrusie ondervindt de dispersie hoge schuifspanningen, waardoor de viscositeit afneemt tot ongeveer 50Pas. Eens op het bouwplatform vallen deze schuifspanningen weg, waardoor de viscositeit weer toeneemt (tot 1000Pas) en het vloeien stopt door toedoen van de vloeispanning. Door het hoge percentage aan keramische partikels bestaat het gevaar op agglomeratvorming. Daarom wordt Darvan 821A als sterische barrière ingevoerd. (zie paragraaf 2.5 voor verdere uitleg). (Cesarano III, et al., 1998)

Het bouwplatform wordt licht verwarmd (tot ongeveer 50°C), zodat de vluchtige componenten uit het mengsel verdampen. Het volumepercentage aan keramisch materiaal stijgt en de dispersie vertoont dilatant vloeigedrag. Het hogere volumepercentage brengt een stijging van de schijnbare viscositeit mee<sup>6</sup>, waardoor de vorm van de neergelegde banen behouden blijft. Dit effect kan waargenomen worden in Figuur 2-11. (Cesarano III, et al., 1998)



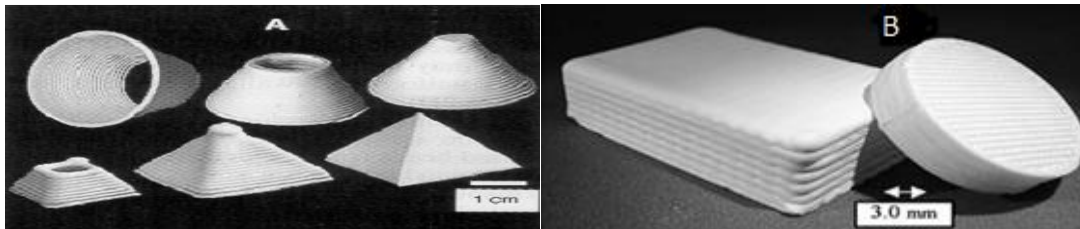
Figuur 2-11 - Effect van het volumepercentage aan keramisch materiaal op de viscositeit(L) en het materiaalgedrag onder invloed van een afschuifsnelheid (shear rate) (R) (Cesarano III & Calvert, 2000)

De hoge hoeveelheid aan keramische partikels die in het robocasting proces in de dispersie inbracht wordt (tot 60 %vol) heeft drie grote voordelen volgens (Cesarano III & Calvert, 2000) en (Stuecker, et al., 2003):

<sup>6</sup> Zie ook paragraaf 2.5.2.2

- 1) Door genoeg keramisch materiaal toe te voegen, zal het materiaal zich op de grens tussen pseudo-plastisch en dilatant vloeigedrag bevinden. Hierdoor zal er een minimaal droogproces nodig zijn na het neerleggen van het materiaal om het materiaal dilatant vloeigedrag te laten vertonen.
- 2) De hoeveelheid krimp na drogen is kleiner dan bij processen die een lagere hoeveelheid keramisch materiaal bevatten. Hierdoor zullen de uiteindelijke dimensies van de neergelegde baan beter controleerbaar en accurater zijn.
- 3) Door de hogere hoeveelheid aan keramisch materiaal zal de kans groter zijn dat het stuk succesvol gesinterd kan worden.

Goede resultaten werden door tal van onderzoekers gehaald in een aantal materialen zoals Alumina (Cesarano III & Baer, 1997), SiliciumCarbide (Cai, et al., 2012) en Mullite<sup>7</sup> (Stuecker, et al., 2003) in de productie van complexe onderdelen. De resultaten van de betreffende onderzoeken zijn terug te vinden in Tabel 2-2 of in de volledige tabel in de bijlagen.



Figuur 2-12 – Geproduceerde stukken in Alumina (A) en Mullite (B) (Stuecker, et al., 2003)

Deze techniek heeft ook een aantal grote nadelen, zoals aangehaald door Morissette en Lewis (2000). Ten eerste evolueert de macroscopische vorm van het groene product tijdens het productieproces. De wanden zullen 'uitzakken' door onvoldoende droging of een niet-optimale viscositeit wanneer het product uit meerdere opeenvolgende lagen bestaat. Ook zijn de lagen zeer duidelijk zichtbaar in afgewerkte producten (zgn. 'staircasing'). Dit is duidelijk te zien in Figuur 2-12 (A) en (C). (Morissette, et al., 2000)

Deze fouten zijn in grote mate te wijten aan een te lage sterkte van de neergelegde paden. Het is daarom nuttig om naar andere uithardingstechnieken te kijken zoals Gelcasting of UV-polymeriseerbare binders.

Tot slot moet de controle over de droogsnelheid en viscositeit zeer nauwkeurig gebeuren om een goed resultaat te behalen. Hierdoor is er weinig ruimte voor variatie in de omgevingsparameters. Het kan dus bezwaarlijk een robuust<sup>8</sup> proces genoemd worden.

#### 2.4.6 Additive Manufacturing op basis van Gelcasting

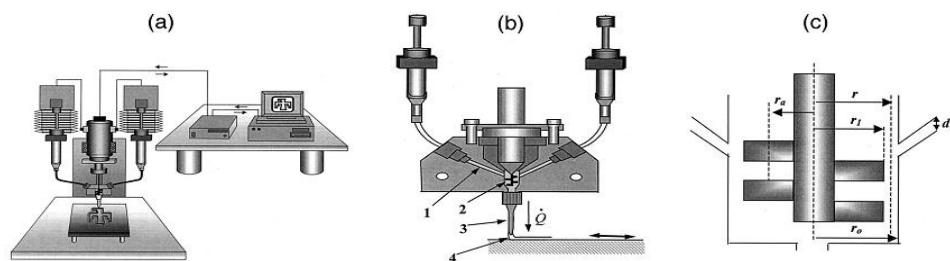
In navolging van het Robocasting proces is een Additive Manufacturing techniek ontwikkeld op basis van het in paragraaf 2.2.2 besproken Gelcasting proces. Het grote voordeel van de gebruikte Gelcasting-dispersie is dat de neergelegde banen een veel grotere mechanische sterkte hebben dan de banen uit het Robocasting proces. Hierdoor wordt een grotere vormvastheid, en dus nauwkeurigheid bereikt. (Morissette, et al., 2000)

<sup>7</sup> Aluminosilicaat:  $3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$

<sup>8</sup> Robuust naar de definitie van Dr. Genichi Taguchi, nl. zo min mogelijk afhankelijk van variatie.

Morissette en medewerkers toonden in 2000 de mogelijkheid tot Additive Manufacturing van een Gelcasting-dispersie met 45%vol keramische partikels in, aan. De samenstelling en preparatie is quasi gelijk aan de samenstelling van die van het in paragraaf 2.2.2 besproken Gelcasting proces.

De componenten worden geproduceerd door gebruik te maken van een extrusie-apparaat met twee aparte syringes. De keramische dispersie en de cross-linker worden in twee aparte syringes gestopt om te voorkomen dat de polymerisatie reeds plaatsvindt voor de extrusie. Op beide spuitpunten wordt een koeling voorzien, zodat de temperatuur op 15°C blijft. Deze lage temperatuur moet eveneens een voortijdige reactie voorkomen. De twee componenten worden door de syringes in een mix-kamer gespoten met een gecontroleerde mengverdeling. Hier wordt het mengsel gehomogeniseerd met behulp van een roerder. Tenslotte wordt het gehomogeniseerde mengsel door een spuitkop geëxtrudeerd. Dit systeem is te zien in Figuur 2-13. (Morissette, et al., 2000)



Figuur 2-13 - Apparaat om met behulp van Gelcasting dispersies een stuk laagsgewijs op te bouwen (Morissette, et al., 2000)

Morissette et al. (2000) zijn er met deze techniek in geslaagd om componenten met een uniforme pakking van de partikels te produceren. De macroscopische defecten zoals het inzakken van de wanden en 'staircasing' zijn minimaal. Na onderzoek met Scanning Elektron Microscopy (SEM) werden geen microdefecten teruggevonden.

Een wezenlijk nadeel aan dit onderzoek is dat de mogelijkheid tot het verwijderen van de binders niet aangetoond is. Er is bijgevolg geen informatie over een eventueel gesinterd product.

## 2.5 Achtergrondtheorie

In deze paragraaf wordt de theorie aangereikt die nodig is om de volgende hoofdstukken te begrijpen. Om adequaat te werken met colloïdale dispersies is het zeer belangrijk om een kennis te hebben van de interactie tussen de partikels in de oplossing. Deze interactie beïnvloedt immers het stromingsgedrag van de oplossing tijdens de productie van het groene product alsook de structuur en eigenschappen van het groene product zelf door de vorming van agglomeraten. (Sigmund, et al., 2000)

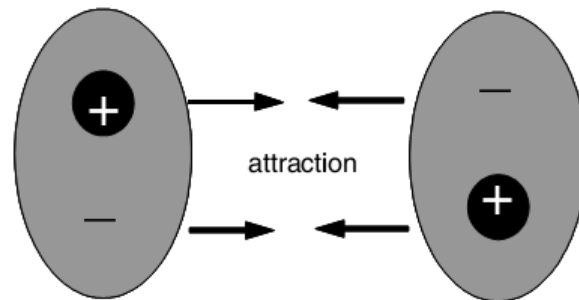
### 2.5.1 Inwendige krachtwerking

De interne krachtwerking in een colloïdale dispersie wordt vooral beïnvloed door de optredende oppervlaktekrachten zoals de Van der Waalskracht, elektrostatische krachten en sterische krachten. Dit valt te verklaren door het feit dat de oppervlakte/massa verhouding van deze partikels enorm groot is. De interactiekrachten tussen de partikeloppervlakten zullen bijgevolg een aantal magnituden groter zijn dan de zgn. "massa-

krachten". (Rhodes, 2008) Dit geldt zeker voor de in deze thesis gebruikte nanopartikels (zie paragraaf 4.1.1).

### 2.5.1.1 Van der Waals krachten

De van der Waals kracht is een (set van) aantrekkende kracht(en) die hoofdzakelijk ontstaat door de interactie tussen roterende of oscillerende dipolen in de interagerende partikels. Hierdoor ontstaat een aantrekkende kracht welke de flocculatie<sup>9</sup> tussen de keramische partikels bevordert. (Sigmund, et al., 2000) (Stuecker, et al., 2003) (Shqua, 2005) (Rhodes, 2008)



Figuur 2-14 – Schematische voorstelling van de dipoolinteractie tussen twee naburige atomen, waardoor de van der Waalskracht ontstaat. (Rhodes, 2008)

Om een colloïdaal stabiel systeem te creëren moet enige afstotende kracht voorzien worden tussen de materiaalpartikels om de aantrekkende van der Waals krachten te neutraliseren. Wanneer een teveel aan flocculatie optreedt in de dispersie, is de homogene verdeling van het keramische materiaal over het groene product niet gewaarborgd. Hierdoor zal het niet optimaal gesinterd geraken en zullen porositeiten ontstaan. Ook het stromingsgedrag wordt significant beïnvloed. (Sigmund, et al., 2000) (Shqua, 2005)

### 2.5.1.2 Elektrostatische krachten

Een eerste afstotende kracht die meezorgt voor de stabilisatie van een dispersie is de elektrostatische (ook "dubbele laag") kracht.

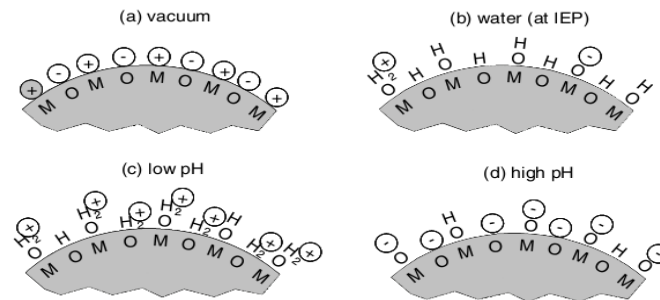
Wanneer een metaaloxide-korrel (zoals Zirconia of Alumina) ondergedompeld wordt in een polaire vloeistof (zoals water), wordt een lading opgebouwd op de rand van de korrel. Deze lading is te wijten aan adsorptie of desorptie van ionen van het korreloppervlak in de oplossing en hangt samen met de pH van de oplossing. Bij een bepaalde pH-waarde, de Point of Zero Charge (PZC), zullen er evenveel positieve als negatieve ladingen op het oppervlak van de korrel aanwezig zijn. De netto lading (Zèta-potentiaal<sup>10</sup>) van het partikeloppervlak is nul. Deze pH-waarde wordt ook het iso-elektrisch punt genoemd (IEP). Zo heeft bijvoorbeeld Zirconia een IEP tussen de pH 4 en pH 6.

Bij een hogere of lagere pH-waarde dan het IEP zal het oppervlak respectievelijk een negatieve of positieve lading dragen. Ionen met een tegengesteld teken worden tegen het

<sup>9</sup> Flocculatie is het proces waarin een aantal losse deeltjes samenklitten tot een grotere structuur. Op deze manier worden agglomeraten gevormd.

<sup>10</sup> De zèta-potentiaal is de lading van de laag rondom het partikel, op de uiterste grens van de laag (het zgn. 'slipping plane'). Dit is het punt van de laag dat nog nét met het partikel meebeweegt.

geladen oppervlak getrokken en vormen een verspreide ion-laag rond het oppervlak. Aldus wordt een elektrische dubbele laag gevormd. De dikte van deze elektrische dubbele laag is van groot belang omdat ze de draagwijdte van de afstotende kracht regelt. Wanneer twee partikels, die hetzelfde teken van de Zèta-potentiaal dragen, met hun ion-lagen in contact komen met elkaar, zal er een afstotende kracht ontstaan, die de Van der Waalskracht zal tegenwerken. (Sigmund, et al., 2000) (Riley, 2005).



Figuur 2-15 – Voorstelling van het gedrag van een metaaloxide deeltje, ondergedompeld in media met verschillende pH-waarde (Rhodes, 2008)

### 2.5.1.3 Sterische krachten

In veel keramische dispersies is het echter niet mogelijk om een stabiele oplossing te verkrijgen door alleen maar de pH te laten variëren, grote hoeveelheden aan zuur of base kunnen er bijvoorbeeld voor zorgen dat de partikels degenereren. Ook kan deze verschuiving in pH-waarde als inhibitor werken voor de chemische reactie. Te grote diktes van de dubbele laag zullen voor zeer grote krimp zorgen tijdens de polymerisatie. (Lewis, 2000) (Sigmund, et al., 2000)

Hierdoor worden veelal polymere dispersanten gebruikt om stabiele colloïdale oplossingen te bekomen. Deze polymeren induceren immers een (afstotende) sterische kracht. De grootte van de sterische kracht hangt er sterk van af hoe dik de laag van geadsorbeerd dispersant is. In de praktijk worden vooral Darvan 811 of Darvan 821A van Vanderbilt gebruikt als sterische barrière. (Stuecker, et al., 2003) (Shqua, 2005) (R.T. Vanderbilt Company, inc., 2010)

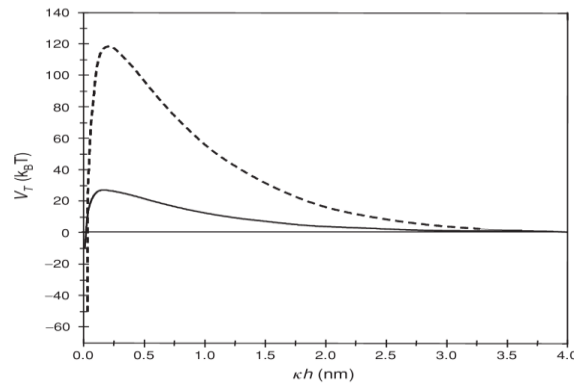
Wanneer zowel sterische als elektrostatische krachten gebruikt worden om het mengsel te stabiliseren, spreekt men in de literatuur over elektro-sterische stabilisatie. (Sigmund, et al., 2000)

### 2.5.1.4 Stabilisatie

De volledige interne krachtwerking wordt gegeven door de DLVO-vergelijking: (Sigmund, et al., 2000) (Wozniak, et al., 2009)

$$V_{Total} = V_{vdW} + V_{coulomb} + V_{sterisch} \quad 2-1$$

Het teken van de totale kracht bepaald of de partikels elkaar aantrekken of afstoten. Dit teken is ook afhankelijk van de afstand tussen de partikels, zoals uit Figuur 2-16 blijkt. De afstotende krachten werken dus duidelijk hoofdzakelijk wanneer de partikels heel kort bij elkaar zitten.



Figuur 2-16 – Totale krachtwerking tussen twee partikels in functie van hun onderlinge afstand (Riley, 2005)

## 2.5.2 Reologie van keramische dispersies

Controle van de reologie van keramische dispersies is heel belangrijk in het additief vormingsproces van keramische stukken. Zo wordt de vorm van de neergelegde banen sterk beïnvloed door het vloeigedrag van de dispersie (zie ook Figuur 2-8). Fundamenteel wordt de reologie bepaald door een samenspel van thermodynamische en fluidummechanische verschijnselen. De parameters die het belangrijkste zijn in een extrusieproces met een colloïdale dispersie zijn de viscositeit in de nozzle en op het bouwplatform en de vloeispanning onder afschuiving. (Lewis, 2000) (Sigmund, et al., 2000)

De ideale reologie voor een additief extrusiegebaseerd proces is een pseudoplastisch vloeigedrag met een vloeispanning die groot genoeg is om het gewicht van de baan onder invloed van de zwaartekracht te kunnen dragen, tot deze baan een stijve structuur gevormd heeft.

### 2.5.2.1 Types van vloeigedrag

De schijnbare viscositeit ( $\eta$ ) is bij de meeste materialen te relateren aan de aangelegde schuifspanning ( $\tau$ ) en afschuifsneldheid ( $\dot{\gamma}$ ) door volgende uitdrukking:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad 2-2$$

Afhankelijk van de samenstelling van het materiaal zijn een aantal soorten vloeigedrag onderscheidbaar. (Lewis, 2000)

#### a) Newtoniaans

Newtoniaans vloeigedrag is het meest eenvoudige vloeigedrag dat een fluidum kan vertonen. De viscositeit is onafhankelijk van de aangelegde afschuifsneldheid. Hierdoor neemt de schuifspanning recht evenredig toe met de aangelegde afschuifsneldheid.

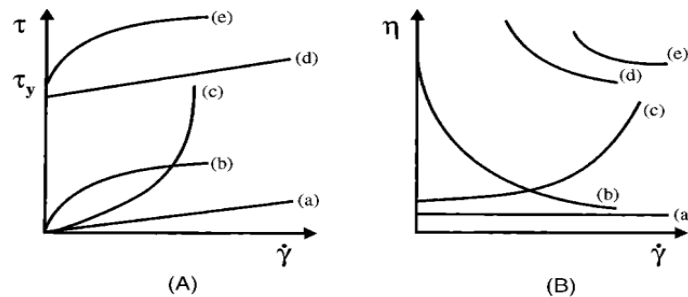
#### b) Pseudoplastisch

Een fluidum gedraagt zich pseudoplastisch (Eng.: 'shear-thinning') wanneer de viscositeit afneemt bij een toenemende afschuifsneldheid. Afhankelijk van de sterkte van het molecuulnetwerk kan een vloeispanning optreden. Deze vloeispanning moet overschreden worden opdat het materiaal zou kunnen beginnen vloeien. Pseudoplastisch vloeigedrag kan benaderd worden met behulp van de power law.



## c) Dilatant

Een fluïdum is dilatant (Eng.: ‘Shear-thickening’) wanneer haar viscositeit toeneemt bij een toenemende afschuifsnellheid. Hierdoor neemt de aan te leggen schuifspanning sterk toe naarmate de afschuifsnellheid groter wordt.



Figuur 2-17 – Typen van reologisch gedrag van colloïdale dispersies: Newtoniaans (a), pseudo plastisch (b), dilatant (c) en pseudo plastisch met vloeispanning (e) (Lewis, 2000)

### 2.5.2.2 Reologie van colloïdale dispersies

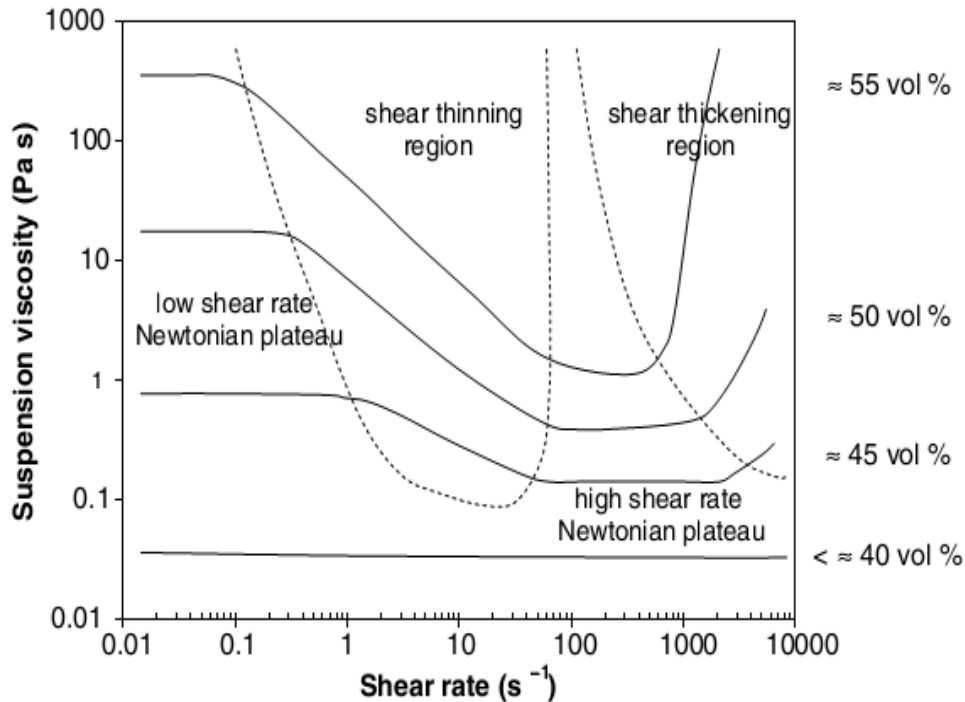
De reologische eigenschappen van een colloïdale dispersie worden door tal van factoren beïnvloed. Zo spelen ondermeer het volumepercentage aan keramisch materiaal, de viscositeit van de zuivere binder en de krachtenwerking tussen de partikels een grote rol. De invloed van het volumepercentage aan keramische partikels kan voor hoog gevulde dispersies benaderend beschreven worden met het Kreiger-Dougherty model:

$$\eta_s' = \eta_{binder} * \left(1 - \frac{\phi}{CPF}\right)^{-\eta * CPF} \quad 2-3$$

De term  $\eta$  hierin is een constante die rekening houdt met de vorm van de partikels. Zoals afgeleid kan worden, neemt de viscositeit van de dispersie ( $\eta_s'$ ) sterk toe wanneer het volumepercentage aan keramische partikels de CPF (Critical Packing Fraction) van de dispersie benadert. De CPF is het maximale volumepercentage dat opgelost kan worden in een bepaalde vloeistof. Bij deze volumepercent aan keramisch materiaal zullen de partikels zo dicht tegen elkaar zitten dat ze samepakken en vloeien quasi onmogelijk wordt. Deze waarde hangt sterk af van de grootteverdeling en vorm van de partikels en bedraagt ongeveer 63 %vol voor  $ZrO_2$ . Wanneer er een brede verdeling aan partikel-afmetingen aanwezig is, zal de CPF beduidend hoger liggen. (Sigmund, et al., 2000) (Rhodes, 2008)

De rol van de interne krachtwerking valt als volgt te verklaren. De vaste partikels worden samengebonden door de oppervlaktekrachtwerking. Om vloeigedrag in de dispersie te verkrijgen is een zekere afschuiving nodig om deze bindingen te doorbreken. Sterke aantrekkende krachten in de dispersie zullen zich dus uiten in een hoge vloeispanning. Bij hoge aantrekkende krachten bestaat echter wel een reëel gevaar op agglomeratvorming. (Macosko, 1994) (Rhodes, 2008)

De meeste hoog geconcentreerde keramische dispersies vertonen in functie van een veranderende afschuifsnellheid een gedrag dat vergelijkbaar is met dat uit Figuur 2-18. Zoals opvalt hebben deze dispersies twee newtoniaanse plateaus. Bij afschuifsnellheden onder het “high shear rate Newtonian plateau” gedraagt de dispersie zich pseudoplastisch. Bij hogere afschuifsnellheden vertoont de dispersie dilatant vloeigedrag. (Rhodes, 2008) (Macosko, 1994)



Figuur 2-18 – Typisch reologisch gedrag van hoog geconcentreerde reologische dispersies. Zoals opvalt zijn er twee “Newtoniaanse plateaus”. Bij deze afschuifsnelheden zal het materiaal zich Newtoniaans gedragen. De volumepercentages aan vaste partikels waarbij deze fenomenen voorkomen hangen af van tal van factoren. (Rhodes, 2008)

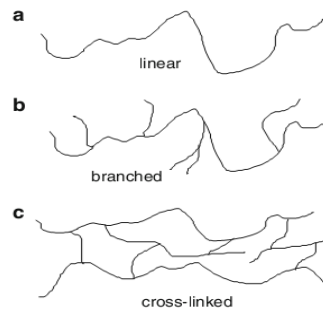
### 2.5.3 UV uithardende polymeren

UV-uithardende polymeren bestaan uit een verschillend aantal onderdelen zoals een monomeer/oligomeer, katalysator en foto-initiator. Wanneer een hoge hoeveelheid keramische partikels aan de dispersie toegevoegd worden, wordt nog stabilisator en dispersant toegevoegd om deze te stabiliseren.

