



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Development and optimization of a Low Temperature Co-fired Ceramic suspension for Mask-Image-Projection-based Stereolithography

Joana Gonçalves Fernandes

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

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

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



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Development and optimization of a Low Temperature
Co-fired Ceramic suspension for
Mask-Image-Projection-based Stereolithography

PhD Dissertation

Joana Gonçalves Fernandes

Development and optimization of a Low Temperature Co-fired Ceramic suspension for Mask-Image-Projection-based Stereolithography

By

Joana Gonçalves Fernandes



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Department of Electronics and Biomedical Engineering

UNIVERSITY OF BARCELONA

A dissertation submitted to the University of Barcelona in accordance with the requirements of the degree of DOCTOR OF PHILOSOPHY in Nanoscience. Faculty of Physics.

Director: Dr. M. Elena Xuriguera Martín

Tutor: Dr. Albert Cirera Hernández

May 2019

RESUMEN

La Fabricación Aditiva (FA) se define formalmente como "un proceso de unión de materiales para hacer objetos a partir de datos de modelos 3D, generalmente capa por capa, en oposición a metodologías de fabricación sustractivas" (ISO / ASTM 17296).

Todas las tecnologías de FA se basan en los mismos principios básicos, en primer lugar, se define el modelo tridimensional (3D), lo cual se convierte en formato STL donde el objeto se define mediante triángulos. Este archivo se secciona en distintas capas, o sea, en un conjunto de imágenes bidimensional (2D). Cada capa es utilizada para la fabricación del objeto 3D, capa por capa.

Los procesos de FA se han clasificado en siete categorías diferentes, considerando dos factores: por un lado, la técnica utilizada para la deposición de cada capa y, por otro lado, el método utilizado para unir las capas depositadas. La tecnología utilizada en este trabajo se denomina *Mask-Image-Projection-based Stereolithography* (MIP-SLA), que es clasificado dentro del proceso de *vat-photopolymerization*.

La tecnología de estereolitografía (SLA) fue patentada en 1986 por Charles W. Hull, el cofundador de 3D Systems. El principio básico de estos procesos es la fotopolimerización de una resina líquida (polímero fotocurable) mediante la irradiación de una fuente de luz, un laser en este caso, con una cierta longitud de onda, que suministra la energía necesaria para inducir una reacción de polimerización. Esta reacción de curado convierte la resina líquida en una capa sólida, dando como resultado un polímero altamente reticulado. La tecnología de MIP-SLA se basa en el mismo principio, no obstante, la fuente de luz usada es un

proyector de luz visible. En este caso, el proceso de impresión se realiza mediante la proyección completa de la capa en contraste con la tecnología de SLA, donde el proceso de impresión se realiza punto por punto a lo largo de la capa.

El objetivo principal de la tesis doctoral es el desarrollo y optimización de una suspensión cerámica fotocurable para la fabricación aditiva mediante la tecnología MIP-SLA para la obtención de piezas cerámicas. De esta manera, durante el proceso de impresión, el fotopolímero reacciona con la luz proyectada atrapando las partículas cerámicas en su matriz, lo cual posibilita la impresión de piezas cerámicas en verde (matriz polimérica y partículas cerámicas). Después del proceso de impresión es necesario eliminar la parte orgánica y realizar la sinterización de la pieza para la obtención de la pieza cerámica final.

Para el desarrollo de la suspensión cerámica se ha tenido en cuenta su comportamiento reológico y sus propiedades de fotopolimerización adecuadas a la tecnología de impresión. Una vez optimizada la suspensión cerámica, se han realizado pruebas de impresión y se ha optimizado el ciclo térmico de quemado del polímero (*debinding*) y del proceso de sinterizado para la densificación de la pieza cerámica final.

El material cerámico seleccionado para la formulación de la suspensión fotocurables ha sido un cerámico de baja temperatura de co-sinterización (Low Temperature Co-fired Ceramics, LTCC). El polvo de LTCC es constituido por una base vítrea que hace que su temperatura de sinterización sea más baja (870 °C), comparativamente con las cerámicas tradicionales como es el caso de la alúmina (1450 °C), lo cual permite su co-sinterización con metales como la plata. De esta manera, la suspensión de LTCC desarrollada podrá ser aplicada para la fabricación de componentes electrónicos.

La formulación de la suspensión cerámica fotocurable se llevó a cabo mediante la dispersión de las partículas de LTCC en una matriz polimérica sensible a la radiación visible. La optimización de la suspensión se resume a la dispersión de las partículas de LTCC en una resina acrílica (spot-iv) que contiene también el fotoiniciador (óxido de fosfina), elemento responsable por el inicio del proceso de fotopolimerización. Por un lado, se ha optimizado la suspensión para la máxima carga en sólido y así minimizar los defectos durante el proceso de sinterizado, y por otro la obtención de la mínima viscosidad posible para facilitar el

proceso de impresión. Se han optimizado los porcentajes de aditivos orgánicos (dispersantes y antiespumantes) y tiempos de dispersión para conseguir una mejor homogeneidad y estabilidad de la suspensión, así como disminuir la viscosidad del sistema.