Wanneer er ultraviolet licht met de gepaste golflengte invalt op de dispersie, zal de foto-initiator getriggerd worden en reageren met een molecule uit de vloeibare monomeer/oligomeer. Door deze reactie wordt een polymeerketting gevormd. Hierop volgen dan enkele reacties die voor de cross-linking tussen de polymeerkettingen onderling zorgen. (Gibson, et al., 2010)

Foto-geïnduceerde polymerisatie heeft enkele specifieke voordelen. Het proces is vrij van oplosmiddelen, energie-efficiënt en de kost is normaliter beperkt. Ook de optredende krimp en het voorkomen van thermische gradiënten tijdens het uitharden zijn beperkt. (Padon & Scranton, 2000) (Andrzejwska, 2001)

Er zijn talrijke invloedsfactoren die inspelen op de reacties die plaatsvinden in de structuur wanneer het UV-licht er op invalt. Enkele hiervan zijn de opbouw van het monomeer, het aantal en de vorm van de reactieve functionele groepen, de temperatuur, de aangebrachte stralingsdosis en het type en hoeveelheid foto-initiator. Ook de aanwezigheid van zuurstof speelt een rol. (Lee, et al., 2000) (Andrzejwska, 2001)



Figuur 2-19 – Structuur van de netwerken in het fotopolymeer voor (a/b) en na (c) het invallen van UV-licht. (Gibson, et al., 2010)

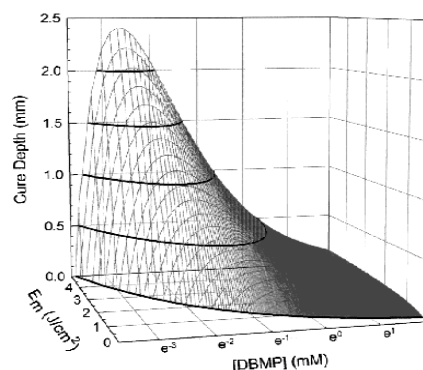
### 2.5.3.1 Kinetische aspecten

Het is van belang te weten met welke kracht de UV-lichtbron de gelegde paden moet belichten. Deze belichtingssterkte heeft immers een rechtevenredige invloed op de snelheid van polymerisatie. (Andrzejwska, 2001) (Melchels, et al., 2010)

Het regelen van de belichtingssterkte gebeurt in Stereolithografie door enerzijds de intensiteit van de lichtbron te variëren en anderzijds door belichtingstijd te regelen. In het geval van een extrusiegebaseerd systeem, is het eenvoudiger de polymerisatiekinetica te regelen door de intensiteit van de lichtbron te variëren, aangezien de belichtingstijd samenhangt met de printsnelheid: een tragere printsnelheid zal ervoor zorgen dat een laag langer belicht wordt. (Melchels, et al., 2010)

De inbreng van keramische partikels zorgt voor verstrooiing van het UV-licht. Hierdoor zal de penetratiediepte van de straling afnemen. De polymerisatiediepte neemt af wanneer het volumepercentage aan keramische partikels toeneemt. De afmetingen van de partikels vertonen de zelfde invloed. Deze fenomenen kunnen dus opgelost worden door met keramische nanopartikels te werken. Het volumepercentage kan best zo hoog mogelijk gehouden worden, aangezien dit een positieve invloed heeft op het ontbinden en sinteren van de component. (zie paragraaf 2.4.5) (Chartier, et al., 2001) (Wozniak, et al., 2009)

Uit Figuur 2-20 blijkt dat er een optimale concentratie bestaat in functie van de behaalde polymerisatiediepte. Hogere concentraties aan foto-initiator zullen een inhibitieve werking hebben op de polymerisatie reactie. Hieruit valt ook af te leiden dat de polymerisatiediepte exponentieel toeneemt met een toenemende energiedensiteit. (Lee, et al., 2000)



Figuur 2-20 – Effect van de aangelegde energiedensiteit ( $J/cm^2$ ) en de hoeveelheid foto-initiator (in mMol). (Lee, et al., 2000)

### **2.5.3.2 Dimensionele resolutie**

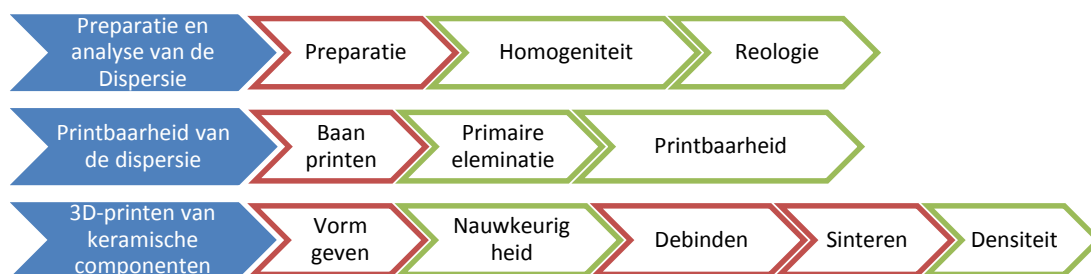
Het is belangrijk te weten welke dimensionele resolutie haalbaar is door gebruik te maken van UV uithardende polymeren. Volgens Chartier et al. (2002) wordt de dimensionele resolutie bepaald door de polymerisatiediepte en –breedte, wanneer gebruik gemaakt wordt van een laser. Ook de fysische parameters zoals homogeniteit van de dispersie, krimp bij polymerisatie en adhesie tussen de verschillende lagen van het materiaal spelen mee.

In een extrusieproces hangt de dimensionele resolutie ook af van de resolutie van de verschillende bewegingsassen van het toestel en controle van de materiaalstroom.

### 3 METHODOLOGIE

#### 3.1 Gevolgde workflow

Figuur 3-1 toont de in het onderzoek gevolgde stappen. Deze workflow komt ook overeen met de structuur van de volgende hoofdstukken. Rode blokken komen overeen met de gevolgde onderzoeksstappen, groene blokken zijn de output hiervan.



Figuur 3-1 – Workflow doorheen het onderzoek

Er moet een duidelijk onderscheid gemaakt worden tussen ‘deponeerbaarheid’ en ‘printbaarheid’. Een dispersie is deponeerbaar wanneer de gebruikte Fab@Home (F@H) in staat is om de dispersie te extruderen. Een deponeerbare dispersie is echter niet noodzakelijk printbaar. Een dispersie is pas printbaar wanneer deze gebruikt kan worden in het printproces. Concreet houdt dit in dat deze homogeen van samenstelling moet zijn, met een zo optimaal mogelijk vloeigedrag. Ook interne spanningen en vormvastheid van een gedeponeerde baan spelen mee. Hier wordt in de komende hoofdstukken nog op teruggekomen.

Tabel 3-1 geeft een overzicht van in- en outputparameters van de verschillende uitgevoerde onderzoeken. Al deze stappen dragen bij tot het uiteindelijke doel van de thesis: het printen van een keramische component met een zekere graad van nauwkeurigheid en zo hoog mogelijke densiteit.

Tabel 3-1 – In- en output van de verschillende onderzoeken

Onderzoeksstap	Input	Output
<b>Dispersie-samenstelling</b>	Volumepercentage ZrO <sub>2</sub>	Homogeniteit
	UV-polymeer	Reologie
	Mengmethode	
<b>Printbaarheid</b>	Volumepercentage ZrO <sub>2</sub>	Interne spanning
	UV-polymeer	Vormvastheid
	Mengmethode	
	Belichtingstijd	
	Belichtingsintensiteit	
<b>3D-printen</b>	Printparameters	Nauwkeurigheid
	Debindingparameters	Densiteit
	Sinterparameters	

In hoofdstuk 4: “Preparatie en analyse van de dispersie” wordt onderzocht wat de invloed van de in Tabel 3-1 besproken parameters op de homogeniteit en het vloeigedrag (ook: “reologie”) van een keramische dispersie is. Zirconia (Tosoh Corp.) wordt in verschillende mengverhoudingen opgelost in commerciële UV-polymeren XC11122 (Somos) en UV-Acryl 2137 (Sadechaf). De homogenisatie gebeurt zowel met de hand als met een Turbula mengtoestel van het departement Metaalkunde en Toegepaste Materiaalkunde (MTM) van de KU Leuven. De analyse van de homogeniteit en samenstelling van de verschillende dispersies gebeurt op basis van SEM-opnamen, gemaakt met behulp van een Philips XL30 FEG SEM van het departement MTM. Het vloeigedrag van de verschillende dispersies wordt gekwantificeerd met behulp van een Anton Paar Physica MCR501 constant-stress reometer van het departement Chemische Ingenieurstechnieken (CIT) van de KU Leuven.

De printbaarheid van de verschillende dispersies wordt gekarakteriseerd door een welbepaalde, gedeponeerde baan te vergelijken met het “optimale baanprofiel” zoals beschreven in Cesarano III & Calvert (2000). De baan wordt gedeponerd met een Fab@Home low-end 3D-printer. De onderzochte invloedsfactoren worden eveneens in Tabel 3-1 weergegeven. De vormvastheid van de baan wordt bepaald door een geprinte baan in te scannen met behulp van een ATOS compact scan 2M en deze te vergelijken met het digitale model van het baanprofiel. Een schematische voorstelling van de gevolgde workflow is te zien in Figuur 3-2. Voor de beschrijving en resultaten van dit onderzoek wordt verwezen naar hoofdstuk 5: “Printbaarheid van de Dispersies”.



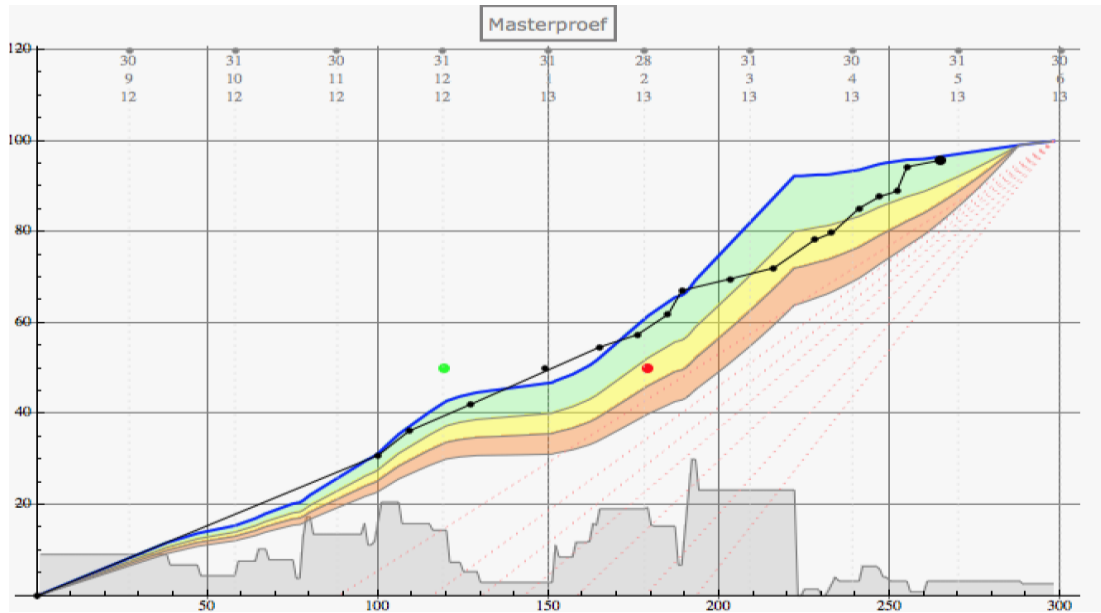
*Figuur 3-2 – Workflow van het onderzoek naar de vormvastheid van een baan.*

Tot slot worden met de meest optimale dispersie componenten geprint, ontbonden en gesinterd. Hiervoor wordt een G-code voor de Fab@Home 3D-printer geoptimaliseerd. Een DSC-TGA analyse, met behulp van een SDT Q600 van TA instruments, wordt uitgevoerd op MTM om de benodigde ontbindingscyclus te bepalen. De parameters voor het sinterproces worden gekozen op basis van literatuurwaarden. Zowel ontbinden als sinteren gebeurt met ovens van MTM. De bondige bespreking en onderzoeksresultaten zijn na te lezen in hoofdstuk 6: “3D-Printen van Keramische Componenten”.

Tot slot levert hoofdstuk 7 het algemene besluit.

### 3.2 Planningsopvolging

Het onderzoek is opgevolgd met behulp van Dynamic Project Control (DPC). De S-curve van het gevolgde traject is te zien in Figuur 3-3. Het onderzoek is, zoals uit deze figuur blijkt, door gebruik te maken van DPC volledig volgens het initiële plan verlopen.



Figuur 3-3 – S-curve van het verloop van het onderzoek.





## 4 PREPARATIE EN ANALYSE VAN DE DISPERSIE

In dit hoofdstuk worden een aantal dispersies geprepareerd met variërende percentages aan keramische partikels in verschillende commerciële harsen. De homogeniteit en samenstelling van een dispersie in functie van de samenstelling wordt getest met behulp van SEM opnamen. Het vloeigedrag in functie van de dispersiesamenstelling wordt bestudeerd met behulp van reologische metingen.

Het doel van dit hoofdstuk is te bepalen welke factoren aanleiding geven tot een homogene samenstelling en welke factoren ervoor zorgen dat een dispersie 'deponeerbaar' is.

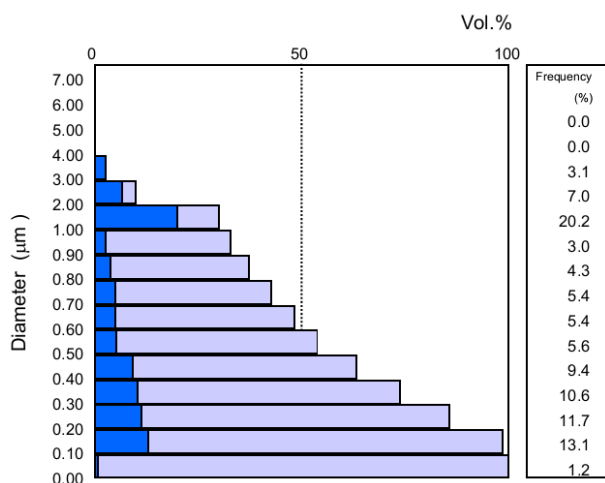
### 4.1 Materiaal en methoden

#### 4.1.1 Gebruikte materialen

##### 4.1.1.1 Keramisch poeder

In het kader van het produceren van lichaamsprothesen is ervoor gekozen om te werken met Zirconiumoxide (Zirconia of  $ZrO_2$ ). Een groot voordeel van Zirconia is dat het, net zoals andere metaaloxiden, veel eenvoudiger te sinteren is dan bijvoorbeeld Silicium Nitride. Zo liggen de temperatuur en druk lager ( $1450^\circ C$  in atmosfeerdruk tegenover  $1750^\circ C$  met 10bar overdruk) en dient er niet in een stikstofatmosfeer gewerkt te worden. (Formatec Ceramics, 2012). Om de invloed van de partikels op de verstrooiing van het UV-licht te beperken is geopteerd om met nanopartikels te werken. (zie paragraaf 2.5.3 van de literatuurstudie)

Voor de tests wordt TZ-3Y-E grade Zirconia van Tosoh Corp. gebruikt. TZ-3Y-E is een Yttrium-gestabiliseerd  $ZrO_2$  nanopoeder met zeer hoge zuiverheid (>99.9%). De eigenschappen zijn samengevat in Tabel 4-1. Figuur 4-1 geeft de verdeling van de korrelgrootten in het poeder. Deze is van belang voor de bepaling van de homogeniteit. (Tosoh corporation, 2004)



Figuur 4-1 – Grootteverdeling van de keramische partikels in het aangekochte poeder

Tabel 4-1 – Gebruikt Zirconia

Eigenschap	Waarde
Zuiverheid	>99.9 %

<b>Specifiek korreloppervlak</b>	16 m <sup>2</sup> /g
<b>Partikelgrootte (d<sub>50</sub>)</b>	0,6 μm
<b>Densiteit</b>	6,05 g/cm <sup>3</sup>
<b>Hardheid</b>	1250 HV
<b>Buigsterkte</b>	1000 MPa

#### 4.1.1.2 UV-harsen

De nanopartikels worden gedispergeerd in twee verschillende commerciële, UV-gevoelige harsen: UV-Acryl 2137 (Sadechaf) en XC11122 (Somos). De specificaties zijn weergegeven in Tabel 4-2. Er is geopteerd om te werken met commerciële harsen om de technologietransfer naar de industrie te vergemakkelijken.

Tabel 4-2 – Gebruikte UV-gevoelige harsen

Producent	Sadechaf (Sadechaf UV BVBA, 2008)	Somos (DSM, 2012)
<b>Grade</b>	UV-Acryl 2137	XC 11122
<b>Viscositeit (30°C)</b>	750 – 3000 mPas	260 mPas
<b>Densiteit</b>	1,05 g/cm <sup>3</sup>	1,12 g/cm <sup>3</sup>
<b>E<sub>c</sub></b>	1000 – 3000 mJ/cm <sup>2</sup>	11,5 mJ/cm <sup>2</sup>
<b>T<sub>max</sub></b>	30 °C	39 – 46 °C
<b>Spectrum</b>	320 nm – 500 nm	355 nm
<b>Uitzettingscoëfficiënt</b>	Nv.	90 $\frac{\mu m}{m K}$
<b>Monomeer/Oligomeer</b>	Acryl-gebaseerd	4,4'-Isopropylidenediphenol

#### 4.1.2 Preparatie van de dispersie

De dispersies worden met behulp van een Turbula mengtoestel geprepareerd volgens het 'solution-mixing' principe. Het Turbula mengtoestel zorgt ervoor dat het mengsel aan een ritmische, pulserende beweging wordt blootgesteld door een combinatie van een rotatie, translatie en inversiebeweging, aan een snelheid van ongeveer 40rpm. (Bauman, et al., 2008)

Het nanopoeier en de hars worden op 0,1g nauwkeurig afgewogen en samen met ZrO<sub>2</sub> mengkogels in een afgesloten volume van 150 cl gemengd met 15ml ethanol. De ethanol wordt toegevoegd aan het mengsel om de viscositeit te verlagen, opdat de mengkogels de agglomeraten in de dispersie adequaat zouden kunnen breken.



Figuur 4-2 – Turbula mixtoestel

Een alternatief mengproces is een handmatige homogenisatie van de dispersie met behulp van een lepel.

Om te voorkomen dat de geprepareerde dispersie tijdens het vervoer en het mixproces polymeriseert onder invloed van omgevingslicht worden de mengpotten ingewikkeld in afwisselende lagen papiertape en aluminiumfolie. De licht-isolerende eigenschappen van zo'n mengpot zijn getest door een ongepolymeriseerd sample er in te plaatsen en deze pot gedurende 5 minuten bloot te stellen aan UV-licht (400nm) met een vermogen van 16W. Het sample vertoonde na deze periode nog geen polymerisatie. De potten zijn geschikt om de dispersie gedurende lange tijd van omgevingslicht af te schermen en kunnen dienen als opslagmedium.

Om de compatibiliteit van de harsen met ethanol te testen is een deel van de gebruikte harsen opgelost in ethanol en blootgesteld aan intensief UV-licht. Met behulp van microscoopopnamen kon vastgesteld worden dat de harsen nog steeds in staat waren om te polymeriseren. Een tweede mengsel werd gedurende 48 uur van elk licht afgeschermd. Hierin was geen gepolymeriseerde hars waar te nemen. Hierdoor is de compatibiliteit van de harsen met ethanol aangetoond.

Om de ethanol uit de oplossing te verwijderen is een temperatuur van ongeveer 40°C nodig. De potjes worden gedurende 48h onder donkere omstandigheden op een verwarmd bed geplaatst, zodat de ethanol uit de dispersie kan dampen. De temperatuur mag evenwel niet hoger gezet worden, omdat de polymerisatiereactie dan thermisch gestart wordt. Dit maakt de dispersie onbruikbaar.

### 4.1.3 Homogeniteit

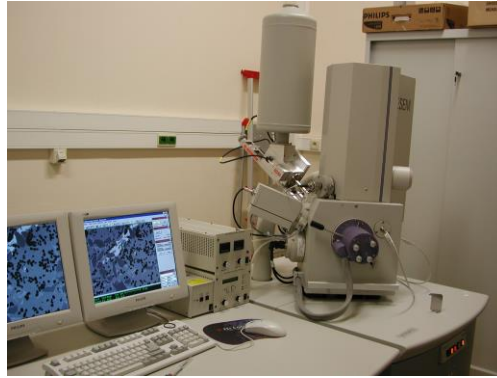
De homogeniteit van de dispersie na het mengen wordt gecontroleerd met behulp van SEM-opnamen. Met behulp van BSE (Back Scattering Electrons) wordt de materiaalsamenstelling op micron-niveau onderzocht. De grijswaarden in deze opnamen zijn afhankelijk van het atoomnummer van het element op die plaats. Witte vlekken in het beeld wijzen op zwaardere elementen. In dit geval staat een witte vlek voor een plaatselijk hogere concentratie aan Zirconia. Agglomeraten kunnen van de korrels uit het startpoeder onderscheiden worden door rekening te houden met de korrelgrootteverdeling van het poeder, zoals deze in Figuur 4-1 te zien is.

De invloed van de factoren uit Tabel 4-3 op de homogeniteit wordt onderzocht.

Tabel 4-3 – Onderzochte factoren met mogelijke invloed op homogeniteit

Factor	Niveaus				
<b>Volumepercentage ZrO<sub>2</sub></b>	22,5	25	27,5	30	32,5
<b>Mengmethode</b>	Turbula		Hand		
<b>Binder</b>	Somos XC 11122		UV-Acryl 2137		

Met behulp van een Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) wordt onderzocht of de materiaalsamenstelling van een 22,5 %vol ZrO<sub>2</sub> in XC11122 (Somos) dispersie tijdens het preparatieproces constant blijft. Uitdampen van de hars brengt bijvoorbeeld een forse toename van het volumepercentage aan keramisch materiaal teweeg. Aangezien maar één sample getest wordt, kan geen sluitende conclusie gegeven worden over de bron van eventuele variatie. Deze meting dient eerder een indicatief doel. De EDX analyse geeft aan hoeveel het gewichtpercentage van de verschillende aanwezige atomen bedraagt. Met behulp van stoichiometrische vergelijkingen kan dan teruggerekend worden naar het volumepercentage aan ZrO<sub>2</sub>.



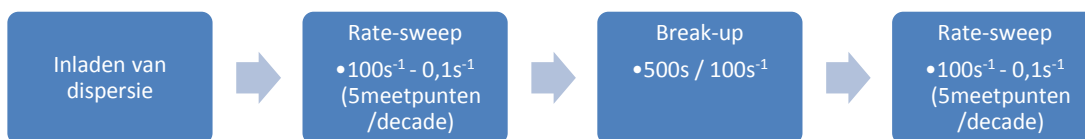
Figuur 4-3 – Philips XL30 FEG SEM

Beide analyses gebeuren met behulp van een Philips XL30 FEG SEM microscoop van het departement MTM van de KU Leuven. Deze elektronenmicroscoop heeft een resolutie van 2nm bij een spanning van 30KV en werkt bij 0,1mPa vacuüm voor het specimen. (Departement MTM, KU Leuven, 1999)

#### 4.1.4 Reologisch gedrag

Om het vloeigedrag van verschillende homogene, dispersies in functie van een variërende afschuifnelheid te onderzoeken, wordt een “rate-sweep” uitgevoerd. Hierbij wordt op de dispersie een veranderende afschuifnelheid aangelegd, variërend van  $100s^{-1}$  tot  $0,1s^{-1}$ . De dispersies in UV-Acryl 2137 vertonen geen homogene structuur (zie paragraaf 4.4) en zullen bijgevolg niet reologisch onderzocht worden.

De rate-sweep wordt tweemaal uitgevoerd. Een eerste rate-sweep wordt op de onvoorbereide dispersie uitgevoerd om het vloeigedrag in de syringe te simuleren. Door de aanwezigheid van eventuele polymere netwerken kan de dispersie reologisch instabiel zijn. Er wordt een break-up fase ( $500s$  aan  $100s^{-1}$ ) ingevoerd om deze eventuele netwerken af te breken. Na deze break-up wordt een nieuwe rate-sweep uitgevoerd. Op deze manier kan de stabiliteit voor elke waarde van de afschuifnelheid gecontroleerd worden. Figuur 4-4 toont de gevolgde workflow voor de reologische metingen. Wanneer de waarden voor en na break-up overeenkomen, kunnen we er van uit gaan dat de dispersie reologisch stabiel is. Voor de achtergrondtheorie over reologisch gedrag van keramische dispersies wordt verwezen naar paragraaf 2.5.2 in de literatuurstudie.



Figuur 4-4 – Workflow voor de reologische metingen

Om de rate-sweep uit te voeren wordt een Anton Paar Physica MCR501 constant stress reometer gebruikt van het departement CIT van de KU Leuven. Dit is een rotatie-gebaseerde reometer met een kegel-plaat geometrie. Het sample wordt op een vlakke plaat geplaatst, waarna een kegel in het sample zakt. Op deze kegel wordt een bepaald koppel aangelegd. De rotatiesnelheid van de as met de kegel wordt opgemeten en dient als maat voor de viscositeit van het sample. De specificaties van de gebruikte kegels worden weergegeven in Tabel 4-4. Na elk ingeladen sample wordt de inertie van het toestel

opnieuw gekalibreerd. Om de invloed van omgevingslicht op de samples te elimineren, wordt de testgeometrie afgeschermd. De testopstelling wordt getoond in Figuur 4-5.

Tabel 4-4 – Specificaties van de gebruikte meetkegels

	CP 25-2	CP 50-1
<b>Diameter</b>	25 mm	50 mm
<b>Hoek</b>	2°	1°
<b>Testafstand</b>	0,051 µm	0,048 µm



Figuur 4-5 – Anton Paar Physica MCR501

Een ideale dispersie vertoont pseudoplastisch vloeigedrag met een vloeispanning die hoog genoeg is om het gewicht van de gedeponeerde baan te dragen totdat ze uitgehard is. Er wordt onderzocht of enige mengvorm hieraan voldoet. Om de dispersie met behulp van de Fab@Home te kunnen deponeren moet de viscositeit onder de 60 Pas liggen. Dit wordt eveneens gecontroleerd. (Fab@Home, 2012)

## 4.2 Vereisten en responsietabel

De resultaten van de onderzoeken uit dit hoofdstuk worden kort samengevat in Tabel 4-5 en *Fout! Verwijzingsbron niet gevonden..* Over het feit dat sommige dispersies printbaar zijn, kan n dit hoofdstuk nog geen uitsluitsel gegeven worden, deze krijgen in de tabel het label “evt.” bij het criterium “printbaar”. De dispersies waarvan voor elke mengverhouding dezelfde respons verkregen is, worden samen in een rij weergegeven.

Tabel 4-5 – Responstabel van het gedane onderzoek met de dispersies in XC 11122

Hars	Meng meth.	Samenstelling (%vol ZrO <sub>2</sub> )	Homogeen	Viscositeit (Pas)	Deponeerbaar	Printbaar
<b>XC 11122</b>	<b>Turbula</b>	22,5	+	2,395	Ja	Evt.
		25	+	6,703	Ja	Evt.
		27,5	+	9,285	Ja	Evt.
		30	+	16,315	Ja	Evt.
		32,5	+	Nvt.	Ja	Evt.
		45	+	Nvt.	Ja	Evt.
<b>XC 11122</b>	<b>Hand</b>	55	+	Nvt.	Ja	Evt.
		Elke mengverhouding	-	Nvt.	Ja	-
<b>UV-A 2137</b>	<b>Turbula</b>	Elke mengverhouding	-	Nvt.	Ja	-
<b>UV-A 2137</b>	<b>Hand</b>	Elke mengverhouding	--	Nvt.	Ja	-



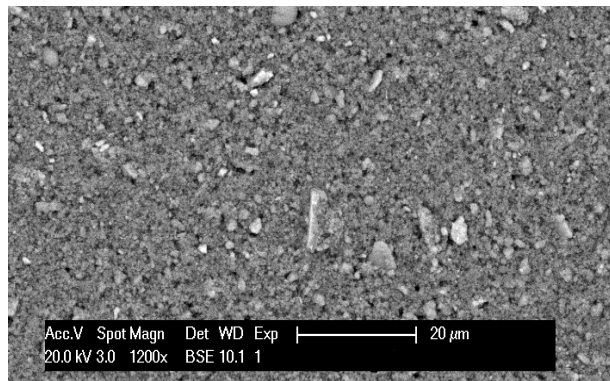
### 4.3 Homogeniteit

Het is van groot belang dat de dispersie een homogene microstructuur heeft en dus vrij is van agglomeraten. Deze agglomeraten hebben immers een verregaande invloed op zowel de reologische eigenschappen van de dispersie als op de kwaliteit van het eindproduct.

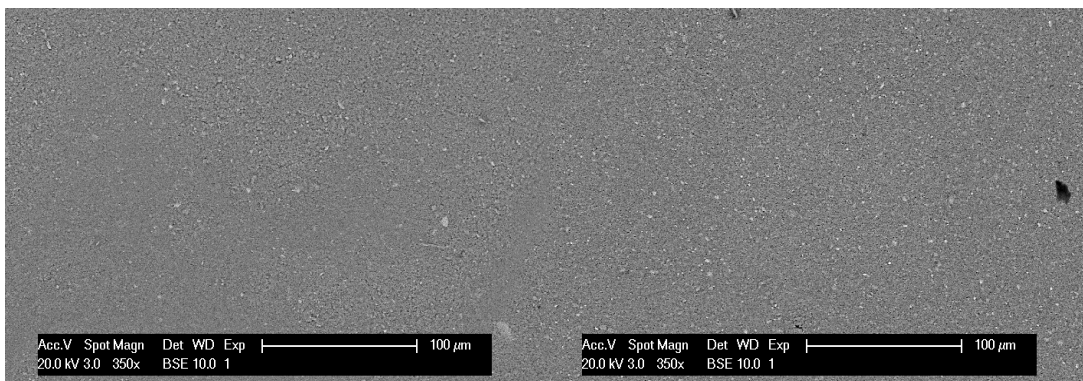
De handgemengde dispersies zijn niet homogeen van samenstelling. In de handgemengde dispersie op basis van UV-Acryl 2137 kunnen de agglomeraten met het blote oog waargenomen worden.

#### 4.3.1 Solution mixed dispersies met XC 11122

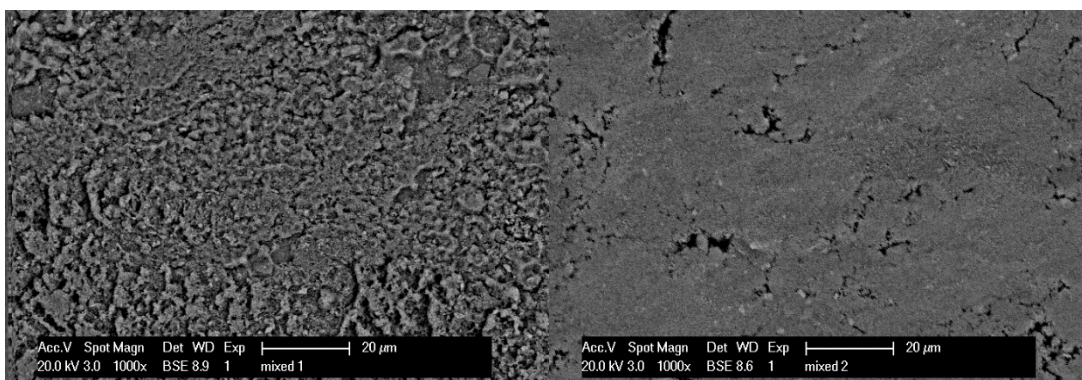
De Turbula-gemende dispersies met de XC 11122 hars hebben allemaal een homogene samenstelling. Dit blijkt uit Figuur 4-6, Figuur 4-7 en Figuur 4-8



Figuur 4-6 – BSE opname van de 22,5 %vol dispersie in XC 11122



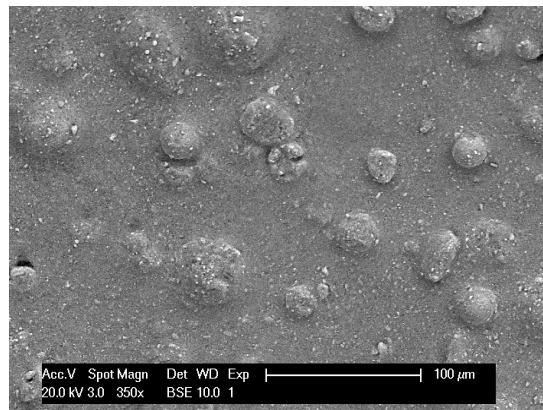
Figuur 4-7 – BSE opnamen van 25 %vol(L) en 30 %vol(R) in XC 11122



Figuur 4-8 – BSE opnamen van 45 %vol(L) en 55%vol(R) in XC 11122

### 4.3.2 Handgemengde dispersies met XC11122

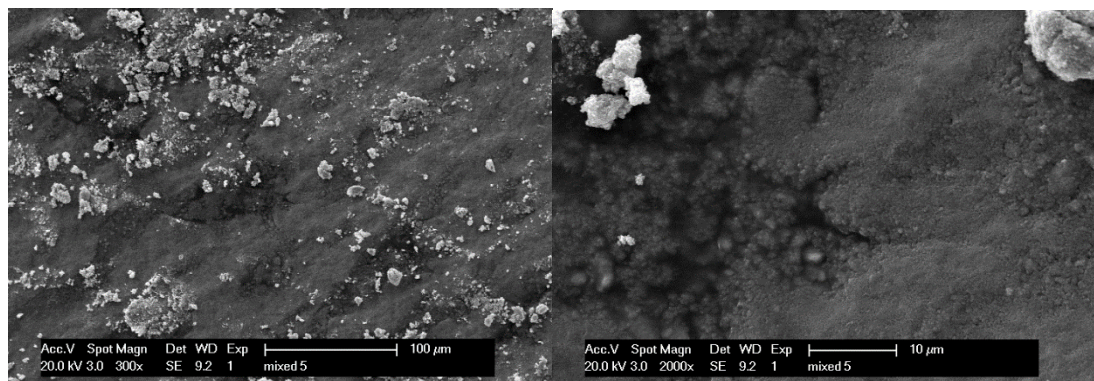
De handgemixte dispersies met XC11122 van Somos zijn zoals in Figuur 4-9 waar te nemen valt, niet homogeen van samenstelling. Deze dispersies zijn hierdoor geenszins printbaar.



Figuur 4-9 – BSE opname van 30%vol  $ZrO_2$  in XC11122, handgemixt

### 4.3.3 Dispersies met UV-Acryl 2137

De dispersies in UV-A 2137 zijn niet gehomogeniseerd. Figuur 4-10 toont immers dat er agglomeraten in de dispersie aanwezig zijn. Deze komen volgens de korrelgrootteverdeling niet voor in het startpoeder, en zijn bijgevolg tijdens het mengproces ontstaan. Alhoewel deze dispersies deponeerbaar zijn, zijn ze in geen geval printbaar.



Figuur 4-10 – SE opnamen van 45%vol(L) en 55%vol(R) in UV-A 2137

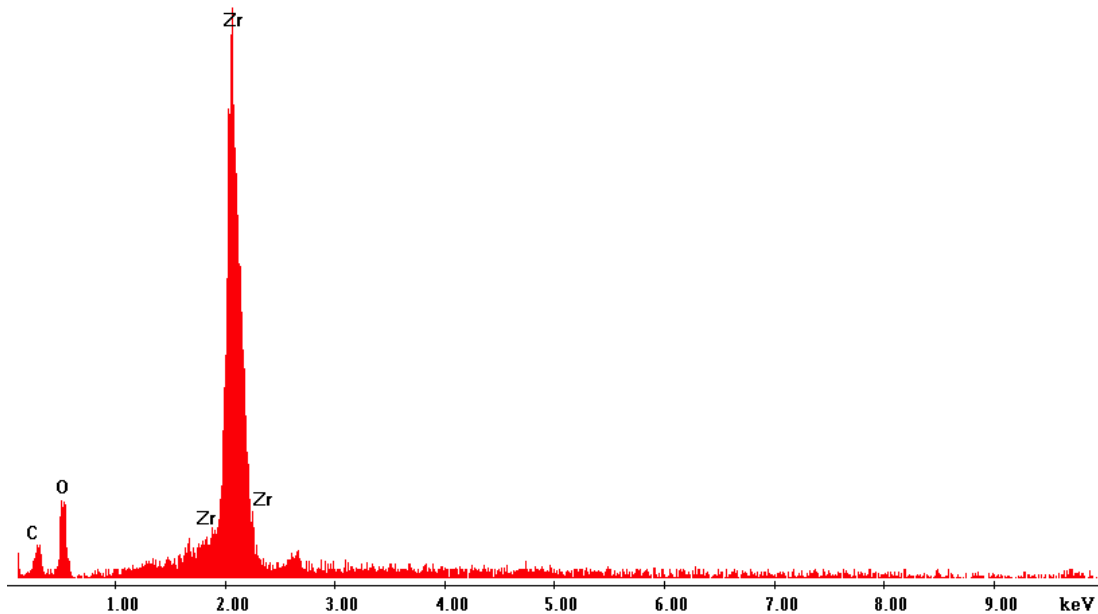
De vorming van agglomeraten is, zoals uitgelegd in paragraaf 2.5.1 te verklaren door een gebrek aan afstotende krachten tussen de partikels onderling. De aantrekkende (van der Waals-) kracht zorgt ervoor dat de partikels aan elkaar klitten. Ook de hogere viscositeit van de binder (zie Tabel 4-2) kan hier een rol spelen, omdat bij een hogere viscositeit de gebruikte mengkogels moeilijker in staat zijn om de agglomeraten te breken.

## 4.4 Samenstelling van de dispersie

Uit de data van Tabel 4-6 kan met behulp van stoichiometrie berekend worden dat het volumepercentage aan keramische partikels 22,4 %vol bedraagt. Dit komt quasi overeen met het geprepareerde volumepercentage. Het zilver is vermoedelijk afkomstig van de binder zelf, aangezien dit voor veel processen als katalysator gebruikt wordt. De bron van de spreiding is niet te onderzoeken, aangezien er maar één sample getest is. De bij de tabel horende EDX grafiek is te zien in Figuur 4-11.

Tabel 4-6 – EDX data van 22,5%vol ZrO<sub>2</sub> in XC 11122

Element	Wt. %	At %	K-Ratio	Z	A	F	M (g/mol)
C K	30,54	54,71	0,0541	1,0984	0,1612	1,0002	12,0111
O K	26,08	35,08	0,0440	1,0798	0,1563	1,0002	15,9994
Zr L	42,98	10,14	0,3858	0,8348	1,0752	1,0001	91,224
Ag L	0,40	0,08	0,0028	0,8298	0,8408	1,0000	107,86

Figuur 4-11 – EDX scan van de 22,5%vol ZrO<sub>2</sub> in XC 11122 dispersie

## 4.5 Reologisch gedrag

### 4.5.1 Bepalen van de afschuifsnelheid

Om op een representatieve manier de omstandigheden in de nozzle na te bootsen, dient de opgemeten viscositeit vergeleken te worden bij de afschuifsnelheid die in de nozzle heerst.

Op een tijd van 8s moet een volume van 13,25mm<sup>3</sup> gedeponneerd worden (zie paragraaf 5.1.3). Dit komt overeen met een benodigd debiet van 1,65 mm<sup>3</sup>/s. De gemiddelde afschuifsnelheid in de nozzle kan met volgende formule bepaald worden: (Blom, et al., 1986)

$$\dot{\gamma} = \frac{8Q}{3\pi a} \quad 4-1$$

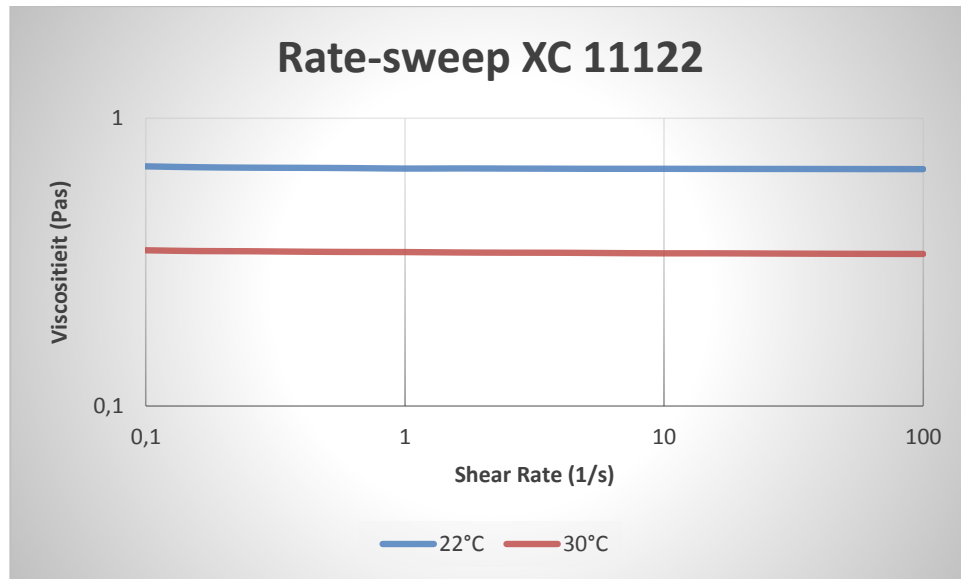
Q is hierin het debiet, a de straal van de nozzle.

Hieruit volgt dat de gemiddelde afschuifsnelheid in de nozzle 26,65 s<sup>-1</sup> bedraagt, wanneer de nozzle diameter 0,75 mm bedraagt.

### 4.5.2 Reologie van de zuivere hars

Allereerst wordt de viscositeit van de zuivere hars opgemeten door een rate-sweep uit te voeren tussen 100s<sup>-1</sup> en 0,1s<sup>-1</sup>. De rate-sweep wordt gedaan bij zowel 22°C als bij 30°C met de kegel van 50mm.





Figuur 4-12 – Rate-sweep op het zuivere UV-polymeer Somos XC11122

Zoals uit Figuur 4-12 blijkt, vertoont de binder perfect newtoniaans vloeigedrag. De waarden voor de viscositeit worden samengevat in Tabel 4-7. Deze komen overeen met de door de fabrikant gespecificeerde viscositeitswaarde, zoals getoond in Tabel 4-2.

Tabel 4-7 – Viscositeitswaarden van XC 11122 bij verschillende temperaturen.

Temperatuur	Viscositeit
22°C	0,67 Pas
30°C	0,34 Pas

### 4.5.3 Reologische stabiliteit van de verschillende mengverhoudingen

Uit Figuur 4-13 blijkt dat de dispersies reologisch niet volledig stabiel zijn. Voor en na de rate-sweep wijken de viscositeitswaarden licht af. Dit wijst op afbraak van polymere netwerken in de dispersies. Deze instabiliteit is echter zo beperkt dat de invloed ervan verwaarloosd kan worden.

Voor de verdere beschouwing wordt verder gewerkt met de reologische waarden van de verschillende dispersies voor de break up fase omdat deze het meest overeenkomen met de situatie in de syringe op het moment van de extrusie.

### 4.5.4 Viscositeit in functie van het volumepercentage en afschuifsnelheid

Zoals uit Tabel 4-8 en Figuur 4-13 blijkt, vertonen alle mengverhoudingen pseudoplastisch vloeigedrag. Dit is positief, aangezien zo de viscositeit zal toenemen wanneer de afschuifsnelheid verdwijnt. Op deze manier zal de vorm van de baan beter behouden blijven eens het materiaal gedeponerd is, en de afschuifsnelheid wegvalt<sup>11</sup>.

De viscositeit dient op twee punten gekwantificeerd te worden: in de nozzle en op het bouwplatform. De viscositeit in de nozzle is van belang voor de printeenheid, wanneer deze immers te hoog is, zal de Fab@Home niet in staat zijn deze dispersie te deponeren. Op het bouwplatform zal de grootte van de viscositeit een maat voor de uitvloeiing van de dispersie zijn. Om deze viscositeitswaarde voor de verschillende dispersies te bepalen moet

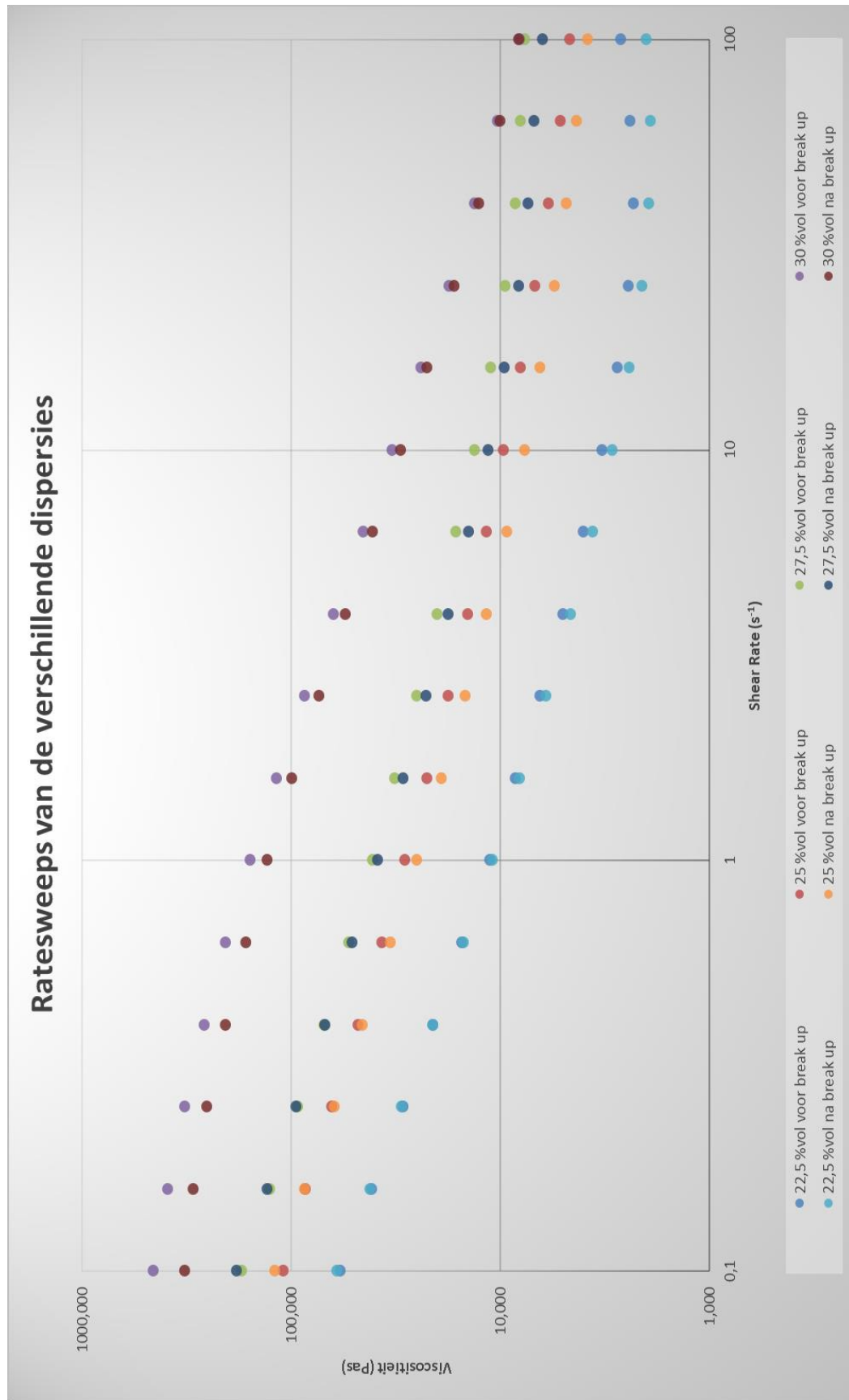
<sup>11</sup> De baan ondervindt alleen nog invloed van de zwaartekracht. De afschuifsnelheid zal echter zo laag zijn tegenover deze in nozzle, dat ze gelijk aan 0 gesteld kan worden.

gekeken worden naar het “low-shear newtoniaans plateau”. Bij benadering kan gesteld worden dat dit overeenkomt met  $0,1 \text{ s}^{-1}$ . Conclusies over de benodigde viscositeit worden getrokken in hoofdstuk 5.

Tabel 4-8 – Viscositeit in functie van de hoeveelheid keramische partikels en de aangelegde afschuifsnelheid voor de rate-sweep

Afschuifsnelheid ( $\text{s}^{-1}$ )	Dispersiesamenstelling (%vol $\text{ZrO}_2$ )				
	Viscositeit (Pas)	0,225	0,250	0,275	0,300
100,000		2,677	4,678	7,737	8,200
63,100		2,418	5,214	8,111	10,265
39,810		2,330	5,912	8,558	13,115
26,65 <sup>12</sup>		2,395	6,703	9,285	16,315
25,120		2,450	6,903	9,555	17,315
15,850		2,778	8,117	11,193	23,375
10,000		3,294	9,717	13,437	31,765
6,310		4,027	11,766	16,473	43,455
3,981		5,052	14,417	20,290	59,410
2,512		6,492	17,857	25,350	80,885
1,585		8,509	22,593	32,200	109,750
1,000		11,372	28,770	41,337	145,300
0,631		15,443	37,167	53,680	186,650
0,398		21,260	48,527	70,583	235,350
0,251		29,540	64,390	94,293	290,650
0,159		41,633	86,347	127,567	346,050
0,100		59,080	110,323	174,867	393,600

<sup>12</sup> Berekend door lineaire interpolatie tussen twee naburige punten.



Figuur 4-13 – Rate-sweeps van de verschillende dispersies voor en na de break up fase.

## 4.6 Conclusies en besluiten

Het is mogelijk om met behulp van solution mixing literatuurconforme volumepercentages aan keramisch materiaal te dispergeren in de commerciële binder XC 11122 van Somos en hier een homogene materiaalsamenstelling mee te bekomen. Homogeniteit kan niet bereikt worden met behulp van de UV-Acryl 2137 hars. Met behulp van een handmatig mengproces kan evenmin een homogene samenstelling bekomen worden.

Geen enkele mengverhouding voldoet aan het ideale vooropgestelde vloeigedrag (zie paragraaf 4.1.4). Aangezien elk van deze dispersieverhoudingen zal uitvloeien nadat ze gedeponeerd is, worden hierdoor de belichtingsparameters kritischer. De invloed hiervan wordt onderzocht in hoofdstuk 5.

Alle dispersies op basis van Zirconia en XC 11122 vertonen pseudoplastisch vloeigedrag en zijn bij benadering reologisch stabiel. De viscositeitswaarden op het “low-shear newtoniaans plateau” variëren, bij een volumepercentage  $ZrO_2$  in XC11122 van Somos tussen 22,5%vol en 30%vol, van 59,08 Pas tot 393,6 Pas. In de nozzle varieert de viscositeit van 2,395 Pas tot 16,315 Pas. Dit maakt alle geteste dispersies deponeerbaar met de Fab@Home. Door de vorming van agglomeraten zijn noch handgemengde dispersies (met beide binders), noch dispersies in UV-Acryl 2137 (met beide mengmethode) van Sadechaf printbaar. Voor de definities van printbaarheid en deponeerbaarheid wordt naar de inleiding van hoofdstuk 3 verwezen.

## 5 PRINTBAARHEID VAN DE DISPERSIES

---

In dit hoofdstuk wordt onderzocht welke factoren een invloed hebben op de printbaarheid van de dispersie. Een eerste eliminatie bestaat er in om de dispersies die aanleiding geven tot interne spanningsopbouw niet te weerhouden. Aangezien geen van de geprepareerde materialen een vloeispanning vertoont, wordt vervolgens de vormvastheid van de verschillende dispersies getest onder invloed van een aantal parameters. Vooraleer deze tests verwerkt worden volgens de “Design of Experiments” (DOE) methodologie, wordt gecontroleerd of het deponeringsproces statistisch onder controle is en/of de verkregen data normaal verdeeld is. Dit is immers een voorwaarde om aan DOE te kunnen doen. (Mathews, 2005)

Het doel van het in dit hoofdstuk gedane onderzoek is om tot een “best printbare” dispersie te komen, waarmee later volledige componenten geprint zullen worden.

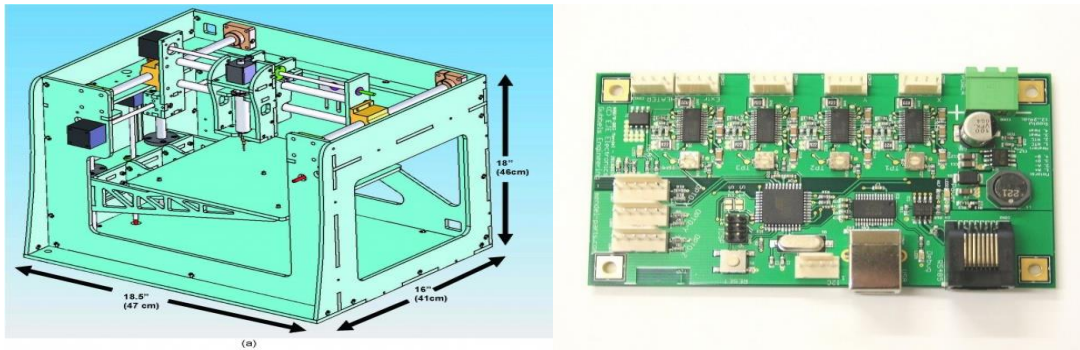
### 5.1 Materiaal en methoden

#### 5.1.1 Fab@Home Printer

Aan de printer en de sturing worden 3 eisen gesteld:

- De printer dient aanstuurbaar te zijn in G-code. Zo is het mogelijk om snel en eenvoudig bepaalde geometrieën te produceren.
- De resolutie van de bewegingen in de X- en Y-richting (het horizontale vlak) dienen, afhankelijk van de beoogde applicatie (micro of meso) respectievelijk een factor 1000 of 100 onder de kleinste baanbreedte te liggen.
- De resolutie van de Z-as en de extruder-motor dienen, afhankelijk van de beoogde applicatie (micro of meso) respectievelijk een factor 1000 of 100 onder de kleinste laagdikte te liggen

De Fab@Home (F@H) model 1 is een zgn. ‘low-end’ printtoestel, bedoeld voor de particuliere markt. De nozzle zelf beweegt in het XY-vlak, terwijl het bouwplatform een beweging in de Z-richting maakt. Al deze bewegingen gebeuren met een resolutie van 15,8  $\mu\text{m}$ . De reproduceerbaarheid van de geprinte stukken ligt volgens de gegevens van de fabrikant op 100  $\mu\text{m}$ . Interne metingen op dit toestel met behulp van laserinterferometrie tonen echter aan dat deze waarde veel hoger ligt. Dit is te wijten aan de gebruikssporen op het aanwezige toestel. Om volledig functionele componenten te produceren is deze machine sterk onvoldoende. Echter, om een ‘proof of concept’ te leveren, voldoet de Fab@Home.



Figuur 5-1 – Fab@Home model 1 (Fab@Home, 2012) en Sanguino Gen6 sturing (Mendel Parts, 2011)

Om aan de eisen van de sturing te voldoen is de standaard aanwezige (gesloten) sturing vervangen door een opensource Gen-6 Sanguino sturing, welke in G-code aangestuurd kan worden. De Sanguino-sturing (oorspronkelijk van een Mendel – machine) is geherprogrammeerd voor gebruik met de Fab@Home.

Ook aan de deponeereenheid worden enkele specifieke eisen gesteld:

- De dispersie moet tijdens het printen van UV-licht afgeschermd worden.
- De materiaalstroom moet vrij zijn van fluctuaties in de tijd.
- Pushout en Suckback moeten mogelijk zijn.
- De materiaalstroom moet voldoende snel regelbaar zijn. Het tijdsverschil tussen het sturen van een commando naar de printer en de werkelijke verandering van de stroom moeten dus zo klein mogelijk zijn.
- De deponeereenheid is best eenvoudig te reinigen.
- Materiaal kan best continu aan de deponeereenheid toegevoegd worden, opdat het printproces niet moet stilgelegd worden. Dit is zeker nodig bij het printen van grote componenten.

Voor de deponering van het materiaal wordt gewerkt met het ‘syringe extrusie’ principe: een plunjer, aangedreven door een extrusiemotor, duwt met materiaal uit de syringe. Dit systeem voldoet niet aan al de eisen voor de deponeereenheid: zo is bijvoorbeeld de deponerresolutie niet laag genoeg en kan het materiaal niet continu aangevoerd worden. Het grootste probleem van deze deponeermethode is de lage controle over de materiaalstroom in de spuit (Eng: syringe). De dispersie die in de spuit aanwezig is, reageert immers als een systeem van hogere dynamische orde, waardoor er een tijdsvertraging zit tussen het aanleggen van een kracht op de plunjer en het stromen van het materiaal. Dit effect neemt toe naarmate de viscositeit van de dispersie hoger ligt. Ook luchtbellen vormen een reëel probleem. (Mason, et al., 2006)

De idee achter het gebruik van deze eenheid is dat er niet te veel energie gestopt moet worden in het ontwerp en de optimalisatie van een complex deponeersysteem, wanneer de extrusie van een dispersie van keramisch nanopoeier in een UV-binder nog niet aangetoond is. In de bijlagen is een conceptueel ontwerp te vinden voor een verbeterde deponeermethode.

### 5.1.2 Vlakheid van de dispersie na polymerisatie

De vlakheid van een gepolymeriseerde laag wordt gebruikt als parameter om de interne spanningsopbouw te kwantificeren. Interne spanningen zullen immers aanleiding geven tot blaasvorming op het materiaaloppervlak. Deze blaasvorming kan verklaard worden door het feit dat bij lagere waarden van de belichtingsparameters de onderste materiaal-moleculen van het sample niet polymeriseren, waardoor het materiaal daar viskeus blijft. De bovenste lagen zijn wél gepolymeriseerd en bezitten enige sterkte en stijfheid. Aan het polymeriseren van fotopolymeer hangt inherent een zekere mate van krimp vast. (zie paragraaf 2.5.3) Wanneer de onderliggende lagen materiaal nu na een zekere tijdspanne ook polymeriseren, onder invloed van omgevingslicht, of het verderlopen van de geïnitieerde chemische reactie, zal dit materiaal krimpen. Hierdoor ontstaan er interne spanningen in het sample omdat de stijvere bovenste lagen materiaal deze krimp tegenwerken. De toplaag van het materiaal zal zo vervormen.

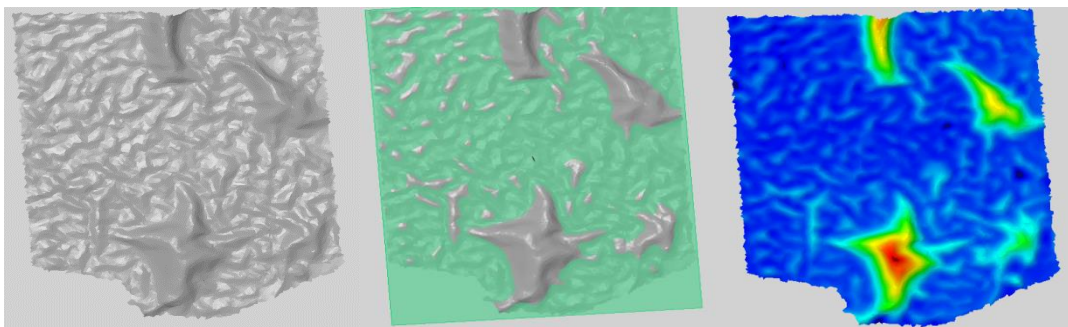
Om de vlakheid te bepalen worden een aantal dispersies met een vlak voorwerp uitgesmeerd in een kaliber met een diepte van 0,25mm. Op deze manier kan een vlakheid (voor polymerisatie) van  $0,19 \pm 0,02 \text{ mm}^{13}$  behaald worden. De samples worden daarna onder invloed van verschillende belichtingsparameters uitgehard en gescand met een 3D scanner. De geteste factoren worden weergegeven in Tabel 5-1. In beide binders wordt 25%vol keramische dispersie gedispergeerd.

Tabel 5-1 – Onderzochte factoren met een mogelijke invloed op de spanningstoestand in een gepolymeriseerde laag.

Factor	Niveau's				
<b>Belichtingstijd</b>	15	30	60	120	300
<b>Binder</b>	XC 11122 (Somos)		UV-Acryl 2137 (Sadechaf)		

Om eenzelfde mate van polymerisatie te bekomen moeten beide samples met een andere belichtingsintensiteit gepolymeriseerd worden ( $40\text{mW}/\text{cm}^2$  voor UV-Acryl 2137 en  $4\text{W}/\text{cm}^2$  voor XC11122). Dit is te wijten aan de slechte match van de golflengte van de gebruikte lichtbron (400nm) en de polymerisatiegolflengte van de XC11122 binder (355nm).

De vlakheid van de laag wordt bepaald met behulp van de GOM Inspect software. Door de gescande puntenwolk van het oppervlak wordt een "Gaussian Best Fit" vlak berekend. Tegenover dit vlak wordt de afwijking bepaald. Deze afwijking is een maat voor de vlakheid van het sample. Figuur 5-2 toont de gevolgde werkwijze.



Figuur 5-2 – V.l.n.r. de gescande puntenwolk van het sample, het vlak dat door de puntenwolk gefit is en de deviatie tegenover het statistisch gefitte vlak.

<sup>13</sup> Betrouwbaarheidsniveau van de grenzen bedraagt 95%

### 5.1.3 Vormvastheid van de dispersie

Figuur 5-3 geeft weer uit welke discrete stappen het ‘printbaarheidsonderzoek’ bestaat. Verderop worden de afzonderlijke stappen meer in detail toegelicht. De invloed van eventuele tijdsverschillen tijdens het scannen bij verschillende experimenten wordt weggewerkt door deze workflow exact aan te houden. Ter controle wordt steeds getimed hoe lang een experiment duurt.



Figuur 5-3 – Workflow voor het onderzoek naar de printbaarheid

De onderzochte parameters worden weergegeven in Tabel 5-2. Verwerking van de data gebeurt met een betrouwbaarheidsniveau van 97,5 %.

Tabel 5-2 – Onderzochte factoren met een eventuele invloed op de vormverandering van de baan.

Factor	Code	Laag niveau	Hoog niveau	Replicates
Belichtingstijd (s)	A	30	120	4
Belichtingsintensiteit (W/cm <sup>2</sup> )	B	0,8	4	4
Dispersiesamenstelling (%vol)	C	27,5	30	4
Mengmethode	D	Turbula	Hand	4

De waarden van de dispersiesamenstelling zijn gekozen op basis van een primaire eliminatie. Om de invloed van mengmethode op de printbaarheid te onderzoeken, wordt deze eveneens als factor in het experiment meegenomen. Hierbij wordt de niet homogene structuur van de handgemengde dispersies in het achterhoofd gehouden.

#### 5.1.3.1 Voorbereiden van het experiment

Het voorbereiden van het experiment houdt ondermeer in dat de 3D-scanner en meettafel geïnitieerd worden om het geprinte sample onmiddellijk te kunnen scannen. Zo kan de tijd tussen het printen en het scannen geminimaliseerd worden. Ook de UV-lamp wordt al op de correcte instellingen ingesteld.

De banen worden op kalibers geprint die voorzien zijn van referentiepunten. Deze referentiepunten zijn nodig voor de werking van de 3D-scanner. Opdat de scanner onder elke scanpositie drie referentiepunten in beeld zou hebben, worden acht stickers op het kaliber voorzien. Het plaatsen van de stickers hoort eveneens bij de voorbereiding. Zulk een kaliber is te zien in Figuur 5-4.



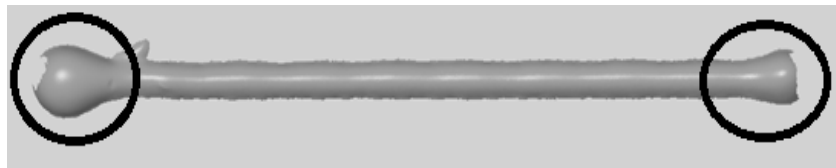
Figuur 5-4 – Kaliber met de plaatsen van de referentiestickers



### 5.1.3.2 Printen van een baan

Met behulp van de Fab@Home wordt een baan gedeponeerd van 30 mm lang, met een doorsnede van 0,75 mm. Omdat de nauwkeurigheid van de Fab@Home in de z-as in het beste geval maar 100  $\mu\text{m}$  bedraagt, wordt de afstand tussen de nozzle en het substraat met behulp van een eindmaat gekalibreerd. De diameter van de gebruikte nozzle bedraagt 0,75mm.

Om de invloed van start/stop defecten niet mee te nemen in de verwerking, worden de eerste en laatste 5mm buiten beschouwing gelaten. Deze effecten hebben te maken met de dynamische eigenschappen van het deponersysteem en de bewegingsassen en zijn moeilijk te herhalen. Zulke defecten kunnen waargenomen worden in de scan van Figuur 5-5. (Belinni, 2002)



Figuur 5-5 – Start/stop defecten bij het deponeren van een rechte baan.

Om een baan met doorsnede van 0,75 mm en een lengte van 30 mm is een materiaalvolume van 13,25  $\text{mm}^3$  nodig. Dit correspondeert met een lineaire beweging van 0,073 mm van de extrusiemotor wanneer met een syringe met interne diameter van 15,2 mm gewerkt wordt. Onderstaand commando wordt naar de printer gestuurd om de baan te deponeren:

```
G1 X30 F300 E0.073
```

Op basis van de literatuur wordt geadviseerd om met een printsnelheid van 5 mm/s te werken. Dit verklaart de "F 300 (mm/min)" in de code. Deze snelheid mag niet te hoog zijn, zodat de gelegde laag de tijd krijgt om te binden met het substraat. Ook zal een hogere printsnelheid zorgen voor een hogere afschuifnelheid. Hierdoor neemt, door het pseudoplastisch gedrag van de dispersies, de viscositeit af.

### 5.1.3.3 Scannen

Er wordt gebruik gemaakt van een optische meetmethode omdat de ongepolymeriseerde baan niet in staat is om de meetkrachten van een tactiele meting te weerstaan zonder te vervormen. De meettafel wordt gebruikt om automatische metingen uit te voeren. Er worden 6 scans gemaakt van de geprinte baan, 60° verdraaid tegenover elkaar. Er wordt voor elk stuk 20s gewacht voor het gescand wordt, om de baan de tijd te geven uit te zakken. Alle samples die niet binnen de 1min10s ( $\pm 10\text{s}$ ) na het printen gescand zijn (scantijd meegerekend), worden niet weerhouden in de verwerking van de data, omdat de vormverandering van een baan tijdsgebonden is. Deze samples worden opnieuw geprint.



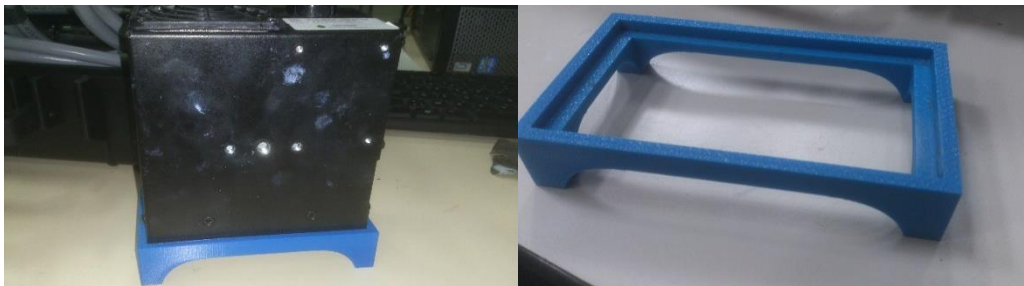
Figuur 5-6 – Atos Compact Scan 2M (GOM)

De gepolymeriseerde samples worden gescand met behulp van een Atos Compact Scan 2M van GOM. Dit is een optisch driedimensionaal meetmiddel dat werkt op basis van “Fringe Projection”. Het gebruikte meetvolume heeft een grootte van 30mm x 35mm en een resolutie van 10  $\mu\text{m}$ . Voor de bepaling van de meetonzekerheid wordt naar de bijlagen verwezen. De verkregen puntenwolk wordt verwerkt met de “Gom Inspect V7.5” software.

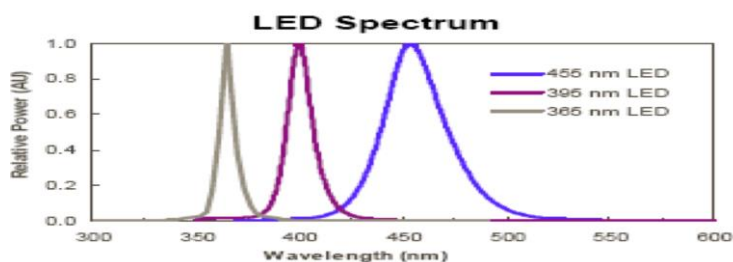
#### 5.1.3.4 Polymeriseren van de geprinte baan onder invloed van UV-licht

De verschillende samples worden gepolymeriseerd met behulp van een Powermatrix. De Powermatrix van Sadechaf is een UV-led lichtbron met een belichtingsgolflengtepiek van 400nm. Het maximaal geleverde vermogen bedraagt 16W. Het belichtingsvermogen en – tijd zijn volledig instelbaar. Een voordeel van deze bron is dat door de intensieve koeling geen IR straling uitgezonden wordt. (Sadechaf UV BVBA, s.d.)

Om de polymerisatieomstandigheden voor elk experiment gelijk te maken, wordt de UV-lamp in een kaliber geplaatst. Om de invloed van (variabel) omgevingslicht te minimaliseren, gebeurt de polymerisatie in donkere omgevingsomstandigheden. Het kaliber is te zien in Figuur 5-7.



Figuur 5-7 – Kaliber voor de lamp.

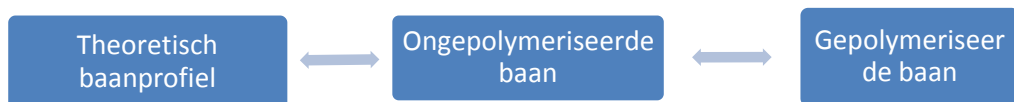


Figuur 5-8 – Spectrum van een aantal Powermatrix varianten.

### 5.1.3.5 Verwerking

De scans leveren een puntenwolk op die de baan voorstelt. Voor de verwerking van de meetdata zijn drie puntenwolken voorhanden (zie Figuur 5-9). De diameter van de ongepolymeriseerde en gepolymeriseerde baan kunnen op basis van de scans berekend worden met behulp van de GOM software. Hoe meer de baan uitzakt, hoe groter de diameter van het baansegment wordt. Om deze diameter te berekenen wordt een theoretische cilinder door de baan gefit (een "Gaussian Best Fit"). Elke gescande baan wordt driemaal opnieuw gefit, om zo toevallige fouten tijdens het fitten op te kunnen merken. De gemiddelden van de drie fits worden gebruikt en gerapporteerd. De diameter van het 'theoretische baanprofiel' is gekend uit de G-code die naar de printer gestuurd wordt.

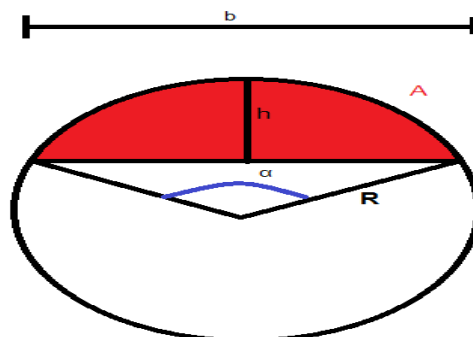
Er wordt enerzijds nagegaan hoe groot de initiële vormverandering van een baan is (dus voor het polymeriseren). Anderzijds wordt getest hoeveel de baan nog doorzakt tijdens het polymeriseren zelf. Voor de initiële vormverandering wordt onderzocht welke verandering de baan ondergaat in de periode tussen het neerleggen van de baan en het inscannen. In dit onderzoek worden enkel de factoren "Dispersiesamenstelling" en "Mengmethode" onderzocht. Elke combinatie wordt zestienmaal getest. Deze samples worden dan verder onder verschillende belichtingsparameters gepolymeriseerd. Zo blijven uiteindelijk de vier replicates uit Tabel 5-2 over.



Figuur 5-9 – Voor de verwerking gebruikte puntenwolken. De pijlen tussen de puntenwolken duiden op een vergelijking die gemaakt wordt.

Met behulp van ruimtemeetkunde kunnen de uiteindelijke afmetingen van de baan berekend worden uit de diameter van de baan, wanneer men in het achterhoofd houdt dat het volume aan materiaal steeds constant is gedurende de uitzakking.

A in Figuur 5-10 is de oppervlakte van de doorsnede van het theoretische baanprofiel. Met behulp van vergelijkingen 5-1 tot 5-3 kunnen de afmetingen van de baan berekend worden.



Figuur 5-10 – Berekening van de baanafmetingen.

Met behulp van de geometrische eigenschappen van de cirkel kunnen volgende vergelijkingen afgeleid worden:

$$A = \frac{R^2}{2} (\alpha - \sin\alpha) \quad 5-1$$

$$h = R(1 - \cos\frac{\alpha}{2}) \quad 5-2$$

$$b = \sqrt{\left(R - \frac{1}{2}h\right) 8A} \quad 5-3$$

De hoek  $\alpha$  kan met behulp van een iteratie-algoritme gevonden worden uit de verhouding van de oppervlakte van het theoretische baanprofiel en het kwadraat van de straal van de gescande baan.

### 5.1.3.6 Statistische controle over het proces

De gescande, ongepolymeriseerde baanprofielen uit het hierboven besproken experiment worden eerst gebruikt om na te gaan of het deponeerproces statistisch onder controle is en/of de verkregen meetdata normaal verdeeld is. Dit zijn voorwaarden om de meetdata statistisch te kunnen verwerken.

De controle op het feit of het deponeerproces statistisch onder controle is, gebeurt door een I/MR kaart op te stellen. Er is voor een moving range geopteerd omdat één baan maar één keer gescand kan worden. Ongepolymeriseerd zal de baandiameter immers veranderen in functie van de tijd, waardoor meervoudige metingen niet mogelijk zijn. Het gemiddelde van de drie fits op één baan wordt gebruikt om deze kaarten op te stellen. Zo wordt alleen de variatie van het printproces zelf onderzocht.

Om te controleren of het volledige verwerkingsproces aan een normaalverdeling voldoet, wordt gecontroleerd of de opgemeten diameters van de ongepolymeriseerde banen een normale verdeling volgen. Volgens de centrale limietstelling moet een steekproef uit ten minste 30 meetwaarden bestaan om een normaliteitscontrole uit te kunnen voeren. Daarom worden per dispersie (27,5 %vol / 30 % vol en hand / Turbula) 16 ongepolymeriseerde samples getest, waarbij elk sample drie maal gefit wordt. De normaliteit wordt gecontroleerd met behulp van de Kolmogorov – Smirnov test.

## 5.2 Vlakheid van de dispersie na polymerisatie

Uit Figuur 5-11 blijkt dat de dispersies, die gecreëerd zijn met de 2137 UV-Acryl veel meer aanleiding geven tot hogere vlakheidswaarden (zie paragraaf 5.1.2 voor verklaring 'vlakheid'). Dit komt doordat deze dispersies enige tijd na het polymeriseren een gegolfd profiel vertoont aan het oppervlak. Figuur 5-2 toont een puntenwolk van zulk oppervlak.

Hogere waarden voor de belichtingstijd hebben ook duidelijk een positieve invloed op de vlakheid van de samples met de 2137 UV-Acryl. Door echter verder te werken met de dispersie in de XC 11122 worden voor elke belichtingstijd goede waarden bekomen. De dispersies in de XC 11122 zijn dus robuuster te noemen op vlak van belichtingsparameters: een variatie van de parameters zorgt voor een minimaal effect op de vlakheid van de laag.

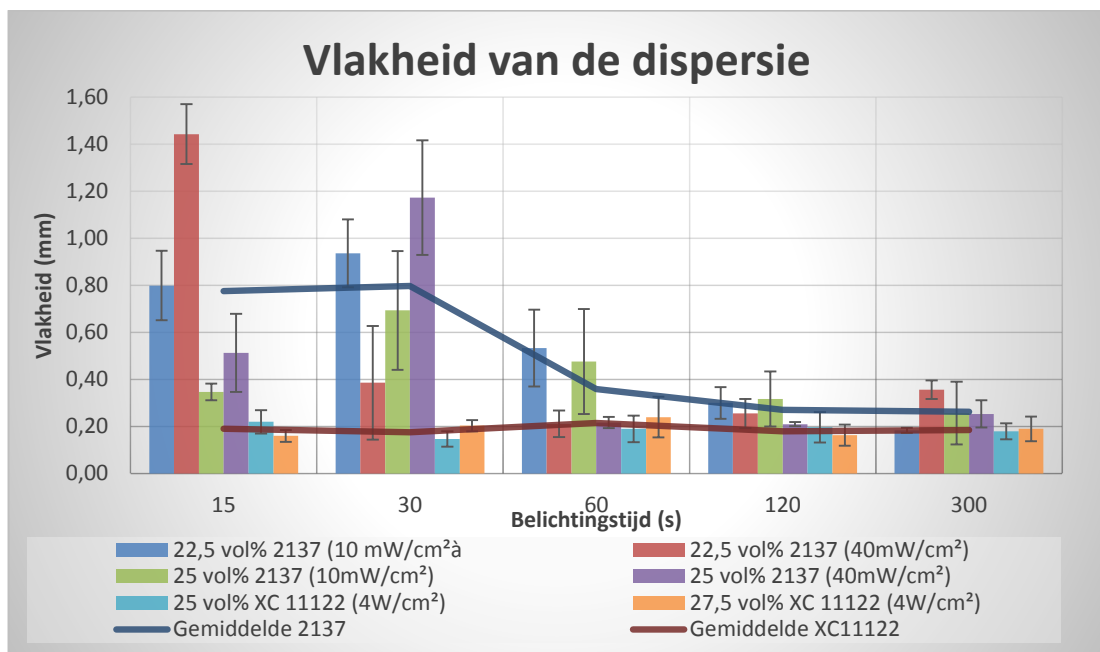
Tabel 5-3 bevestigt deze stelling met meer dan 97,5% zekerheid, al dient gezegd te worden dat deze tabel maar op een subset van de in Figuur 5-11 weergegeven waarden van toepassing is. De significantie van het interactie-effect wijst op het feit dat voor hoge waarden van de belichtingstijd voor beide dispersies een goed resultaat verkregen wordt.

Op basis van deze tests wordt besloten om niet verder te werken met de dispersies van  $ZrO_2$  in 2137 UV-Acryl. Ook blijkt uit de SEM onderzoeken in hoofdstuk 4 dat deze dispersies niet homogeen zijn van samenstelling.

Tabel 5-3 – ANOVA analyse op basis van de in Tabel 5-1 besproken parameters

Factoren	DF	SS	MS	F-ratio	P
<b>Belichtingstijd (A)</b>	4	1,3915	0,34788	13,15	0
<b>Binder (B)</b>	1	0,4514	0,4514	17,07	0,001
<b>A*B</b>	4	0,6956	0,1739	6,58	0,002
<b>Fout</b>	20	0,529	0,529	0,0265	
<b>Totaal</b>	29	3,0675			

$R^2 = 82,76\%$



Figuur 5-11 – Vlakheid van de verschillende geteste samenstellingen en belichtingsparameters. Het verschil in de belichtingsintensiteit is te wijten aan een slechte match van de polymerisatiegolflengte van de lamp met de XC 11122 acryl. De meetgegevens liggen met 95% zekerheid binnen de aangegeven grenzen.

## 5.3 Vormvastheid van de dispersie

### 5.3.1 Primaire eliminatie van dispersiesamenstellingen

Sommige samenstellingen van de dispersie kunnen zonder diepgaand onderzoek afgeschreven worden omdat de viscositeit duidelijk te hoog of te laag is: sommige banen zakken volledig in, terwijl andere banen helemaal niet uitzakken. Beide baanprofielen wijken te zeer af van het vooropgestelde profiel in Figuur 5-12. (zie ook §2.4.1).

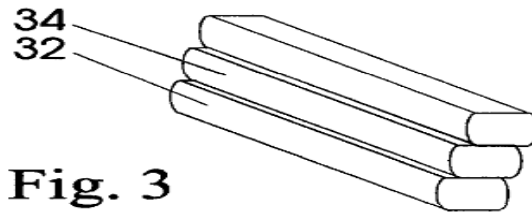


Fig. 3

Figuur 5-12 - Optimale baandoorsneden (Cesarano III &amp; Calvert, 2000)

Materiaalsamenstellingen met een volumepercentage lager of gelijk aan 25 %vol zijn onbruikbaar omdat deze te zeer uitlopen. Testwaarden van deze samenstellingen zijn te zien in Tabel 5-4. Uit de baandiameter worden de andere afmetingen berekend.

Tabel 5-4 – Geëlimineerde materiaalsamenstellingen met een te lage viscositeit

	22,5 %Vol	25 %Vol
<b>Baandiameter</b>	15,87 mm	8,75 mm
<b><math>\alpha</math></b>	0,44 rad	0,66 rad
<b>h</b>	0,19 mm	0,23 mm
<b>b</b>	3,46 mm	2,83 mm

Dispersiesamenstellingen met een volumepercent hoger dan 32,5 %vol zakken quasi niet meer uit en zijn bijgevolg niet bruikbaar omdat ze aanleiding geven tot een lijncontact. Na één week vertoonde de dispersie met 32,5 %vol aan keramische partikels nog steeds geen tekenen van enige macroscopische uitzakking

### 5.3.2 Statistische controle over het proces

De resultaten van de SPC worden weergegeven in Tabel 5-5, de charts zijn te zien in de bijlagen. Alleen de mixen met 30 %vol keramische partikels in de dispersie blijken onder controle te zijn. In de 27,5 %vol mixen komen vier op vijf punten op een rij in zone B voor. Aangezien voor elke dispersie al de meetpunten binnen de grenzen liggen, kan het proces als statistisch gecontroleerd beschouwd worden.

Tabel 5-5 – Samenvatting van de SPC op de verschillende dispersiesamenstellingen

	Handmix		Turbula	
	27,5%vol	30%vol	27,5%vol	30%vol
<b>Extreme punten</b>	OK	OK	OK	OK
<b>Acht punten boven of beneden middenlijn</b>	OK	OK	OK	OK
<b>Zes stijgende of dalende punten op een rij</b>	OK	OK	OK	OK
<b>Veertien opeenvolgend op en neer</b>	OK	OK	OK	OK
<b>Twee op drie in zone A (1<math>\sigma</math> grens)</b>	OK	OK	OK	OK
<b>Vier op vijf in zone B (2<math>\sigma</math> grens)</b>	NOK	OK	NOK	OK
<b>Acht punten zonder zone C (3<math>\sigma</math> grens)</b>	OK	OK	OK	OK
<b>Vijftien punten in zone C (3<math>\sigma</math> grens)</b>	OK	OK	OK	OK

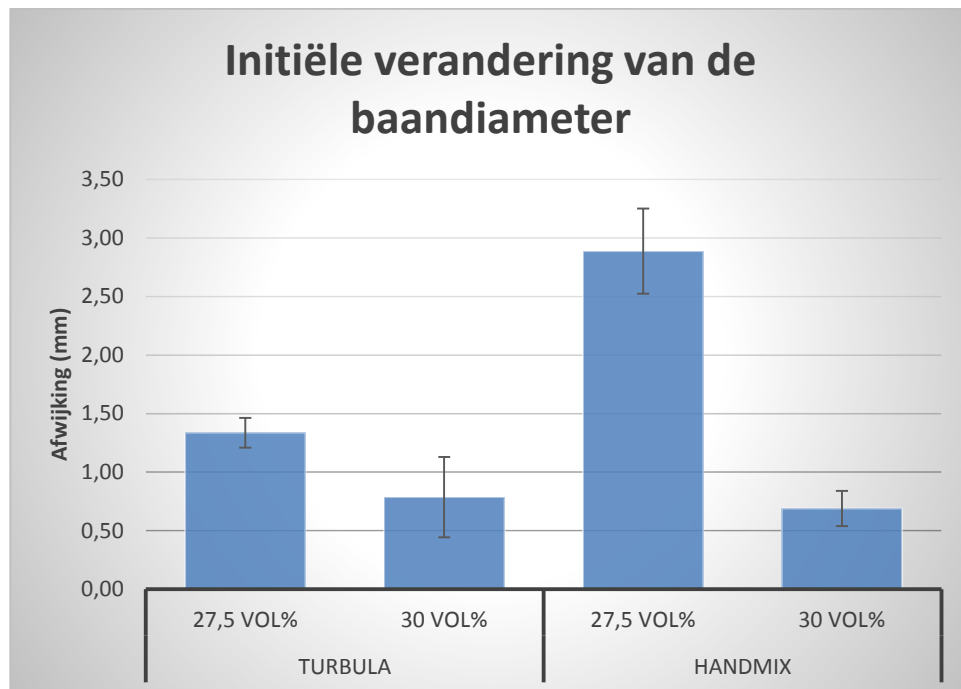
### 5.3.3 Normaliteitscontrole

Op basis van de resultaten van de Kolmogorov-Smirnov test (zie bijlagen) kan besloten worden dat de diameters van de banen, gedeponereerd met de verschillende dispersies, normaal verdeeld zijn. (met uitzondering van de 27,5 %vol handmix) Er kan op een statistisch verantwoorde manier overgegaan worden op een Design of Experiments. Het niet verdeeld zijn van de 27,5 %vol handmix wordt in het achterhoofd gehouden.

In de kantlijn kan opgemerkt worden dat de normaliteit van beide handmixen beduidend slechter is dan bij de Turbula-gemengde preparaten. Dit is te wijten aan de agglomeraatvorming. Door de aanwezige agglomeraten is het keramisch materiaal niet homogeen verdeeld over de spuit, waardoor het reologische gedrag van punt tot punt zal variëren.

### 5.3.4 Initiële vormverandering

Tabel 5-6 en Figuur 5-13 geven de vormverandering van een geprinte baan weer in de tijd tussen het printen en scannen. De afwijking is bepaald door de diameter van de gedeponeerde baan (het CAD model) van de diameter na 1min10s af te trekken.



Figuur 5-13 – Afwijking van de ongepolymeriseerde baan na 1 minuut tegenover de theoretische diameter van 0,75 mm. De meetgegevens liggen met 95% zekerheid binnen de aangegeven grenzen.

Met behulp van vergelijkingen 5-1 tot 5-3 kunnen de afmetingen van de gedeponeerde banen berekend worden. Voor de bepaling van de opgegeven onzekerheden wordt naar de bijlagen verwezen.

Tabel 5-6 – Gemiddelde afmetingen van de ongepolymeriseerde baan na een bepaalde tijd.

	Turbula		Handmix	
	27,5 %vol	30 %vol	27,5 %vol	30 %vol
<b>Diameter voor curen (mm)</b>	2,09 ± 0,12	1,54 ± 0,16	3,64 ± 0,20	1,44 ± 0,14
<b>Diameterverschil (mm)</b>	1,34 ± 0,12	0,79 ± 0,16	2,89 ± 0,20	0,69 ± 0,14
<b>α (rad)</b>	1,778	2,262	1,197	2,389
<b>h (mm)</b>	0,39	0,44	0,32	0,46
<b>b (mm)</b>	1,62	1,39	2,05	1,34

Tabel 5-6 en Figuur 5-13 laten zien dat de preparaten met een volumepercentage van 27,5%vol aan keramische partikels een grotere afwijking vertonen tegenover het theoretisch neergelegde baanprofiel dan de dispersie met 30%vol aan partikels. Figuur 5-15 en Tabel 5-7 bevestigen deze stelling met meer dan 97,5% zekerheid. Ook de interactie

tussen de dispersiesamenstelling en de mengmethode blijkt een significante invloed te hebben. Uit Figuur 5-16 blijkt dat de mengmethode een grotere invloed heeft op de vormverandering van de baan bij de dispersie met 27,5%vol dan bij de dispersie met 30%vol. Door de grote verklaringskracht ( $R^2$ ) van het model wordt een goede overeenkomst met de realiteit verwacht.

Tabel 5-7 – ANOVA resultaat van de initiële vormverandering<sup>14</sup>

Factoren	DF	SS	MS	F-ratio	P
Dispersie samenstelling (A)	1	29,68	29,68	316,73	0
Mengmethode (B)	1	8,67	8,67	91,9	0
A*B	1	11,4075	11,4075	120,98	0
Fout	59	5,5634	5,534	0,0943	
Totaal	63	56,2242			

$R^2 = 90,1\%$

Uit deze tests blijkt dat de beste resultaten behaald worden met een 30%vol hand-gemengde dispersie, al is het verschil zoals uit Figuur 5-13 blijkt, met de Turbula-gemengde dispersie minimaal. De Turbula-gemengde dispersie verdient de voorkeur boven de handgemengde door de betere homogeniteit. De baandiameter na één minuut bedraagt dan 1,2 mm. De afmetingen van deze baan zijn terug te vinden in Tabel 5-6.

### 5.3.5 Vormverandering tijdens polymerisatie

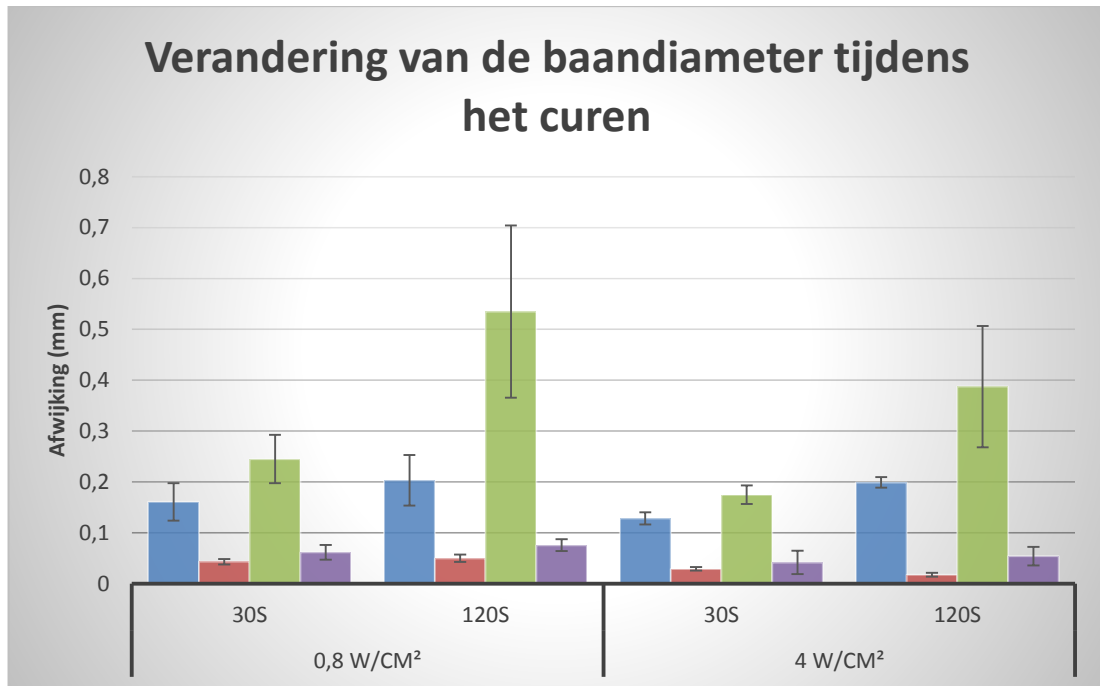
Ook tijdens de polymerisatie zelf verandert de baan van vorm. Er wordt onderzocht welke invloed de in Tabel 5-2 besproken factoren hebben op dit fenomeen. Figuur 5-14 toont de gemiddelde verandering van de baandiameter voor elke set van instellingen. De meetresultaten liggen met 95% zekerheid tussen aangegeven grenzen. Zoals uit Figuur 5-15 en Tabel 5-9 opvalt zijn de belichtingstijd, dispersiesamenstelling en mengmethode significante parameters. Ook de interactie tussen de belichtingstijd en dispersiesamenstelling levert een significante invloed op het proces. Dit is te wijten aan het feit dat het materiaal een zekere tijd nodig heeft om uit te zakken. Naarmate de viscositeit lager is (door het lagere volumepercent aan keramische nanopartikels, zie ook paragraaf 2.5.2 en Tabel 4-8) zal de baan meer uitzakken. Dit effect manifesteert zich duidelijker bij langere belichtingstijden.

De belichtingsintensiteit heeft zoals opvalt geen significante invloed op de verandering van de baandoorsnede, al kan uit Figuur 5-17 afgeleid worden dat een hogere belichtingsintensiteit (beperkt) aanleiding geeft tot een lagere verandering van de diameter. Dit valt te verklaren door het feit dat de polymerisatie sneller zal verlopen wanneer de belichtingsintensiteit hoger ligt. Er zijn dan immers meer fotonen aanwezig om de foto-initiator in de binder te activeren. De verklaring voor het feit dat de belichtingstijd niet significant is valt te verklaren doordat de gebruikte belichtingsintensiteit te laag is voor een hoog gevulde dispersie volledig te polymeriseren. (zie ook het besluit van hoofdstuk 6)

Uit deze resultaten kan dus geconcludeerd worden dat best geprint wordt met de 30%vol ZrO<sub>2</sub> dispersie in XC11122 die geprepareerd is met solution mixing.

<sup>14</sup> DF = Degrees of Freedom, SS = Sum of Squares, MS = Mean of Squares





Figuur 5-14 – Verandering van de baandiameter tijdens de polymerisatie in functie van de onderzochte parameters. De meetgegevens liggen met 95% zekerheid binnen de aangegeven grenzen.

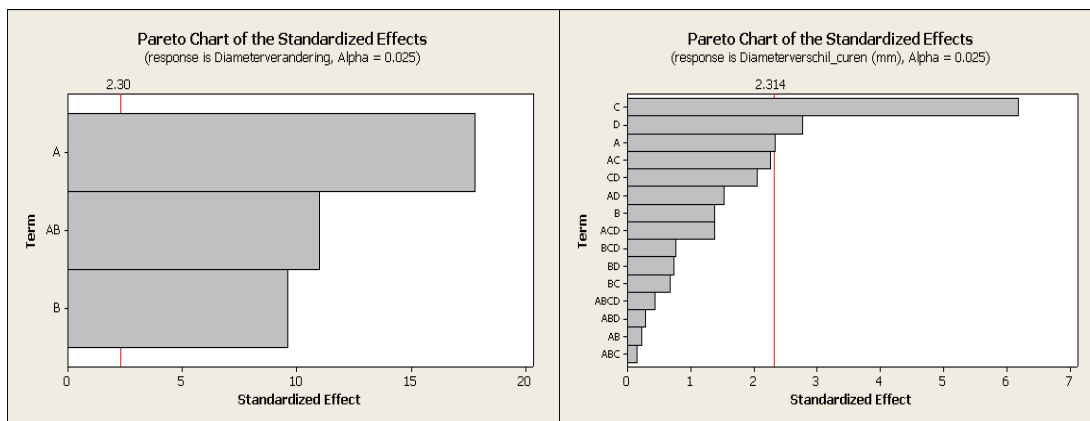
De in Tabel 5-8 weergegeven onzekerheden liggen met 95% zekerheid tussen aangegeven grenzen. Voor de bepaling van deze onzekerheden wordt naar de bijlagen verwezen.

Tabel 5-8 – Gemiddelde respons per set van instellingen.

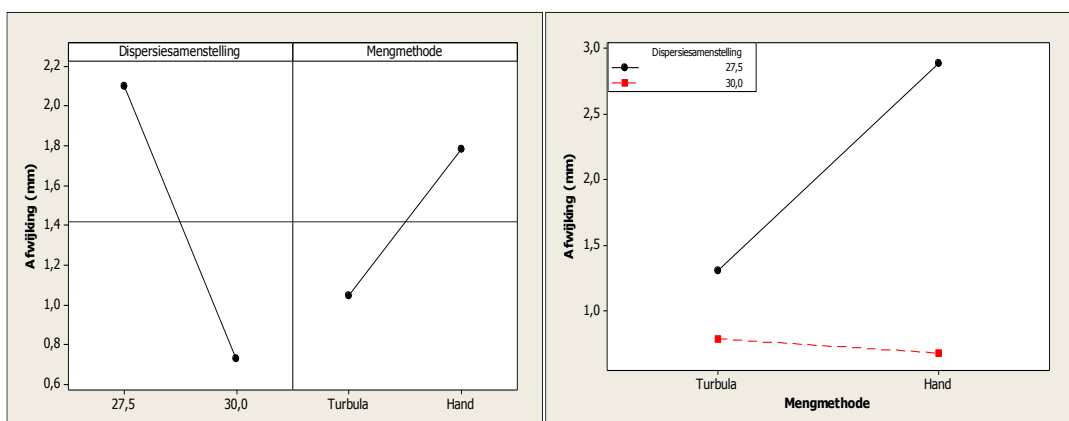
A (s)	B (W/cm²)	C (%vol)	D	Start diameter (mm)	Eind diameter (mm)	Afwijking (mm)	Onzekerheid (mm)
30	0,8	27,5	Hand	3,83	4,08	0,25	±0,96
30	0,8	27,5	Turbula	2,19	2,35	0,16	±0,75
30	0,8	30	Hand	1,48	1,55	0,06	±0,03
30	0,8	30	Turbula	1,99	2,03	0,04	±0,02
30	4	27,5	Hand	3,36	3,52	0,18	±0,04
30	4	27,5	Turbula	2,08	2,21	0,13	±0,03
30	4	30	Hand	1,16	1,20	0,04	±0,05
30	4	30	Turbula	1,50	1,53	0,03	±0,02
120	0,8	27,5	Hand	3,84	4,38	0,54	±0,34
120	0,8	27,5	Turbula	2,11	2,31	0,20	±0,10
120	0,8	30	Hand	1,42	1,50	0,08	±0,03
120	0,8	30	Turbula	1,36	1,41	0,05	±0,02
120	4	27,5	Hand	3,53	3,91	0,39	±0,24
120	4	27,5	Turbula	1,97	2,17	0,20	±0,03
120	4	30	Hand	1,61	1,67	0,05	±0,04
120	4	30	Turbula	1,30	1,32	0,02	±0,02

Tabel 5-9 – ANOVA analyse van de effecten op de vormverandering tijdens de polymerisatie. Effecten van de derde en vierde orde worden door de lage significantie niet getoond.

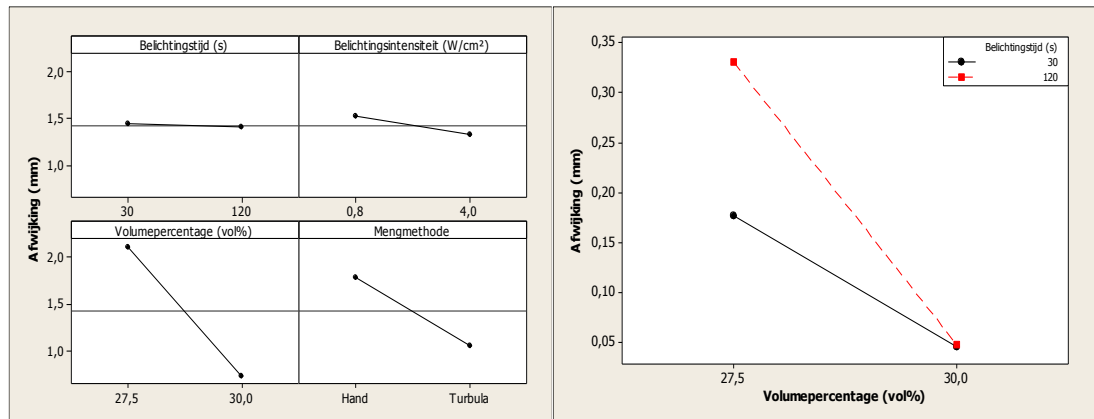
Factor	DF	SS	MS	F	P
A	1	0,097	0,097	5,44	0,024
B	1	0,034	0,034	1,91	0,174
C	1	0,684	0,684	38,18	0
D	1	0,137	0,137	7,63	0,008
AB	1	0	0	0,05	0,824
AC	1	0,091	0,091	5,1	0,028
AD	1	0,042	0,042	2,34	0,132
BC	1	0,008	0,008	0,45	0,505
BD	1	0,009	0,009	0,53	0,47
CD	1	0,075	0,075	4,22	0,046
Error	48	0,861	0,018		
<b>Totaal</b>	<b>63</b>	<b>2,092</b>			
		$R^2 = 58,85\%$		$S = 0,133$	



Figuur 5-15 – Paretochart van de invloed van de onderzochte parameters op de initiële uitzakking van de baan (R) en de vormverandering van de baan tijdens het curen (L).



Figuur 5-16 – Effectenplots van de dispersiesamenstelling en de mengmethode op de vormverandering van de ongepolymeriseerde baan.



Figuur 5-17 – Effectenplots van de verschillende onderzochte hoofdeffecten (R) en Interactieplot tussen volumepercentage en afwijking (L) op de vormverandering van de baan tijdens polymerisatie.

## 5.4 Conclusies en besluiten

De dispersies van  $ZrO_2$  in de UV-Acryl 2137 van Sadechaf worden niet langer weerhouden. Ten eerste wijst de uitgesproken blaasvorming op het gepolymeriseerde oppervlak op aanwezige restspanningen. Los van de slechte oppervlaktekwaliteit zullen deze spanningen eveneens voor ontoelaatbare mechanische problemen zorgen.

Er wordt verder gewerkt met de 30 %vol gevulde dispersie in XC 11122. Deze is immers het best printbaar, omdat de vormverandering van de baan in functie van de tijd het kleinste is. De doorzakking van de baan is nog wel van dien aard dat deze voor voldoende binding met naburig gelegen materiaal zal zorgen.

Tabel 4-8 geeft de viscositeitswaarden van de dispersies onder invloed van een variërende afschuifnelheid. Zolang aan de viscositeitswaarden van de 30 %vol dispersie op de kritieke punten voldaan wordt, zal geen kwaliteitsverlies geleden worden wanneer de materiaalsamenstelling verandert. Zo wordt aangeraden om voor het low shear newtoniaans plateau een viscositeitswaarde van ongeveer 400 Pas te gebruiken, zodat de baan nog deels kan doorzakken. Bij een viscositeit van 400 Pas zal de uitzakking echter beperkt blijven. Opdat de gebruikte Fab@Home de dispersie kan extruderen moet de viscositeitswaarde in de nozzle onder de 60Pas blijven. Deze dispersie voldoet hieraan, aangezien de viscositeit in de nozzle 16,315 Pas bedraagt.

Door het lage effect van de belichtingsintensiteit heerst er wel het vermoeden dat deze te laag is om een goede polymerisatie te verkrijgen. Het niet-significant zijn van deze parameter druist immers in tegen de literatuur. Dit wordt in volgend hoofdstuk verder onderzocht.

Er dient wel opgemerkt te worden dat deze metingen geen kwantificeerbare informatie kunnen leveren over de nauwkeurigheid van de uiteindelijk te printen component. Bij deze testmethode zakt de baan nog uit tijdens het transport van printer naar scanner en tijdens het scannen zelf. Deze metingen hebben enkel relatief tussen de verschillende dispersies een kwantificeerbare invloed, omdat de tijden voor elk sample zo goed mogelijk constant gehouden zijn. Er kan dus wél geconcludeerd worden welke dispersie het beste 'printbaar' is. In het uiteindelijke productieproces wordt de baan ter plekke gepolymeriseerd, vlak nadat ze gedeponeerd is, waardoor de uitzakking normaliter kleiner is.

Ook is er geen rekening gehouden met het gewicht van bovenliggende lagen materiaal. Het gewicht van deze banen zal de uitzakking immers versterken. In het uiteindelijke productieproces worden hierdoor geen problemen verwacht, aangezien de banen ter plekke uitgehard worden. Uit hoofdstuk 2 is ook gebleken dat de sterkte van volledig gepolymeriseerde keramische dispersies groot genoeg zou moeten zijn om het gewicht van bovenliggende banen te dragen. Enige twijfel heerst hieromtrent door de lage significantie van het effect van de belichtingsintensiteit.

## 6 3D-PRINTEN VAN KERAMISCHE COMPONENTEN

Op basis van de tests uit hoofdstukken 4 en 5 is gebleken dat de 30%vol ZrO<sub>2</sub> in Somos XC11122 de best printbare dispersie is. Hier wordt een groen product mee geprint. Een G-code voor de aansturing van de Fab@Home printer is geoptimaliseerd. De nauwkeurigheid in functie van de belichtingsintensiteit wordt met een ANOVA analyse onderzocht. De geprinte samples worden nadien ontbonden en gesinterd. Door de densiteit van de gesinterde componenten te bepalen kan de gehele proces-performantie beoordeeld worden.

### 6.1 Materiaal en methoden

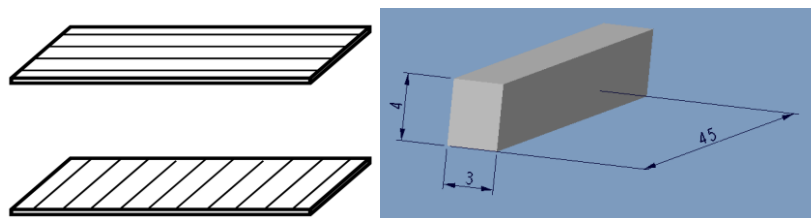
#### 6.1.1 Productie van groen product

Met de 'solution mixed' 30%vol ZrO<sub>2</sub> in XC11122 worden balkvormige blokjes geprint van 3mm x 4mm x 45mm. Om de benodigde G-code te genereren wordt Slic3r gebruikt. Tabel 6-1 toont de gebruikte instellingen. Printen gebeurt met een nozzle met 0,5mm diameter.

Tabel 6-1 – Gebruikte printparameters voor het printproces

Parameter	Waarde
Laagdikte	0,5 mm
Perimeters	1
Opvuldensiteit	1
Opvulpatroon	"Rectilinear"
Opvuloriëntatie	90°
Printsnelheid	5 mm/s
Filament Diameter	15,2 mm
"Extrusion multiplier"	1,1
"Pushout"	2 mm
"Suckback"	4 mm

Een rectilinear printpatroon houdt in dat de banen alternerend transversaal en longitudinaal gelegd worden. Deze opvulling wordt immers ook gebruikt in commerciële FDM machines. Een schematische voorstelling van het blokje en de patronen wordt weergegeven in Figuur 6-1.



Figuur 6-1 – Voorstelling van het rectilinear patroon(R). Deze lagen worden afwisselend op elkaar gelegd, tot de gehele component(L) is opgebouwd. (Ziemian, et al., 2011)

De parameters "Extrusion Multiplier", "Pushout" en "Suckback" worden iteratief geoptimaliseerd. De laagdikte is beperkt door de resolutie van de extrusiemotor en de z-as van de machine. De printsnelheid is in overeenstemming met literatuurwaarden gekozen. (Cesarano III & Calvert, 2000) Ook is bij de keuze van de snelheid rekening gehouden met de benodigde polymerisatietijd van een geprinte laag.

### 6.1.2 Polymerisatie van het groene product

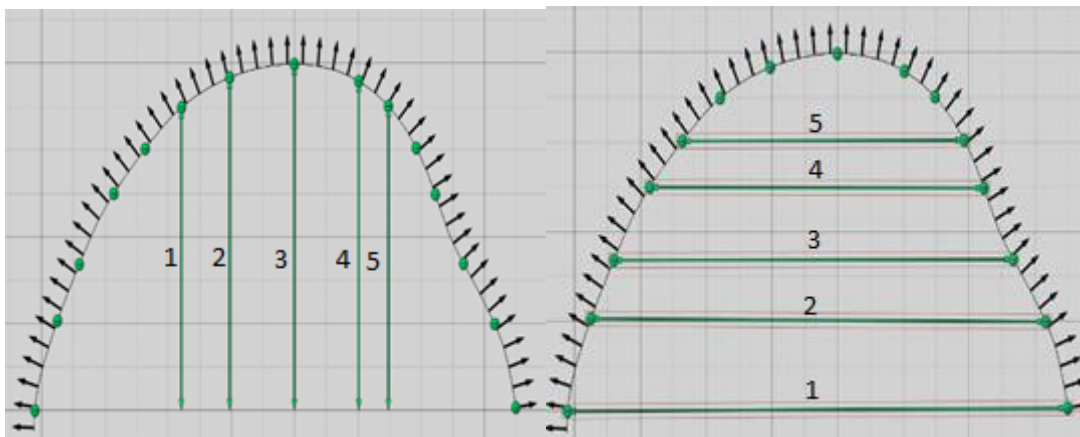
De blokjes worden tijdens het printproces gepolymeriseerd met behulp van de in hoofdstuk 5 besproken Powermatrix. Om te testen welke invloed de belichtingsintensiteit op het proces heeft, wordt deze voor verschillende samples gevarieerd tussen  $0,8 \text{ W/cm}^2$  en  $4 \text{ W/cm}^2$ . Deze intensiteiten bleken in het vorige hoofdstuk geen significante invloed te vertonen op de vormverandering van één baan. Dit was echter in tegenspraak met de gangbare literatuur. Daarom wordt de invloed op de vormvastheid van meerdere, gestapelde lagen getest. Elke laag wordt ongeveer 2 minuten belicht, aangezien dit de gemiddelde tijd is dat de printer met deze instellingen er over doet om een hele laag van dit blokje te produceren.

Door de opbouw van de F@H en de grootte van de Powermatrix is geen uniforme belichting mogelijk. Om dit enigszins op te vangen is reflecterende folie aan de achterzijde van de printkop voorzien.

Omdat deze intensiteit niet voldoende is gebleken om al het materiaal van het blokje te polymeriseren, worden de samples nog gedurende 12 uur in een UV-oven. Deze oven levert UV-licht met een vermogen van 12W en een golflengte tussen 320nm en 420nm.

### 6.1.3 Nauwkeurigheid van het groene productieproces

De nauwkeurigheid van het proces wordt onderzocht als functie van de belichtingsparameters door de groene producten in te scannen met behulp van de ATOS 3D scanner van GOM (zie paragraaf 5.1 voor de beschrijving). In de bekomen puntenwolk wordt in het midden van het blokje een doorsnede genomen. Hoogte en breedte van de blokjes worden op 5 vooraf bepaalde plaatsen bepaald. Deze methode wordt getoond in Figuur 6-2. Om de nauwkeurigheid te bepalen worden 6 samples per instelling van de lamp geprint.



Figuur 6-2 – Bepaling van de hoogte ( $R$ ) en breedte ( $L$ ) van een geprinte baan. ( $0,8 \text{ W/cm}^2$ )

De verwerking gebeurt met behulp van 2 ANOVA analyses. Een eerste analyse onderzoekt de invloed van de belichtingsintensiteit op het breedteverschil tussen horizontale punten 1 en 5. Verwacht wordt dat een lagere intensiteit voor een groter verschil zal zorgen door een grotere uitzakking. Een tweede analyse onderzoekt wat de invloed is van de belichtingsintensiteit op het verschil tussen de gemiddelde hoogte (over de 5 meetpunten) en de hoogte van het CAD-model.

### 6.1.4 Thermische polymerisatie

Om te vermijden dat er residueel monomeer/oligomeer in de samples achterblijft (door onvolledige curing), worden de samples gedurende 96h op 60°C verwarmd. Deze residuele monomeren/oligomeren leveren problemen bij het debinden en sinteren.

### 6.1.5 DSC-TGA analyse

Om de ontbindingstemperatuur te bepalen, wordt het groene product onderworpen aan een Differential Scanning Calorimetry (DSC) en een Thermogravimetrische Analyse (TGA). Deze analyses worden uitgevoerd met behulp van een SDT Q600 van TA instruments (Figuur 6-3) van het departement Metaalkunde en Toegepaste Materiaalkunde van de KU Leuven.



Figuur 6-3 - SDT Q600 (KU Leuven, Department MTM, 1999)

Het experiment gebeurt bij een opwarmingssnelheid van 10°C/min in een luchtatmosfeer, tot op een temperatuur van 600°C.

### 6.1.6 Debinding en sinteren

De binder wordt uit de blokjes verwijderd in een debinding-oven met een opwarmingssnelheid van 0,1°C/min, tot een temperatuur van 600°C. De samples worden gedurende 2 uur op deze temperatuur gehouden. Om de blokjes te ondersteunen tijdens het debinden worden deze in een grofkorrelig<sup>15</sup> poederbed van Alumina geplaatst.



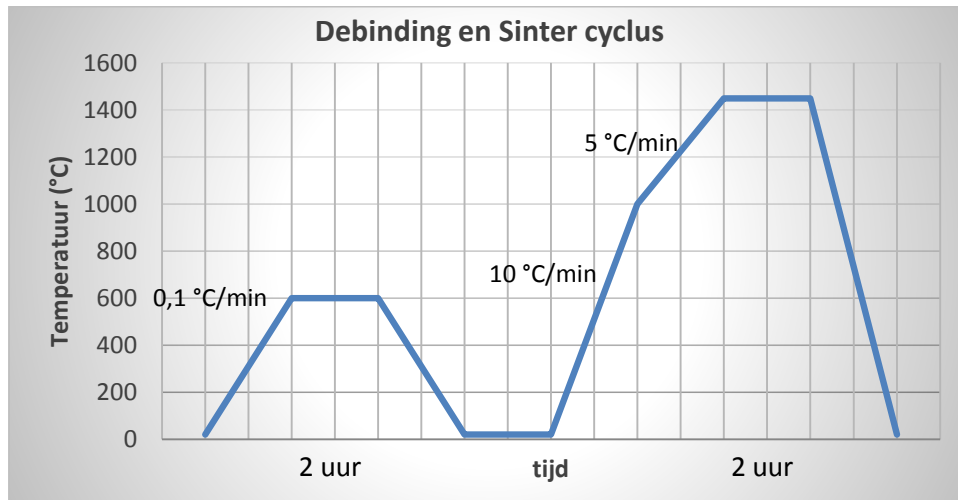
Figuur 6-4 – Houders met Alumina-poeder voor de stukken tijdens debinding en sinteren

Om de materiaalkorrels aan elkaar te sinteren, worden deze gedurende 2 uur op 1450°C gehouden. Om deze temperatuur te bereiken wordt een opwarmingssnelheid van 10°C/min tot 1000°C aangehouden. Vanaf 1000°C wordt verder verwarmd aan 5°C/min. Beide thermische cycli worden schematisch weergegeven in Figuur 6-5.

---

<sup>15</sup> Er wordt grofkorrelig poeder gebruikt omdat dit tijdens de thermische cycli niet aan de componenten gesinterd wordt.

De temperaturen zijn gekozen op basis van literatuurwaarden (Hinczewski, et al., 1998) (Chartier, et al., 2001), maar steunen vooral op de expertise en ervaring van MTM en de resultaten van een DSC/TGA analyse.



Figuur 6-5 – Schematische voorstelling van de debinding en sinter cyclus. Voor de leesbaarheid van de grafiek wordt een vervormde weergave van de tijdsschaal gebruikt.

### 6.1.7 Beoordeling van het gesinterde product

De densiteit van de gesinterde producten wordt met behulp van de Archimedes-methode opgemeten. Zowel de massa als de schijnbare massa van de component worden bepaald met een zeer nauwkeurige balans (resolutie 0,1 mg), die van de omgeving is afgescheiden door een glazen kast. De gebruikte opstelling wordt getoond in Figuur 6-6. Er worden per instelling van de intensiteit 3 samples getest. De schijnbare massa wordt afgelezen wanneer de aanduiding van de balans gedurende 10 minuten constant is. Dit om de ethanol de interne poriën optimaal te laten vullen.



Figuur 6-6 - Opstelling om de densiteit met behulp van het Archimedesprincipe op te meten

Het verschil tussen de massa ( $m_c$ ) en de schijnbare massa ( $m_s$ ) is een maat voor het volume van de component. De densiteit wordt dan berekend met behulp van onderstaande formule:

$$\rho_c = \frac{m_c}{m_c - m_s} \rho_{ethanol} \quad 6-1$$



Deze waarde wordt relatief tegenover de densiteit van een 100% dens materiaal uitgezet.

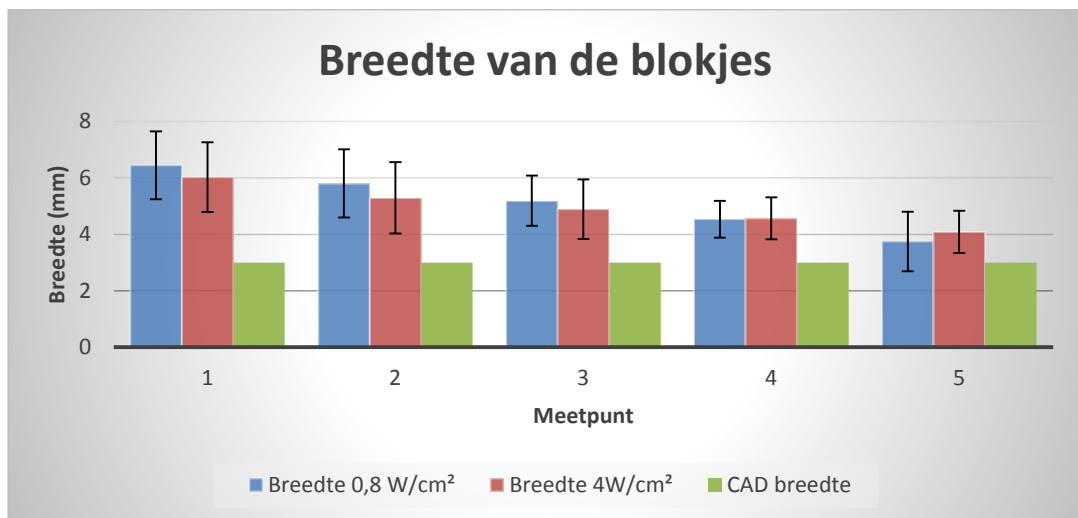
De schijnbare massa ( $m_s$ ) is de gemeten massa van het materiaal wanneer dit ondergedompeld wordt in de ethanol. Een groter volume aan materiaal zal zorgen voor een grotere Archimedeskracht, waardoor de schijnbare massa afneemt. Het volume aan materiaal kan dus bepaald worden uit de densiteit van ethanol en het verschil tussen de werkelijke en schijnbare massa.

## 6.2 Groen proces

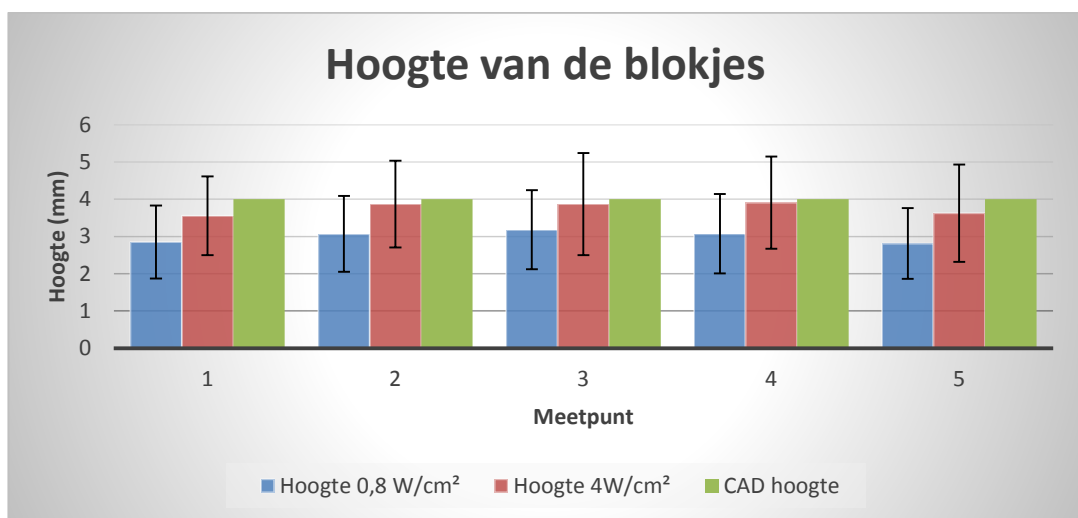
### 6.2.1 Procesbeoordeling

#### 6.2.1.1 Nauwkeurigheid

De blokjes worden zo geprint dat de breedte 3mm bedraagt. De resultaten van de verwerking van de scandata worden weergegeven in Figuur 6-7 en Figuur 6-8. Zoals kan worden afgeleid, wordt een betere nauwkeurigheid behaald met een hogere belichtingsintensiteit. Deze stelling wordt met de ANOVA onderzocht. De meetwaarden liggen met 95% zekerheid tussen aangegeven grenzen.



Figuur 6-7 – Breedte in elk van de meetpunten. De meetpunten komen overeen met de nummering in Figuur 6-2.



Figuur 6-8 – Hoogte in elk van de meetpunten. De meetpunten komen overeen met de nummering in Figuur 6-2

Tabel 6-2 – Gemiddelde afwijking en spreiding op 6 metingen.

Belichtingsintensiteit (W/cm <sup>2</sup> )	Breedteverschil (mm)	Spreiding (mm)	Hoogteverschil (mm)	Spreiding (mm)
0,8	2,70	±0,31	0,23	±0,4
4	1,94	±0,32	1,00	±0,4

Tabel 6-3 – ANOVA analyse op effect van de belichtingsintensiteit op het breedteverschil tussen punten 1 en 5

Factoren	DF	SS	MS	F-ratio	P
Belichtingsintensiteit	1	1,733	1,733	3,61	0,087
Fout	10	4,804	0,48		
Totaal	11	6,537			
		R <sup>2</sup> = 26,51%			

Tabel 6-4 – ANOVA analyse op effect van de belichtingsintensiteit op het verschil tussen de gemiddelde hoogte en de hoogte van de CAD file.

Factoren	DF	SS	MS	F-ratio	P
Belichtingsintensiteit	1	1,968	1,968	2,29	0,161
Fout	10	8,585	0,859		
Totaal	11	10,553			
		R <sup>2</sup> = 18,56%			

Bovenstaande stelling kan niet met voldoende zekerheid bevestigd worden. Ook liggen de R<sup>2</sup> waarden van beide analyses zeer laag, waardoor de modellen geen goede gelijkens met de realiteit zullen vertonen. Dit is allebei te wijten aan de grote spreiding op de afmetingen van de groene producten.

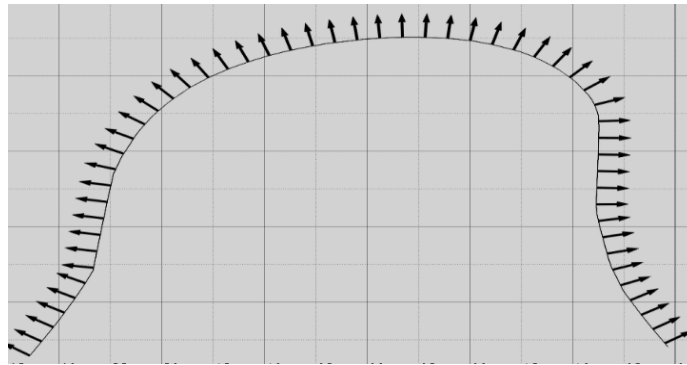
De uitzakking aan de zijkanten bedraagt, met de hoogst mogelijk haalbare intensiteit, 1,5 mm aan elke kant. Deze uitzakking is te wijten aan een te lage belichtingsintensiteit. Het materiaal raakt immers niet ver genoeg gepolymeriseerd, waardoor de sterkte van de banen niet optimaal is. De banen zullen doorzakken onder invloed van het gewicht van het bovenliggende materiaal.

### 6.2.1.2 Anisotropie

Zoals reeds vermeld kan door de opbouw van de Fab@Home kan met behulp van de Powermatrix geen uniforme belichting bekomen worden. Hierdoor is de belichtingsintensiteit aan de achterzijde lager dan aan de voorkant en raakt deze minder goed gepolymeriseerd. Dit leidt tot een lagere nauwkeurigheid. Bewijs hiervan is te zien in Figuur 6-9. De reflecterende folie is niet voldoende om dit probleem op te lossen.

### 6.2.1.3 Lichtverstrooiing

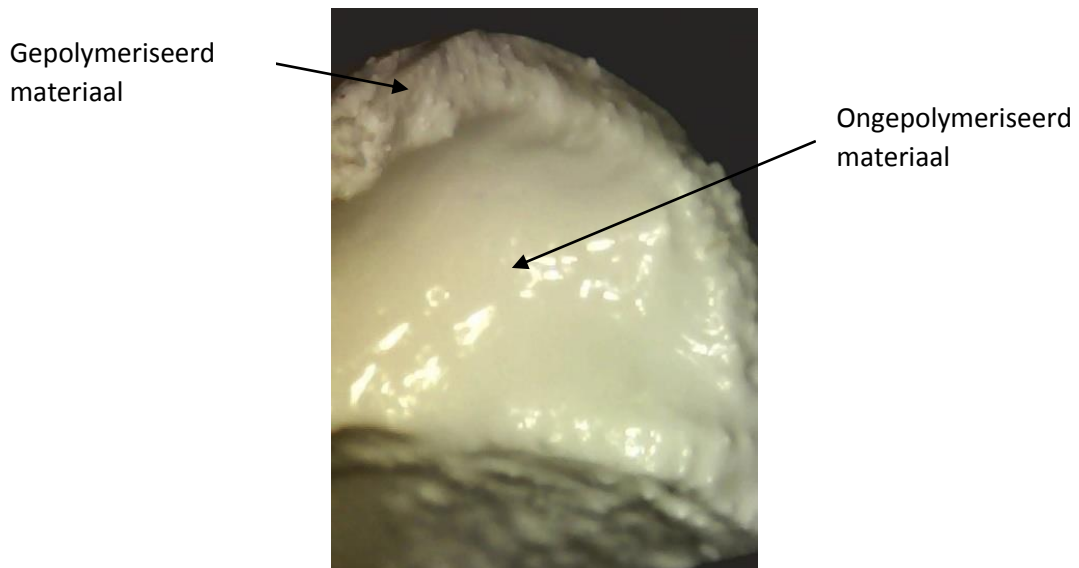
Het licht van de UV-lamp is niet gericht. Ten eerste zorgt dit voor ongemak bij het printen omdat het UV-licht irriterend is voor de ogen. Ten tweede zorgt dit ervoor dat het materiaal in de nozzle tijdens het printen polymeriseert en de materiaalstroom stopt. Hierdoor moet het proces stilgelegd worden om de nozzle te vervangen. Dit leidt onherroepelijk tot een verspilling van tijd en materiaal, wat in een industrieel productieproces ontoelaatbaar is.



Figuur 6-9 – Doorsnede van een geprint blokje. Hierin is het effect van de anisotrope belichting duidelijk waar te nemen.

#### 6.2.1.4 Onvolledige polymerisatie

De polymerisatie is destructief onderzocht door een blokje door te snijden. Hieruit bleek dat de binnenzijde niet gepolymeriseerd is. Bewijs hiervan wordt getoond in Figuur 6-10.



Figuur 6-10 – Doorsnede van een geprint blokje. De binnenzijde is duidelijk niet volledig gepolymeriseerd.

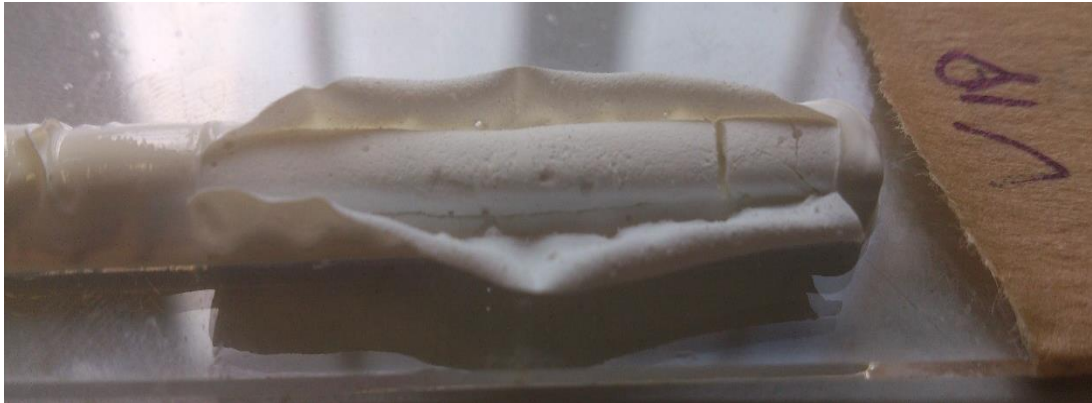
Dit bevestigt de stelling uit 6.2.1.1 dat de lichtintensiteit niet voldoende is.

Ook na de polymerisatie in de UV-oven is, desondanks de goede golflengte-match, het sample niet volledig gepolymeriseerd. Dit is te verklaren door de opaciteit van de gepolymeriseerde buitenmantel van de samples. Het UV-licht penetreert hierdoor niet ver genoeg in het sample om ook de kern te polymeriseren. De kern moet dus gelijktijdig met de buitenmantel gecured worden. Dit kan alleen tijdens het printproces zelf.

#### 6.2.2 Thermische polymerisatie

Eens de buitenmantel gepolymeriseerd is, geraakt de kern niet meer gecured onder invloed van UV-licht. Een oplossing hiervoor bestaat er in om voldoende thermische energie aan het sample toe te voegen om zo de polymerisatiereactie te initiëren. Bij deze methode treden echter ook problemen op. Omdat de mantel al wel uitgehard is, en dus enige stijfheid bezit, kan deze de krimp van de ongepolymeriseerde kern tijdens diens polymerisatie niet volgen. Hierdoor ontstaat een interne spanning in het materiaal, welke er uiteindelijk voor zorgt dat de buitenkant scheurt.

Een ander probleem is het substraat waar het blokje op geprint is. Er ontstaan spanningen in de transversale richting omdat de krimp in die richting door het substraat wordt tegengewerkt. Hierdoor zal het blokje ook in die richting scheuren.



*Figuur 6-11 – Blokjes na de thermische curing. De scheur ten gevolge van de uitgeharde buitenlaag en de verhindering van de transversale krimp zijn duidelijk te zien.*

Bewijs voor de voornoemde krimp is te zien in Figuur 6-12. Dit blokje werd niet op een substraat gelegd tijdens de thermische polymerisatie, waardoor het wél vrij kon krimpen. In deze figuur valt dan te zien dat het materiaal inwaarts gekrompen is.

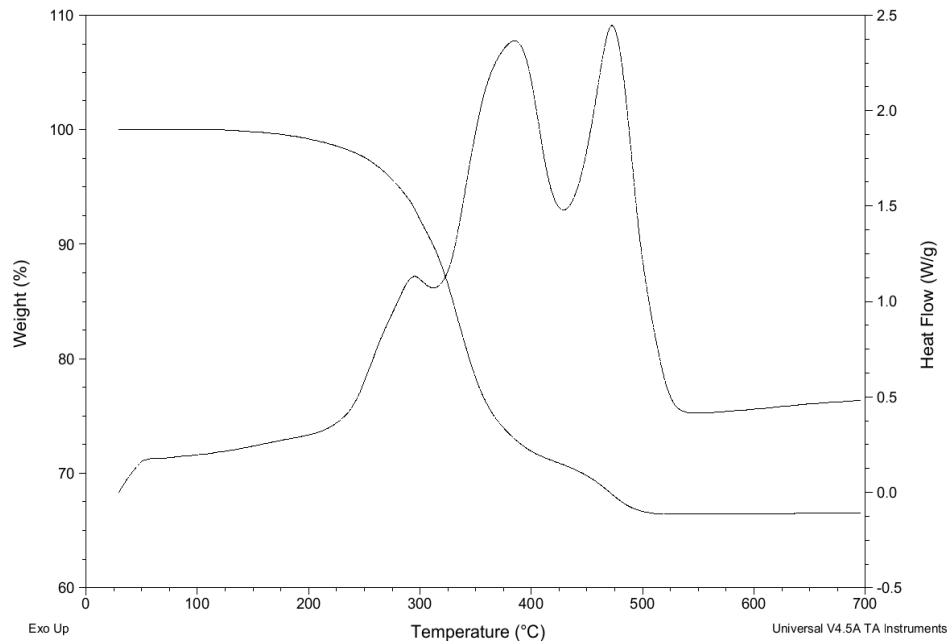


*Figuur 6-12 – Blokje dat zonder substraat thermisch gecured is.*

Om bovenstaande problemen op te lossen is gelijktijdige polymerisatie nodig, zodat de polymerisatiegradiënt die nu aanwezig is, verdwijnt.

### 6.3 DSC-TGA analyse

Uit Figuur 6-13 blijkt dat al de binder verwijderd is bij een temperatuur van 525°C. De TGA-lijn (het gewichtspercentage) loopt vanaf deze temperatuur horizontaal. Ook de DSC-lijn kent vanaf 525°C een vlak verloop. Dit wijst er op dat de verdampingsreactie afgelopen is, en dat de toegevoegde energie alleen gebruikt wordt om het Zirconia op te warmen. De twee pieken in de DSC-curve wijzen op verdamping van de binder, omdat het systeem plots meer energie vraagt om de temperatuur te handhaven. Boven 525°C blijft enkel Zirconia over.



Figuur 6-13 – DSC-TGA analyse

## 6.4 Debinding en sinteren

### 6.4.1 Algemene beoordeling

Het is niet mogelijk om met de 30%vol ZrO<sub>2</sub> dispersie samples succesvol te debinden en te sinteren. Door de lage hoeveelheid keramische partikels zullen de samples tijdens deze thermische cycli uitgesproken krimpen. (zie ook §2.4.5) Door deze krimp breken de samples in stukken. Deze stukken worden getoond in Figuur 6-14.



Figuur 6-14 – Geprinte blokjes na sinteren. In deze samples scheurde de buitenmantel, waardoor de blokjes vrij konden krimpen

Een ander probleem is dat de mantel, die onder invloed van UV-licht gepolymeriseerd is, sterker is dan de kern. Hierdoor kunnen de samples tijdens het debinden niet vrij krimpen. In sommige samples is de mantel gescheurd, hier waren geen problemen op te merken. Figuur 6-15 toont een sample waarbij de mantel niet gescheurd is. In dit sample is de kromtrekking zeer duidelijk waar te nemen.



*Figuur 6-15 – Geprint blokje na het sinteren, waarbij de buitenmantel langs de zijkanten niet gescheurd is.*

### 6.4.2 Densiteit

De densiteit na het sinteren bedraagt voor beide instellingen van de lamp tijdens het printen 92%. Deze waarde benaderd in de literatuur gangbare waarden voor additieve processen.

## 6.5 Besluit en Toekomstig werk

De Powermatrix blijkt als lichtbron niet te voldoen voor het beoogde proces. De lage belichtingsintensiteit ( $4\text{W}/\text{cm}^2$  tegenover  $350\text{W}/\text{cm}^2$  in SLA), in combinatie met een slechte match tussen de golflengte van het uitgezonden licht ( $400\text{nm}$ ) en de benodigde golflengte om de foto-initiator van de binder te triggeren ( $355\text{nm}$ ), zorgt voor een aantal fundamentele problemen:

- Onvolledige polymerisatie van het materiaal. Dit leidt tot een te lage groene sterkte, waardoor de onderste banen doorzakken onder invloed van het gewicht van het bovenliggend materiaal. Dit heeft een negatieve invloed op de nauwkeurigheid van het proces.
- Door de gedeeltelijke polymerisatie van de mantel wordt deze sterk opaak. Nacuren in een UV-oven is hierdoor, ondanks de goede golflengte-match, niet mogelijk. Om volledige polymerisatie te verkrijgen moet een gehele laag gelijktijdig gepolymeriseerd worden.
- Door de ontstane polymerisatiegradiënt ontstaan barsten en scheuren tijdens de thermische polymerisatie.
- De onder invloed van UV-licht gepolymeriseerde mantel zorgt voor kromtrekken van samples tijdens debinding

Een tweede nadeel aan het gebruik van de powermatrix is de ongelijkmatige belichting van het stuk tijdens het printproces: de voorzijde kent een hogere intensiteit dan de achterzijde. Hierdoor ontstaat anisotropie in de nauwkeurigheid tussen de verschillende zijden. Reflecterende folie biedt hier geen soelaas.

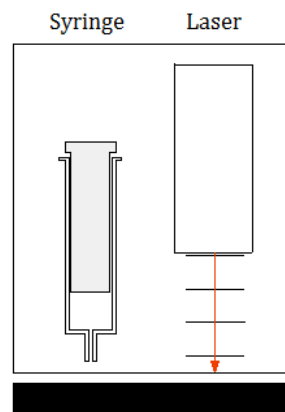
Er kan dus geconcludeerd worden dat de huidige printopstelling niet voldoet om nauwkeurig een component te produceren. Deze problemen kunnen met behulp van een laser opgelost worden:

- Hoge intensiteit van licht door de kleine diameter van de lichtstraal. Er kan berekend worden dat de intensiteit van een 10mW laser met een straal van 60 $\mu$ m, 350 W/cm<sup>2</sup> bedraagt.
- De laserstraal is zeer gericht, waardoor geen problemen optreden door lichtverstrooiing.

Door gebrek aan laser kan deze stelling echter niet met experimentele data gestaafd worden.

Een conceptuele opstelling met laser wordt getoond in Figuur 6-16. Hierbij volgt de laser de nozzle van de printer en hardt hij de gedeponeerde baan ter plekke uit. Alternatief kan een spiegel naast de nozzle geplaatst worden, die het laserlicht afbuigt op de gedeponeerde baan. De volledige uitwerking van dit concept is een bron voor verder onderzoek.

Het nadeel van een laser is wel dat de kostprijs beduidend hoger ligt dan die van de lamp. Er kan de vraag gesteld worden in hoeverre het nuttig is om een dure laser te zetten op een low-end machine zoals de Fab@Home. Een laser is wél nuttig (en nodig) wanneer er gewerkt wordt met meer nauwkeurige machines.



Figuur 6-16 – Principeschets van de opstelling met laser

Een fundamenteel probleem is dat het volumepercentage aan keramisch materiaal in de dispersie te laag ligt om een stuk zonder macroscopische vormveranderingen een sintercyclus te laten doormaken. Dit kan opgelost worden door het volumepercentage aan keramische partikels op te drijven. Hierbij moet opgelet worden dat de reologische eigenschappen van de dispersie niet te zeer veranderen. Zoals uit de literatuurstudie (zie paragraaf 2.5.1) blijkt, kan dit gebeuren door sterische barrières in het bindersysteem in te voeren. Deze zijn niet zozeer nodig om een homogeen mengsel te verkrijgen (dit is zonder barrières ook gelukt), maar om de viscositeit van de dispersie constant te houden wanneer er meer partikels in de binder gebracht worden (zie het Kreiger-Dougherty model in paragraaf 2.5.2).

De behaalde densiteit na sinteren benadert in de literatuur gangbare waarden. Het vloeigedrag van de dispersie en de printparameters zijn dus voldoende geoptimaliseerd om een relatief dens stuk te bekommen. Dit toont het potentieel van het ontworpen proces aan. (Agarwala, et al., 1996) (Cesarano III & Calvert, 2000) (Chartier, et al., 2001) (Homa, 2013)





## 7 CONCLUSIE

---

Door de unieke combinatie van mechanische en thermische eigenschappen van technische keramieken, winnen deze materialen steeds meer aan belang in het hedendaagse industriële landschap. Vooral Zirconiumoxide is, door de combinatie van een hoge taaiheid, ionische geleidbaarheid, goede thermische isolatie en biocompatibiliteit een interessant materiaal. De traditionele vormgevingsprocessen zijn, door de kostprijs, lage flexibiliteit en hoge time-to-market echter ontoereikend voor een markt van “mass-customisation”. Additive Manufacturing kan hierin een uitstekend alternatief bieden. Op basis van voorgaande onderzoeken en de in de onderzoeksgroep “Ontwerp en Productie” van campus de Nayer aanwezige expertise, is geopteerd om met een extrusiegebaseerd systeem op basis van een UV-polymeriseerbare dispersie te werken. De innovatieve waarde van zo’n systeem is zeer groot, aangezien de werking hiervan nog niet aangetoond is. Om de technologietransfer naar de industrie te vereenvoudigen is geopteerd om te werken met commerciële foto-polymeren. (XC 11122 van Somos en UV-Acryl 2137 van Sadechaf)

Met behulp van solution mixing is aangetoond dat dispersies die tot 55%vol Zirconiumoxide bevatten in XC11122 van Somos, gehomogeniseerd kunnen worden. Homogeniteit werd niet behaald met de UV-Acryl 2137.

Op basis van de vormvastheid van een gedeponeerde baan, is gesteld dat een dispersie van 30%vol  $ZrO_2$  in XC11122 het best is om componenten mee te printen. De viscositeitswaarden van deze dispersie in respectievelijk de nozzle en op het bouwplatform bedragen 16,32 Pas en 400Pas. Vooral de viscositeit op het bouwplatform is van belang voor de vormvastheid. De viscositeit in de nozzle werd getest om te controleren of de dispersies deponeerbaar zijn.

De gebruikte Powermatrix blijkt als UV-bron niet te voldoen voor dit proces. Door een te lage intensiteit van het uitgezonden licht en een slechte match van de uitgezonden golflengte met de polymerisatie-golflengte van de binder, kan het materiaal niet voldoende gepolymeriseerd worden. Dit leidt tot enkele problemen:

- De onvolledige polymerisatie leidt tot een te lage groene sterkte, waardoor de onderste banen doorzakken onder invloed van het gewicht van het bovenliggend materiaal. Dit heeft een negatieve invloed op de nauwkeurigheid van het proces.
- Door de gedeeltelijke polymerisatie van de mantel wordt deze sterk opaak. Nacuren in een UV-oven is hierdoor, ondanks de goede golflengte-match, niet mogelijk. Om volledige polymerisatie te verkrijgen moet een gehele laag gelijktijdig gepolymeriseerd worden.
- Door de ontstane polymerisatiegradiënt ontstaan barsten en scheuren tijdens de thermische polymerisatie.
- De onder invloed van UV-licht gepolymeriseerde mantel zorgt voor kromtrekken van samples tijdens de binding

Deze problemen kunnen opgelost worden door met een UV-laser te werken. Een laser is immers in staat zeer gericht hoog-intensief UV-licht uit te stralen. De concrete uitwerking van zo’n concept is bron voor verder onderzoek.

Het is gebleken dat 30%vol keramische partikels in de dispersie niet voldoende is om een component succesvol te ontbinden en te sinteren. Door de grote optredende krimp breekt de component in een aantal kleine stukken. Het volumepercentage aan keramisch materiaal in de dispersie kan opgedreven worden, zonder aan het reologisch gedrag te raken, door sterische barrières in te voeren. Deze zullen de viscositeit van de dispersie verlagen door de afstotende kracht tussen de partikels te verhogen. Deze viscositeitsverlaging is nodig, omdat de dispersies met meer keramische partikels te viskeus bleken om te deponeren. Het invoegen van sterische barrières is een bron voor verder onderzoek.

Het reologische gedrag en de homogeniteit van de geprepareerde dispersie en de gebruikte printparameters zijn zo geoptimaliseerd dat een gesinterde densiteit van 92% behaald is. Dit toont het potentieel van de ontwikkelde techniek aan.

## 8 BIBLIOGRAFIE

---

Abouliatim, Y. et al., 2009. Optical characterization of stereolithography alumina suspensions using the Kubelka-Munk model. *Journal of the European Ceramic Society*, 3 Januari, 2009(29), p. 6.

Agarwala, M. K. et al., 1996. *Fused Deposition of Ceramics (FDC) for structural Silicon Nitride Components*, Piscataway, NJ: Rutgers - The State University.

Agarwala, M. K. et al., 1996. *Filament Feed Materials for Fused Deposition Processing of Ceramics and Metals*, Piscataway, NJ: Rutgers University.

Agarwala, M. K. et al., 1996. *Fused Deposition of Ceramics and Metals: an Overview*, sl: Rutgers : The State University.

Allahverdi, M., Danforth, S. C., Jafari, M. & Safari, A., 2000. Processing of advanced electroceramic components by fused deposition technique. *Journal of the European Ceramic Society*, 4 September, 2001(Vol 21), pp. 1485-1490.

Andrzejwska, E., 2001. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Progress in Polymer Science*, 9 November, 2001(26), p. 61.

ASTM: American Society for Testing and Materials, 2010. *ASTM F2792 - 12a Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies*, West Conshohocken: ASTM International.

Bauman, I., Curic, D. & Boban, M., 2008. Mixing of solids in different mixing devices. *Sadhana*, December, 33(6), pp. 721 - 731.

Belinni, A., 2002. : *A Comprehensive Experimental, Analytical and Computational Study of Material Behavior, Fabrication Process and Equipment Design*, Philadelphia: Drexel University.

Belinni, A., Shor, L. & Guceru, I. S., 2005. New developments in fused deposition modeling of ceramics. *Rapid Prototyping Journal*, 11(4), pp. 214-220.

Blom, C., Jongschaap, R. J. J. & Mellema, J., 1986. *Inleiding in de Reologie*. 2e druk red. Twente: Kluwer Technische Boeken B.V..

Bocanegra-Bernal, M. H. & Matovic, B., 2008. Dense and near-net-shape fabrication of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ceramics. *Materials Science and Engineering*, 2009(A 500), pp. 130-149.

Cai, K. et al., 2012. Geometrically Complex Silicon Carbide Structures Fabricated by Robocasting. *Journal of Ceramic Society*, 95(8), pp. 2660-2666.

Carter, B. C. & Norton, G. M., 2007. *Ceramic Materials Science and Engineering*. New York: Springer.

Cesarano III, J. & Baer, T. A., 1997. *Recent Developments in Freeform Fabrication of Dense Ceramics From Slurry Deposition*, Albuquerque, NJ: Sandia National Laboratories.

Cesarano III, J. & Calvert, P. D., 2000. *Freeforming objects with low binder slurry*, New Mexico, Albuquerque: sn

Cesarano III, J., Segalman, R. & Calvert, P., 1998. Robocasting provides moldless fabrication from slurry deposition. *Ceramic Industry*, 148(4), p. 94.

Chartier, T., Chaput, C., Doreau, F. & Loiseau, M., 2001. Stereolithography of structural complex ceramic parts. *Journal of Materials Science*, Volume 37, pp. 3141-3147.

Clancy, R. et al., 1997. *Fused Deposition of Ceramics: Progress Towards a Robust and Controlled Process for Commercialization*, Morristown, NJ: AlliedSignal, inc. Research and Technology.

Departement MTM, KU Leuven, 1999. *PHILIPS scanning electron microscope XL30 FEG*. [Online]

Available at: <http://sirius.mtm.kuleuven.be/Research/Equipment/Physical/Philips-SEM-XL30-FEG.html>

[Geopend 26 Mei 2013].

DSM, 2012. *DSM. Brighter science. Brighter living.* [Online]

Available at:

[http://www.dsm.com/en\\_US/somos/public/home/downloads/publications/Somos-WaterShed\\_XC\\_11122\\_Datasheet.pdf?fileaction=openFile](http://www.dsm.com/en_US/somos/public/home/downloads/publications/Somos-WaterShed_XC_11122_Datasheet.pdf?fileaction=openFile)

[Geopend 26 Maart 2013].

Fab@Home, 2012. *Fab@Home wiki.* [Online]

Available at: [http://fabathome.org/wiki2/image\\_figure\\_2.html](http://fabathome.org/wiki2/image_figure_2.html)

[Geopend 26 Maart 2013].

Ferraris, E. et al., 2012. *Machinability investigation on high speed hard turning of ZrO<sub>2</sub> with PCD tools*. Heverlee, Belgium, Department of Mechanical Engineering, Katholieke Universiteit Leuven, pp. 500-505.

Formatec Ceramics, 2012. *Ceramic Injection Molding: Technologie Seminar*, Goirle: sn

Gibson, I., Rosen, D. W. & Stucker, B., 2010. *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*. New York: Springer.

Gilissen, R. et al., 2000. Gelcasting, a near net shape technique. *Materials and Design*, 2000(21), pp. 251-257.

González-Gutiérrez, J., Stringari, G. B. & Emri, I., s.d.. *Powder Injection Molding of Metal and Ceramic Parts*, Ljubljana, Slovenia: Center for Experimental Mechanics, University of Ljubljana.

Griffin, E. A. & McMillin, S., 1995. *Selective Laser Sintering and Fused Deposition Modeling Processes For Functional Ceramic Parts*, Draper, UT: Lone Peak Engineering, Inc..

Hascoet, J. Y., Muller, P. & Mognol, P., 2011. *MANUFACTURING OF COMPLEX PARTS WITH CONTINUOUS FUNCTIONALLY GRADED MATERIALS (FGM)*, Nantes: Institut de Recherche en Communications et Cybernetique de Nantes.

Hausnerova, B., s.d.. *Powder Injection Moulding - An alternative processing method for automotive items*, Zlin, Czech Republic: Thomas Bata University.

Hinczewski, C., Corbel, S. & Chartier, T., 1998. Ceramic Suspensions Suitable for Stereolithography. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997(18), pp. 583-593.

- Homa, J., 2013. *Additive Manufacturing for high performance Ceramics*, Veldhoven: sn
- Huang, Y. & Yang, J., 2010. *Novel Colloidal Forming of Ceramics*. Heidelberg: Springer.
- Janssen, R., Scheppokat, S. & Claussen, N., 2008. Tailor-made ceramic-based components—Advantages by reactive processing and advanced shaping techniques. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008(28), pp. 1369-1379.
- Kalpakjian, S. & Schmid, S. R., 2009. *Manufacturing Engineering and Technology*. 6 red. London: Pearson Education.
- KU Leuven, Department MTM, 1999. *SDT ( Simultaneous DSC and TGA) Q600 T.A Instruments*. [Online]  
Available at: <http://sirius.mtm.kuleuven.be/Research/Equipment/fiches/simultaneous-DSC-and-TGA.html>  
[Geopend 19 mei 2013].
- Lee, J. H., Prud'homme, R. K. & Aksay, I. A., 2000. *Cure depth in photopolymerisation: Experiments and theory*, Princeton, New Jersey: Department of Chemical Engineering and Princeton Materials Institute.
- Lewis, J. A., 2000. Colloidal Processing of Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(10), pp. 2341-2359.
- Liska, R. et al., 2008. *Device and method for processing light-polymerizable material for building up an object in layers*, Wien: sn
- Lithoz GmbH, 2012. *LCM - Lithography based Ceramic Engineering*. [Online]  
Available at: <http://www.lithoz.com/en/technology/lcm-%E2%80%93-lithography-based-ceramic-manufacturing/>  
[Geopend 14 December 2012].
- Macosko, C. W., 1994. *Rheology: Principles, Measurements and Applications*. 1st red. Toronto: Wiley-VCH, Inc..
- Mason, M. S. et al., 2006. *Freeform Extrusion of High Solids Loading Ceramic Slurries, Part I: Extrusion Process Modeling*, Rolla: sn
- Mathews, P. G., 2005. *Design of Experiments with Minitab*. Milwaukee: Asq Press.
- McNulty, T. F. et al., 1998. Development of a binder formulation for fused deposition of ceramics. *Rapid Prototyping Journal*, 4(4), pp. 144-150.
- Melchels, F. P., Feijen, J. & Grijpma, D. W., 2010. A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering. *Biomaterials*, 2010(31), pp. 6121-6130.
- Mendel Parts, 2011. *Mendel-Parts.com*. [Online]  
Available at: <http://www.mendel-parts.com/index.php/catalog/product/gallery/id/323/image/916/>  
[Geopend 26 Maart 2013].
- Moens, D., 2012. *Werktuigkundig Ontwerp*. Sint-Katelijne-Waver: Campus De Nayer.

Morissette, S. L. & Lewis, J. A., 1999. Chemorheology of Aqueous-Based Alumina–Poly(vinyl alcohol) Gelcasting Suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(3), pp. 521-528.

Morissette, S. L. et al., 2000. Solid Freeform Fabrication of Aqueous Alumina–Poly(vinyl alcohol) Gelcasting Suspensions. *Journal of The American Ceramic Society*, 83(10), pp. 2409-2416.

Osswald, T. A. & Menges, G., 2003. *Materials science of polymers for engineers*. sl:Hanser Publications.

Padon, K. S. & Scranton, A. B., 2000. A Mechanistic Investigation of a Three-Component Radical Photoinitiator System Comprising Methylene Blue, N-Methyldiethanolamine, and Diphenyliodonium Chloride. *Journal of Polymer Science*, Volume 38, pp. 2057-2066.

Piconi, C. & Maccauro, G., 1997. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, Issue 20, pp. 1-25.

Potoczek, M. & Zawadzak, E., 2004. Initiator effect on the gelcasting properties of alumina in a system involving low-toxic binders. *Ceramics international*, 10 maart, Volume 30, pp. 793-799.

Qi, G. et al., 1997. *Properties of RU955 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Filament for Fused Deposition of Ceramics*, Piscataway, NJ: Rutgers University.

R.T. Vanderbilt Company, inc., 2010. *Vanderbilt Technical Data*. [Online] Available at: [http://www.rtvanderbilt.com/TDS\\_DARVAN\\_811.pdf](http://www.rtvanderbilt.com/TDS_DARVAN_811.pdf) [Geopend 15 December 2012].

Reeves, P., Tuck, C. & Hague, R., 2011. Additive Manufacturing for Mass Customisation. In: *Mass Customisation*. London: Springer, pp. 275 - 289.

Rhodes, M., 2008. *Introduction to Particle Technology*. 2nd red. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd.

Riley, J., 2005. *Colloid Science: Principles, Methods and Applications*. 1 red. sl:Blackwell Publishing Ltd.

Sadechaf UV BVBA, 2008. *Technical Information Sadechaf UVACRYL 2137*. [Online] Available at: <http://www.sadechaf.eu/wp-content/uploads/2010/03/TDS-Sadechaf-UVACRYL-2137-English-v2.pdf> [Geopend 24 Februari 2013].

Sadechaf UV BVBA, s.d.. *UV Powermatrix, LED UV-Visible Light Source*, Turnhout: Sadechaf UV BVBA.

Shqua, K., 2005. *Electrosteric Dispersants used in colloidal processing of ceramics*, Columbus, OH: The Ohio State University.

Sigmund, W. M., Bell, N. S. & Bergström, L., 2000. Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(7), pp. 1557-1574.

Stuecker, J. N., Cesarano III, J. & Hirschfeld, D. A., 2003. Control of the viscous behavior of highly concentrated mullite suspensions for robocasting. *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 142, pp. 318-325.

Tosoh corporation, 2004. *TOSOH ZIRCONIA POWDER SPECIFICATION AND TYPICAL PROPERTIES*, Tokyo: Tosoh Corporation.

Vaidyanathan, R. et al., 2000. *The Extrusion Freeforming of Functional Ceramic Prototypes*, Warrendale, PA: JOM.

Vleugels, J., 2012. *Durable & Sustainable Polymer-based Additive Manufacturing of Near-Net-Shape Ceramic and Polymer-Ceramic Composites, Reflection of brainstorm between Materialise, PMA and MTM*, Leuven: KULeuven.

Voet, A., 2011. *Productie technieken*. Mechelen: Lessius - Campus De Nayer.

Wohlers, T., 2012. *Additive Manufacturing and 3D printing State of the Industry*, sl: Wohlers Associates.

Wozniak, M. et al., 2009. Highly loaded UV curable nanosilica dispersions for rapid prototyping applications. *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 29, pp. 2259-2265.

Xie, R. et al., 2012. Gelcasting of alumina ceramics with improved green strength. *Ceramics International*, Volume 38, pp. 6923-6929.

Ziemian, C., Sharma, M. & Ziemian, S., 2011. Anisotropic Mechanical Properties of ABS Parts Fabricated by Fused Deposition Modelling. In: M. Goccek, red. *Mechanical Engineering*. 1e red. sl: Intech, pp. 159 - 180.

Zimbeck, W., Pope, M. & Rice, R. W., 1996. *Microstructures and Strengths of Metals and Ceramics made by Photopolymer-based Rapid Prototyping*, Annapolis, MD: Ceramic Composites ,Inc..

# BIJLAGEN



## Inhoudsopgave

1	Bijlage A: Volledig overzicht van de onderzoeken .....	3
2	Bijlage B: Onzekerheidsanalyses .....	4
2.1	Vlakheid van een gepolymeriseerde laag.....	4
2.2	Initiële vormverandering.....	4
2.3	Vormverandering tijdens het curen .....	6
3	Bijlage C: Statische controle over het deponeerproces.....	14
4	Bijlage D: Normaliteitscontrole v/h deponeerproces.....	15
5	Bijlage E: Code voor de productie van de blokjes.....	16
6	Bijlage F: Ontwerp alterantieve deponeereenheid .....	22
6.1	Inleiding .....	22
6.2	Ontwerp van Beerthuizen (2012) .....	22
6.3	Voordelen van dit pomptype .....	22
6.4	Aanpassingen aan het ontwerp van Beerthuizen .....	22
6.4.1	Vulstelsysteem .....	22
6.4.2	Nozzle .....	23
6.4.3	Constructie .....	23

# 1 BIJLAGE A: VOLLEDIG OVERZICHT VAN DE ONDERZOEKEN

Techniek	Materiaal	Vol%	Gesinterde densiteit (%)	Krimp (%)	Bron
<b>Robo casting</b>	Alumina	60	95	nv.	(Cesarano III, et al., 1998)
	SiC	44	97	22,8	(Cai, et al., 2012)
	Mullite	52	96	nv.	(Stuecker, et al., 2003)
<b>FDC</b>	Silicium Nitride	55	98	19,3	(Agarwala, et al., 1996)
	Silicium Nitride	55	nv.	18,44	(McIntosh, et al., 1997)
	Alumina	55	97	nv.	(Griffin & McMillin, 1995)
<b>SFF Gelcasting</b>	Alumina	45	nv	nv.	(Morissette, et al., 2000)
<b>Gelcasting</b>	Alumina	50	97	nv.	(Xie, et al., 2012)
<b>Stereo litho- grafie</b>	Alumina	60	97	nv.	(Chartier, et al., 2001)
	Alumina	50	98	nv.	(Zimbeck, et al., 1996)
	Silica	nv.	95	5	(Corcione, et al., 2005)
<b>LCM</b>	Alumina	nv.	99,4	430	(Homa, 2013)

## 2 BIJLAGE B: ONZEKERHEIDSANALYSES

### 2.1 Vlakheid van een gepolymeriseerde laag

Tabel 2-1 – onzekerheidsanalyse op de vlakheidsmeting

Bron onzekerheid	Waarde (µm)	Waarschijnlijkheid verdeling	Deler	U (µm)	Bron
Kalibratieonzekerheid	0,06	Normaal	2	0,03	Kalibratiefiche
Resolutie	10	Rechthoek	√3	5,77	Gids mobiele coördinatenmeettechniek
Temperatuurvariatie (±5 °C)	0,1125	Rechthoek	√3	0,06	
Spreiding 5 metingen	14	Normaal	√5	6,26	
Gecombineerde standaard onzekerheid				8	
Uitgebreide onzekerheid (R=95%)				17	

### 2.2 Initiële vormverandering

Tabel 2-2 – vormvastheidsmeting 27,5 %vol Turbula

Bron onzekerheid	Waarde (µm)	Waarschijnlijkheid sverdeling	Deler	U (µm)	Bron
Kalibratie onzekerheid	0,06	Normaal	2	0,03	Kalibratiefiche
Resolutie	10	Rechthoek	√3	5,77	Gids mobiele coördinatenmeettechniek
Temperatuurvariatie (±5 °C)	0,225	Rechthoek	√3	0,13	
Positie nauwkeurigheid <sup>1</sup>	10	Rechthoek	√3	5,77	
Spreiding 16 metingen	230	Normaal	√4	57,50	
Gecombineerde standaard onzekerheid				58	
Uitgebreide onzekerheid (R=95%)				116	

<sup>1</sup> Positienauwkeurigheid van de nozzle tegenover de meettafel. Deze wordt bekomen door de afstand met behulp van een eindmaat te kalibreren.

Tabel 2-3 – vormvastheidsmeting 27,5 %vol handmix

Bron onzekerheid	Waarde (µm)	Waarschijnlijkheid sverdeling	Deler	U (µm)	Bron
Kalibratie onzekerheid	0,06	Normaal	2	0,03	Kalibratiefiche Gids mobiele coördinatenmeettechniek
Resolutie	10	Rechthoek	√3	5,77	
Temperatuurvariatie (±5 °C)	0,225	Rechthoek	√3	0,13	
Positie nauwkeurigheid	10	Rechthoek	√3	5,77	
Spreiding 16 metingen	400	Normaal	√16	100	
Gecombineerde standaard onzekerheid				100	
Uitgebreide onzekerheid (R=95%)				200	

Tabel 2-4 – vormvastheidsmeting 30 %vol Turbula

Bron onzekerheid	Waarde (µm)	Waarschijnlijkheid sverdeling	Deler	U (µm)	Bron
Kalibratie onzekerheid	0,06	Normaal	2	0,03	Kalibratiefiche Gids mobiele coördinatenmeettechniek
Resolutie	10	Rechthoek	√3	5,77	
Temperatuurvariatie (±5 °C)	0,225	Rechthoek	√3	0,13	
Positie nauwkeurigheid	10	Rechthoek	√3	5,77	
Spreiding 16 metingen	320	Normaal	√16	80	
Gecombineerde standaard onzekerheid				80	
Uitgebreide onzekerheid (R=95%)				160	

Tabel 2-5 – vormvastheidsmeting 30 %vol handmix

Bron onzekerheid	Waarde (µm)	Waarschijnlijkheid sverdeling	Deler	U (µm)	Bron
Kalibratie onzekerheid	0,06	Normaal	2	0,03	Kalibratiefiche Gids mobiele coördinatenmeettechniek
Resolutie	10	Rechthoek	√3	5,77	
Temperatuurvariatie (±5 °C)	0,225	Rechthoek	√3	0,13	
Positie nauwkeurigheid	10	Rechthoek	√3	5,77	
Spreiding 16 metingen	277	Normaal	√16	69,25	
Gecombineerde standaard onzekerheid				69	
Uitgebreide onzekerheid (R=95%)				139	

## 2.3 Vormverandering tijdens het curen

Tabel 2-6 – 30s; 0,8W/cm<sup>2</sup>; 27,5%vol; handmix

Bron onzekerheid	Waarde (µm)	Waarschijnlijkheid sverdeling	Deler	U (µm)	Bron
Kalibratie onzekerheid	0,06	Normaal	2	0,03	Kalibratiefiche Gids mobiele coördinatenmeettechniek
Resolutie	10	Rechthoek	√3	5,77	
Temperatuurvariatie (±5 °C)	0,225	Rechthoek	√3	0,13	
Positie nauwkeurigheid	10	Rechthoek	√3	5,77	
Spreiding 16 metingen	95	Normaal	√4	47,50	
Gecombineerde standaard onzekerheid				48	
Uitgebreide onzekerheid (R=95%)				96	

Tabel 2-7 – 30s; 4W/cm<sup>2</sup>; 27,5%vol; handmix

Bron onzekerheid	Waarde (µm)	Waarschijnlijkheid sverdeling	Deler	U (µm)	Bron
Kalibratie onzekerheid	0,06	Normaal	2	0,03	Kalibratiefiche Gids mobiele coördinatenmeettechniek
Resolutie	10	Rechthoek	√3	5,77	
Temperatuurvariatie (±5 °C)	0,225	Rechthoek	√3	0,13	
Positie nauwkeurigheid	10	Rechthoek	√3	5,77	
Spreiding 16 metingen	40	Normaal	√4	20	
Gecombineerde standaard onzekerheid				21	
Uitgebreide onzekerheid (R=95%)				43	

Tabel 2-8 – 120s; 0,8W/cm<sup>2</sup>; 27,5%vol; handmix

Bron onzekerheid	Waarde (µm)	Waarschijnlijkheid sverdeling	Deler	U (µm)	Bron
Kalibratie onzekerheid	0,06	Normaal	2	0,03	Kalibratiefiche Gids mobiele coördinatenmeettechniek
Resolutie	10	Rechthoek	√3	5,77	
Temperatuurvariatie (±5 °C)	0,225	Rechthoek	√3	0,13	
Positie nauwkeurigheid	10	Rechthoek	√3	5,77	
Spreiding 16 metingen	338	Normaal	√4	169,00	
Gecombineerde standaard onzekerheid				169	
Uitgebreide onzekerheid (R=95%)				338	

Tabel 2-9 – 120s; 4W/cm<sup>2</sup>; 27,5%vol; handmix

Bron onzekerheid	Waarde (µm)	Waarschijnlijkheid sverdeling	Deler	U (µm)	Bron
Kalibratie onzekerheid	0,06	Normaal	2	0,03	Kalibratiefiche Gids mobiele coördinatenmeettechniek
Resolutie	10	Rechthoek	√3	5,77	
Temperatuurvariatie (±5 °C)	0,225	Rechthoek	√3	0,13	
Positie nauwkeurigheid	10	Rechthoek	√3	5,77	
Spreiding 16 metingen	238	Normaal	√4	119,00	
Gecombineerde standaard onzekerheid				119	
Uitgebreide onzekerheid (R=95%)				239	

Tabel 2-10 – 30s; 0,8W/cm<sup>2</sup>; 27,5%vol; Turbula

Bron onzekerheid	Waarde (µm)	Waarschijnlijkheid sverdeling	Deler	U (µm)	Bron	
Kalibratie onzekerheid	0,06	Normaal	2	0,03	Kalibratiefiche Gids mobiele coördinatenmeettechniek	
Resolutie	10	Rechthoek	√3	5,77		
Temperatuurvariatie (±5 °C)	0,225	Rechthoek	√3	0,13		
Positie nauwkeurigheid	10	Rechthoek	√3	5,77		10
Spreiding 16 metingen	73	Normaal	√4	36,50		73
Gecombineerde standaard onzekerheid				37		
Uitgebreide onzekerheid (R=95%)				75		

Tabel 2-11 – 30s; 4W/cm<sup>2</sup>; 27,5%vol; Turbula

Bron onzekerheid	Waarde (µm)	Waarschijnlijkheid sverdeling	Deler	U (µm)	Bron
Kalibratie onzekerheid	0,06	Normaal	2	0,03	Kalibratiefiche Gids mobiele coördinatenmeettechniek
Resolutie	10	Rechthoek	√3	5,77	
Temperatuurvariatie (±5 °C)	0,225	Rechthoek	√3	0,13	
Positie nauwkeurigheid	10	Rechthoek	√3	5,77	10
Spreiding 16 metingen	24	Normaal	√4	12,00	24
Gecombineerde standaard onzekerheid				15	
Uitgebreide onzekerheid (R=95%)				30	

Tabel 2-12 – 120s; 0,8W/cm<sup>2</sup>; 27,5%vol; Turbula

Bron onzekerheid	Waarde (µm)	Waarschijnlijkheid sverdeling	Deler	U (µm)	Bron
Kalibratie onzekerheid	0,06	Normaal	2	0,03	Kalibratiefiche Gids mobiele coördinatenmeettechniek
Resolutie	10	Rechthoek	√3	5,77	
Temperatuurvariatie (±5 °C)	0,225	Rechthoek	√3	0,13	
Positie nauwkeurigheid	10	Rechthoek	√3	5,77	10
Spreiding 16 metingen	100	Normaal	√4	50,00	100
Gecombineerde standaard onzekerheid				51	
Uitgebreide onzekerheid (R=95%)				102	



Tabel 2-13 – 30s; 0,8W/cm<sup>2</sup>; 30%vol; handmix

Bron onzekerheid	Waarde (µm)	Waarschijnlijkheid sverdeling	Deler	U (µm)	Bron
Kalibratie onzekerheid	0,06	Normaal	2	0,03	Kalibratiefiche Gids mobiele coördinatenmeettechniek
Resolutie	10	Rechthoek	√3	5,77	
Temperatuurvariatie (±5 °C)	0,225	Rechthoek	√3	0,13	
Positie nauwkeurigheid	10	Rechthoek	√3	5,77	
Spreiding 16 metingen	28	Normaal	√4	14,00	
Gecombineerde standaard onzekerheid				16	
Uitgebreide onzekerheid (R=95%)				32	

Tabel 2-14 – 30s; 4W/cm<sup>2</sup>; 30%vol; handmix

Bron onzekerheid	Waarde (µm)	Waarschijnlijkheid sverdeling	Deler	U (µm)	Bron
Kalibratie onzekerheid	0,06	Normaal	2	0,03	Kalibratiefiche Gids mobiele coördinatenmeettechniek
Resolutie	10	Rechthoek	√3	5,77	
Temperatuurvariatie (±5 °C)	0,225	Rechthoek	√3	0,13	
Positie nauwkeurigheid	10	Rechthoek	√3	5,77	
Spreiding 16 metingen	45	Normaal	√4	22,50	
Gecombineerde standaard onzekerheid				24	
Uitgebreide onzekerheid (R=95%)				48	

Tabel 2-15 – 120s; 0,8W/cm<sup>2</sup>; 30%vol; handmix

Bron onzekerheid	Waarde (μm)	Waarschijnlijkheid sverdeling	Deler	U (μm)	Bron
Kalibratie onzekerheid	0,06	Normaal	2	0,03	Kalibratiefiche Gids mobiele coördinatenmeettechniek
Resolutie	10	Rechthoek	√3	5,77	
Temperatuurvariatie (±5 °C)	0,225	Rechthoek	√3	0,13	
Positie nauwkeurigheid	10	Rechthoek	√3	5,77	
Spreiding 16 metingen	22	Normaal	√4	11,00	
Gecombineerde standaard onzekerheid				14	
Uitgebreide onzekerheid (R=95%)				27	

Tabel 2-16 – 120s; 4W/cm<sup>2</sup>; 30%vol; handmix

Bron onzekerheid	Waarde (μm)	Waarschijnlijkheid sverdeling	Deler	U (μm)	Bron
Kalibratie onzekerheid	0,06	Normaal	2	0,03	Kalibratiefiche Gids mobiele coördinatenmeettechniek
Resolutie	10	Rechthoek	√3	5,77	
Temperatuurvariatie (±5 °C)	0,225	Rechthoek	√3	0,13	
Positie nauwkeurigheid	10	Rechthoek	√3	5,77	
Spreiding 16 metingen	36	Normaal	√4	18,00	
Gecombineerde standaard onzekerheid				20	
Uitgebreide onzekerheid (R=95%)				40	

Tabel 2-17 – 30s; 0,8W/cm<sup>2</sup>; 30%vol; turbula

Bron onzekerheid	Waarde (µm)	Waarschijnlijkheid sverdeling	Deler	U (µm)	Bron
Kalibratie onzekerheid	0,06	Normaal	2	0,03	Kalibratiefiche Gids mobiele coördinatenmeettechniek
Resolutie	10	Rechthoek	√3	5,77	
Temperatuurvariatie (±5 °C)	0,225	Rechthoek	√3	0,13	
Positie nauwkeurigheid	10	Rechthoek	√3	5,77	
Spreiding 16 metingen	11	Normaal	√16	2,75	
Gecombineerde standaard onzekerheid				9	
Uitgebreide onzekerheid (R=95%)				18	

Tabel 2-18 – 30s; 4W/cm<sup>2</sup>; 30%vol; turbula

Bron onzekerheid	Waarde (µm)	Waarschijnlijkheid sverdeling	Deler	U (µm)	Bron
Kalibratie onzekerheid	0,06	Normaal	2	0,03	Kalibratiefiche Gids mobiele coördinatenmeettechniek
Resolutie	10	Rechthoek	√3	5,77	
Temperatuurvariatie (±5 °C)	0,225	Rechthoek	√3	0,13	
Positie nauwkeurigheid	10	Rechthoek	√3	5,77	
Spreiding 16 metingen	6	Normaal	√16	1,50	
Gecombineerde standaard onzekerheid				8	
Uitgebreide onzekerheid (R=95%)				16	

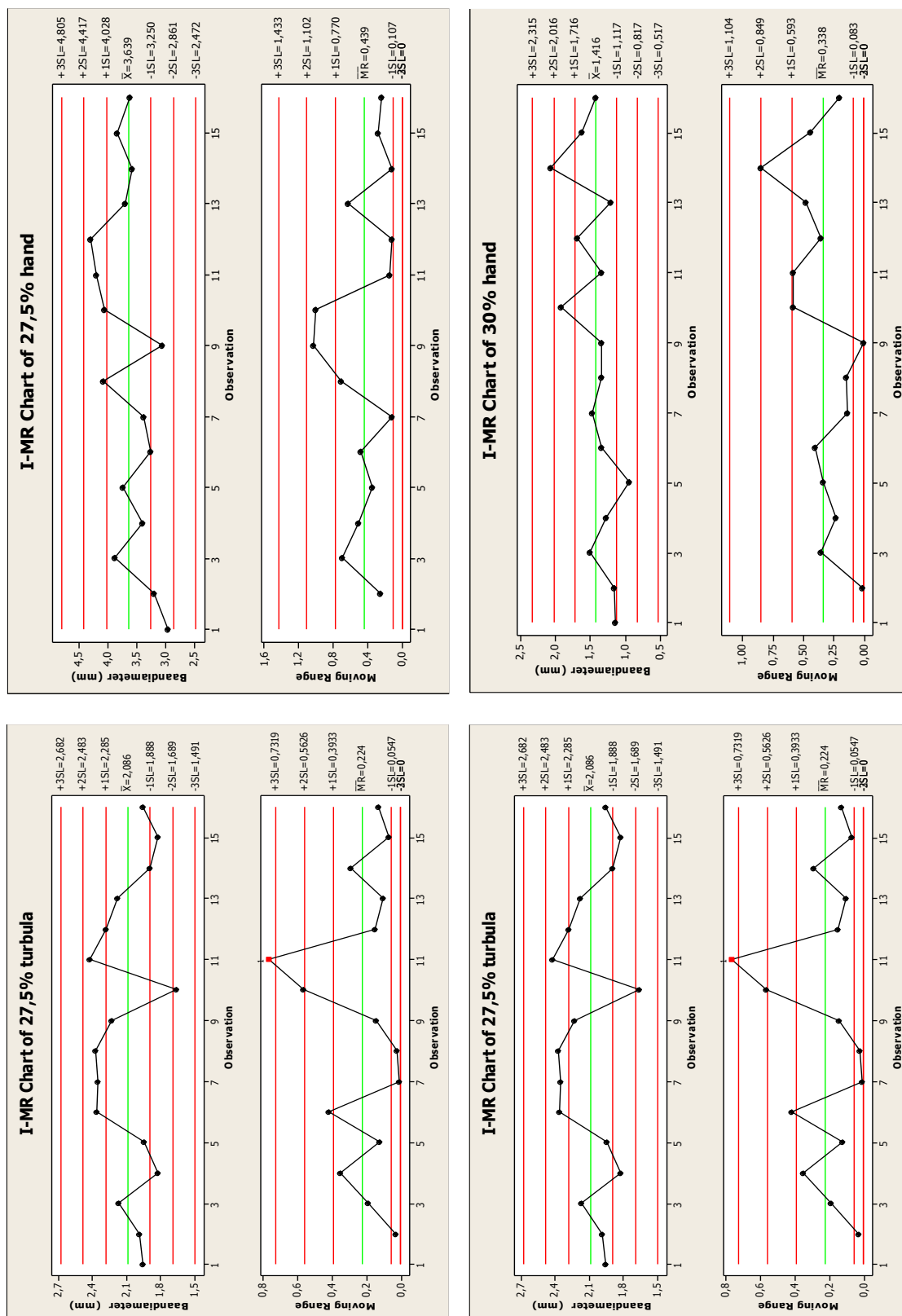
Tabel 2-19 – 120s; 0,8W/cm<sup>2</sup>; 30%vol; turbula

Bron onzekerheid	Waarde (µm)	Waarschijnlijkheid sverdeling	Deler	U (µm)	Bron
Kalibratie onzekerheid	0,06	Normaal	2	0,03	Kalibratiefiche Gids mobiele coördinatenmeettechniek
Resolutie	10	Rechthoek	√3	5,77	
Temperatuurvariatie (±5 °C)	0,225	Rechthoek	√3	0,13	
Positie nauwkeurigheid	10	Rechthoek	√3	5,77	
Spreiding 16 metingen	14	Normaal	√16	3,50	
Gecombineerde standaard onzekerheid				9	
Uitgebreide onzekerheid (R=95%)				18	

Tabel 2-20 – 120s; 4W/cm<sup>2</sup>; 30%vol; turbula

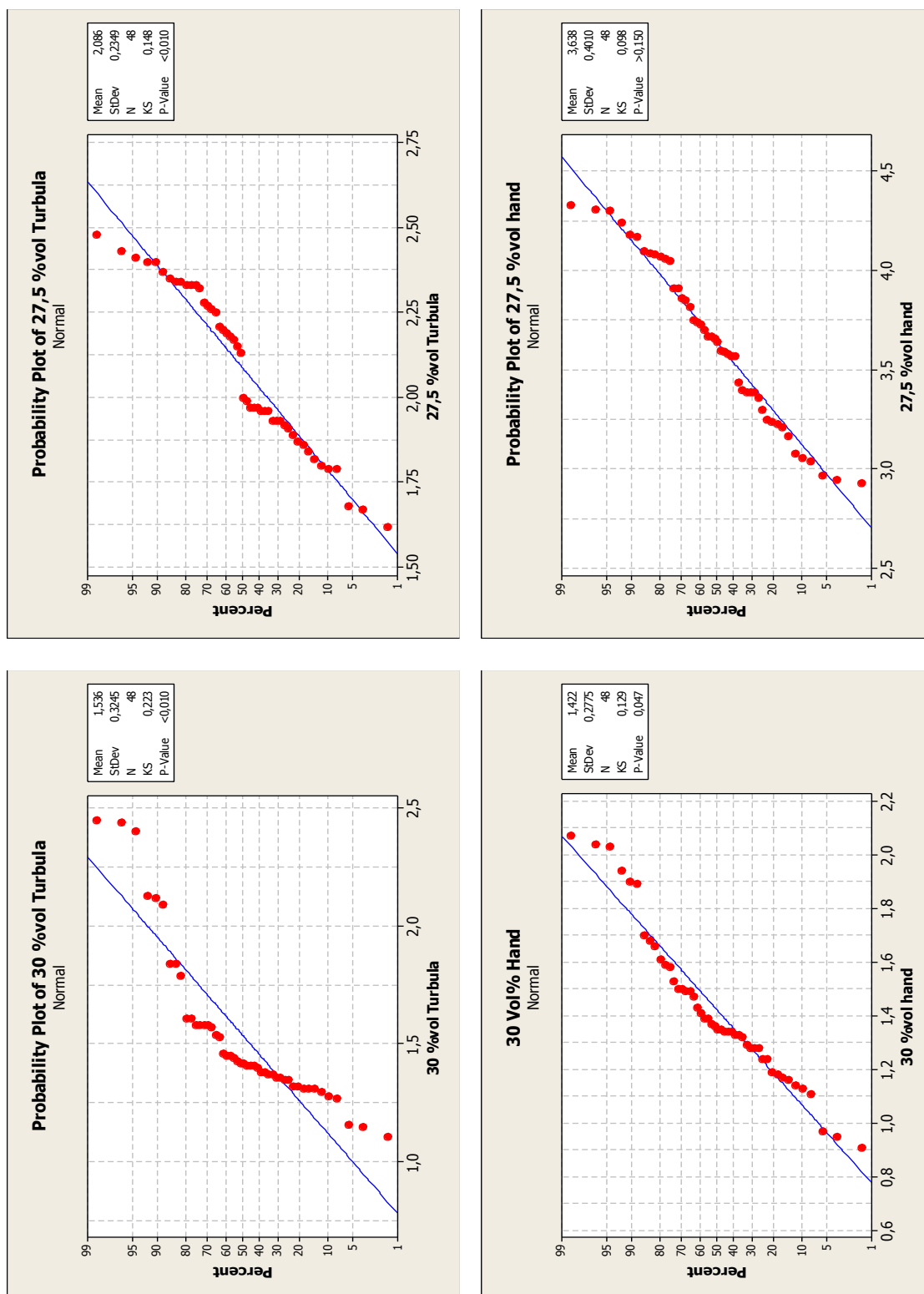
Bron onzekerheid	Waarde (µm)	Waarschijnlijkheid sverdeling	Deler	U (µm)	Bron
Kalibratie onzekerheid	0,06	Normaal	2	0,03	Kalibratiefiche Gids mobiele coördinatenmeettechniek
Resolutie	10	Rechthoek	√3	5,77	
Temperatuurvariatie (±5 °C)	0,225	Rechthoek	√3	0,13	
Positie nauwkeurigheid	10	Rechthoek	√3	5,77	
Spreiding 16 metingen	7	Normaal	√16	1,75	
Gecombineerde standaard onzekerheid				8	
Uitgebreide onzekerheid (R=95%)				16	

### 3 BIJLAGE C: STATISCHE CONTROLE OVER HET DEPONEERPROCES



Figuur 3-1 – I-MR kaarten voor de verschillende dispersies

## 4 BIJLAGE D: NORMALITEITSCONTROLE V/H DEPONEERPROCES



Figuur 4-1 – Kolmogorov – Smirnov normalisatietests van de verschillende dispersies

## 5 BIJLAGE E: CODE VOOR DE PRODUCTIE VAN DE BLOKJES

---

De gebruikte code wordt hieronder weergegeven. Alleen de eerste twee lagen zijn opgenomen, aangezien dit patroon steeds gekopieerd wordt.

```

; layer_height = 0.5
; perimeters = 1
; top_solid_layers = 0
; bottom_solid_layers = 0
; fill_density = 1
; perimeter_speed = 5
; infill_speed = 5
; travel_speed = 12
; scale = 1
; nozzle_diameter = 0.5
; filament_diameter = 15.2
; extrusion_multiplier = 1
; perimeters extrusion width = 0.50mm
; infill extrusion width = 0.50mm
; first layer extrusion width = 0.53mm

G28 ; home all axes
G90 ; use absolute coordinates
G21 ; set units to millimeters
M83 ; use relative distances for
extrusion
G1 F60.000 E-1.00000 ; retract
G1 Z0.500 F720.000 ; move to next layer
(0)
G1 X72.237 Y51.737 ; move to first
perimeter point
G1 F60.000 E1.00000 ; compensate
retraction
G1 X27.762 Y51.737 F90.000 E0.06368 ;
perimeter

G1 X27.762 Y48.263 E0.00498 ;
perimeter
G1 X72.237 Y48.263 E0.06368 ;
perimeter
G1 X72.237 Y51.660 E0.00486 ;
perimeter
G1 X72.237 Y51.737 E0.00011 ;
perimeter
G1 X71.952 Y51.218 F720.000 ; move to
first fill point
G1 X28.048 Y51.218 F144.000
E0.07367 ; fill
G1 X28.048 Y50.609 E0.00102 ; fill
G1 X71.952 Y50.609 E0.07367 ; fill
G1 X71.952 Y50.000 E0.00102 ; fill
G1 X28.048 Y50.000 E0.07367 ; fill
G1 X28.048 Y49.391 E0.00102 ; fill
G1 X71.952 Y49.391 E0.07367 ; fill
G1 X71.952 Y48.782 E0.00102 ; fill
G1 X28.048 Y48.782 E0.07367 ; fill
G1 F60.000 E-1.00000 ; retract
G1 Z1.000 F720.000 ; move to next layer
(1)
G1 X27.750 Y48.250 ; move to first
perimeter point
G1 F60.000 E1.00000 ; compensate
retraction
G1 X72.250 Y48.250 F300.000
E0.06131 ; perimeter
G1 X72.250 Y51.750 E0.00482 ;
perimeter
G1 X27.750 Y51.750 E0.06131 ;
perimeter
```

G1 X27.750 Y48.325 E0.00472 ;  
perimeter  
G1 X27.750 Y48.250 E0.00010 ;  
perimeter  
G1 X28.250 Y48.525 F720.000 ; move to  
first fill point  
G1 X28.250 Y51.475 F480.000  
E0.00406 ; fill  
G1 X28.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X28.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X29.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X29.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X29.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X29.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X30.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X30.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X30.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X30.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X31.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X31.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X31.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X31.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X32.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X32.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X32.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X32.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X33.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X33.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X33.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X33.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X34.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X34.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X34.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X34.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X35.250 Y48.525 E0.00069 ; fill

G1 X35.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X35.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X35.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X36.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X36.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X36.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X36.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X37.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X37.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X37.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X37.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X38.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X38.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X38.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X38.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X39.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X39.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X39.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X39.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X40.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X40.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X40.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X40.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X41.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X41.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X41.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X41.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X42.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X42.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X42.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X42.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X43.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X43.250 Y51.475 E0.00406 ; fill



G1 X43.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X43.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X44.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X44.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X44.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X44.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X45.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X45.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X45.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X45.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X46.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X46.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X46.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X46.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X47.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X47.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X47.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X47.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X48.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X48.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X48.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X48.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X49.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X49.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X49.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X49.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X50.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X50.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X50.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X50.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X51.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X51.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X51.750 Y51.475 E0.00069 ; fill

G1 X51.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X52.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X52.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X52.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X52.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X53.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X53.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X53.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X53.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X54.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X54.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X54.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X54.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X55.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X55.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X55.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X55.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X56.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X56.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X56.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X56.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X57.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X57.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X57.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X57.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X58.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X58.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X58.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X58.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X59.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X59.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X59.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X59.750 Y48.525 E0.00406 ; fill

G1 X60.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X60.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X60.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X60.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X61.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X61.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X61.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X61.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X62.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X62.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X62.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X62.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X63.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X63.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X63.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X63.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X64.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X64.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X64.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X64.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X65.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X65.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X65.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X65.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X66.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X66.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X66.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X66.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X67.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X67.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X67.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X67.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X68.250 Y48.525 E0.00069 ; fill

G1 X68.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X68.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X68.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X69.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X69.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X69.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X69.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X70.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X70.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X70.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X70.750 Y48.525 E0.00406 ; fill  
G1 X71.250 Y48.525 E0.00069 ; fill  
G1 X71.250 Y51.475 E0.00406 ; fill  
G1 X71.750 Y51.475 E0.00069 ; fill  
G1 X71.750 Y48.525 E0.00406 ; fill

; bed\_size = 100,100  
; bed\_temperature = 0  
; bottom\_solid\_layers = 0  
; bridge\_fan\_speed = 100  
; bridge\_flow\_ratio = 1  
; bridge\_speed = 5  
; brim\_width = 0  
; complete\_objects = 0  
; cooling =  
; default\_acceleration = 0  
; disable\_fan\_first\_layers = 1  
; duplicate = 1  
; duplicate\_distance = 6  
; duplicate\_grid = 1,1  
; end\_gcode = M104 S0 ; turn off  
temperature\nG28 X0 ; home X  
axis\nM84 ; disable motors  
; external\_perimeter\_speed = 5

```

; extra_perimeters =
; extruder_clearance_height = 20
; extruder_clearance_radius = 20
; extruder_offset = 0x0
; extrusion_axis = E
; extrusion_multiplier = 1
; extrusion_width = 100%
; fan_always_on = 0
; fan_below_layer_time = 60
; filament_diameter = 15.2
; fill_angle = 90
; fill_density = 1
; fill_pattern = rectilinear
; first_layer_bed_temperature = 0
; first_layer_extrusion_width = 0
; first_layer_height = 100%
; first_layer_speed = 30%
; first_layer_temperature = 0
; g0 = 0
; gap_fill_speed = 8
; gcode_arcs = 0
; gcode_comments = 1
; gcode_flavor = reprap
; infill_acceleration = 0
; infill_every_layers = 1
; infill_extruder = 1
; infill_extrusion_width = 0
; infill_speed = 8
; layer_gcode =
; layer_height = 0.5
; max_fan_speed = 100
; min_fan_speed = 35
; min_print_speed = 10

; min_skirt_length = 0
; notes =
; nozzle_diameter = 0.5
;
; only_retract_when_crossing_perimeters
=
; output_filename_format =
[input_filename_base].gcode
; perimeter_acceleration = 0
; perimeter_extruder = 1
; perimeter_extrusion_width = 100%
; perimeter_speed = 5
; perimeters = 1
; post_process =
; print_center = 50,50
; randomize_start =
; retract_before_travel = 2
; retract_length = 4
; retract_length_toolchange = 4
; retract_lift = 0
; retract_restart_extra = 0
; retract_restart_extra_toolchange = 2
; retract_speed = 1
; rotate = 0
; scale = 1
; skirt_distance = 6
; skirt_height = 0
; skirts = 0
; slowdown_below_layer_time = 15
; small_perimeter_speed = 5
; solid_fill_pattern = rectilinear
; solid_infill_below_area = 0
; solid_infill_every_layers = 1
; solid_infill_speed = 8

```

```
; start_gcode = G28 ; home all axes
; support_material = 0
; support_material_angle = 0
; support_material_extruder = 1
; support_material_extrusion_width = 0
; support_material_pattern = rectilinear
; support_material_spacing = 2.5
; support_material_speed = 8
; support_material_threshold = 0

; temperature = 0
; threads = 2
; toolchange_gcode =
; top_solid_infill_speed = 8
; top_solid_layers = 0
; travel_speed = 12
; use_relative_e_distances = 1
; vibration_limit = 0
; z_offset = 0
```

## 6 BIJLAGE F: ONTWERP ALTERNatieve DEPONEERENHEID

---

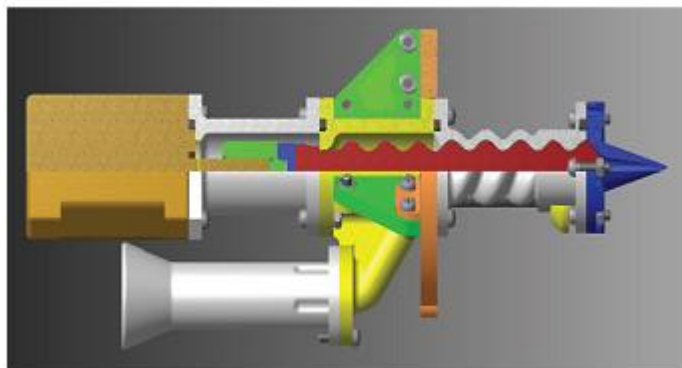
### 6.1 Inleiding

Syringe extrusion kan dienen als methode voor het leveren van een proof of concept. Voor veeleisendere systemen voldoet dit princip echter niet. Daarom wordt een alternatieve deponeereenheid ontworpen.

Er wordt een ontwerp gekozen waarmee het aangetoond is om met een zekere nauwkeurigheid viskeuze stoffen te verpompen. Dit ontwerp wordt dan aangepast aan de eigen noden.

### 6.2 Ontwerp van Beerthuizen (2012)

Als uitgangspunt wordt het ontwerp van de Moineau pomp van Beerthuizen gebruikt. (Beerthuizen, 2012) De mogelijkheid tot het printen van viskeuze stoffen (chocolade) is met dit ontwerp aangetoond. Er worden enkele aanpassingen doorgevoerd. Het oorspronkelijke ontwerp is te zien in Figuur 6-1.



Figuur 6-1 – Oorspronkelijk ontwerp van de printkop (Beerthuizen, 2012)

### 6.3 Voordelen van dit pomptype

Het ontwerp van Beerthuizen werkt op basis van het 'progressing cavity' principe. Aan dit principe zijn enkele voordelen verbonden: (Prestige Pumps, s.d.) (Volk, 2005)

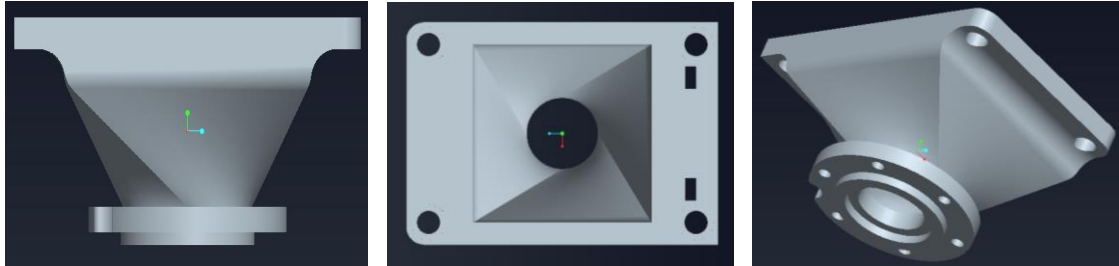
- Leveren van een constant debiet
- Mogelijkheid om zeer viskeuze stoffen te verpompen
- Geschikt voor afschuiwingsgevoelige stoffen

### 6.4 Aanpassingen aan het ontwerp van Beerthuizen

#### 6.4.1 Vulsysteem

Het vulsysteem van het oorspronkelijke ontwerp is te smal om hoog viskeuze dispersies te verwerken. De kans is zeer groot dat er materiaalophopingen zullen ontstaan ter hoogte van de bocht in het toevoerkanaal. Ook is het maar mogelijk om materiaal bij te voegen door een zeer kleine opening, wat ergonomisch niet interessant is. Mijn ontwerp bestaat uit een trechter die rechtstreeks op de stator van de Moineau pomp geplaatst

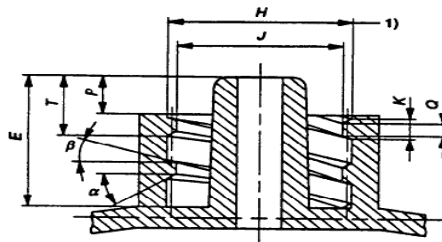
wordt. Deze trechter heeft een kleine verdraaiing, zodat het materiaal al een snelheidscomponent meekrijgt in de draairichting van de rotor. Dit moet de toevoer van materiaal vereenvoudigen en de kans op ophopingen verkleinen. Het ontwerp is te zien in Figuur 6-2. Voor de technische tekeningen wordt naar de meegeleverde CD-rom verwezen.



Figuur 6-2 - Trechterontwerp

#### 6.4.2 Nozzle

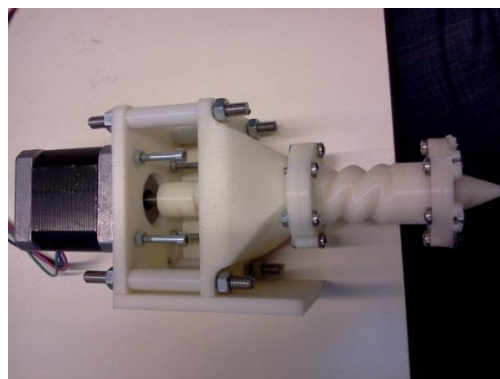
Om tests met verschillende nozzle diameters mogelijk te maken, werd het nozzle-ontwerp van Beerthuizen aangepast. In plaats van met een vaste opening in de printkop te werken, werd deze voorzien van een Luer-Lock systeem. Dit is een aansluitingssysteem dat eveneens in medische toepassingen gebruikt wordt. (Swedish Standard Instituton, 1997) Een doorsnede van een dergelijk Luer-lock systeem is te zien in Figuur 6-3.



Figuur 6-3 - Luer Lock (Swedish Standard Instituton, 1997)

#### 6.4.3 Constructie

De motor wordt bevestigd op een plaat die op haar beurt door middel van een aantal afstandsbussen op de trechter geplaatst wordt. Dit geheel wordt samengehouden door vier draadstangen. Alle componenten worden ook samengebouwd met een boutverbinding. Een foto van het prototype is te zien in Figuur 6-4



Figuur 6-4 - Samengebouwde printkop