Con respecto al comportamiento fotocurable, se han estudiado los dos principales parámetros que describen las suspensiones fotocurables: parámetro de atenuación y la dosis de energía crítica. La polimerización o curado solo ocurre cuando la dosis de energía aplicada es superior a la dosis de energía crítica de la suspensión. En cuanto al parámetro de atenuación (en profundidad), este depende de los coeficientes de absorción de los aditivos añadidos a la formulación, así como del grado de dispersión de las partículas cerámicas. Para evaluar la funcionalidad de las suspensiones se llevaron a cabo pruebas de curado. Este estudio es fundamental para la comprensión del comportamiento de fotopolimerización en función de la dosis de energía aplicada, lo cual permite definir la dosis necesaria para curar un determinado espesor. Este estudio se ha realizado para suspensiones con distintos porcentajes de LTCC así como para la resina fotocurable sin carga cerámica.

La influencia de la carga sólida se analizó en términos de fotocurado y comportamiento reológico. La dosis de energía necesaria para iniciar el proceso de fotopolimerización (la dosis de energía crítica) disminuye para concentraciones más grandes de polvo cerámico, que corresponde a una superficie más grande ocupada por partículas. Por otro lado, el parámetro de sensibilidad disminuye como resultado de la adición de partículas cerámicas. Esto significa que la profundidad máxima de curado disminuye para mayores cargas cerámicas, debido a la dispersión de la luz por las partículas cerámicas. Por lo tanto, cuanto mayor sea la carga sólida, menor será la sensibilidad de la suspensión LTCC. En términos de propiedades reológicas, se han optimizados el tiempo de dispersión y el porcentaje de dispersante, lo cual nos ha permitido una carga máxima de sólidos del 67.% en peso, garantizando una correcta impresión mediante la tecnología de MIP-SLA. Para valores superiores de carga en sólidos, la viscosidad del sistema aumenta abruptamente, imposibilitando su utilización en el proceso de impresión.

La suspensión de LTCC optimizada tiene una viscosidad de $3.6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a 2 s^{-1} , lo que significa una viscosidad 90 veces más alta que la resina sin partículas cerámicas. Por otro lado, la sensibilidad disminuye un 95 % con la adición de las partículas cerámicas: la sensibilidad es

de 850 μm para la resina y de 41 μm para la suspensión optimizada de LTCC. Con respecto a la dosis de energía crítica, los valores obtenidos fueron 48 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ para la resina y 15 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ para la suspensión de LTCC, lo que significa una reducción del 69% de la energía necesaria para iniciar el proceso de polimerización.

Las características de impresión de la suspensión fotocurable de LTCC optimizada se estudiaron en relación con la influencia del grosor de la capa, el área de impresión y la resolución en el plano XY y en la dirección Z.

En el proceso de impresión a diferentes espesores de capa, manteniendo la dosis de energía, las piezas obtenidas no presentan delaminación entre capas. Además, se obtuvo una excelente precisión en la dirección z para el espesor de capa de 25, 50 y 75 μm .

Durante el proceso de polimerización existe una contracción por el propio mecanismo de reacción, lo cual se traduce en la contracción de las piezas impresas. No obstante, se observó que las contracciones de las piezas tienen distintos valores según la dirección, siendo que la contracción en el eje X de $1.8 \pm 0.8 \%$ y la contracción observada para el eje Y de $2.9 \pm 0.7 \%$.

Otro efecto inherente al proceso de polimerización es el exceso de curado en el plano XY, lo cual esta relaciona con la resolución de las piezas. Se ha detectado que este efecto no se produce de manera uniforme a lo largo del área de impresión, presentando valores diferentes en ambos ejes (X y Y). Se demostró que el eje X presenta menos exceso de curado que en el eje Y. En el eje X, la variación del exceso de curado es de 90 μm a lo largo del área de impresión, sin embargo, el exceso de curado en el eje Y es de 166 μm . Del mismo modo, los valores son más altos en el eje Y que en el eje X, con valores que oscilan entre 50-215 μm y 60-150 μm , respectivamente. Esto se debe a la no uniformidad de la distribución de energía a lo largo del pixel, que presenta mayor dosis energética en el eje Y que en el eje X. Otra explicación podría ser la distorsión de las dimensiones del pixel, es decir, que el eje Y tenga dimensiones inferiores a las de x-axis.

El proceso de *debinding* se realizó y analizó se en dos atmósferas diferentes: oxidativa y no oxidativa. Con respecto al proceso de *debinding*, la presencia de oxígeno afecta negativamente al proceso, debido a la polimerización del monómero residual que produce

grietas en la pieza. Este efecto de la polimerización de monómero residual se ha estudiado en detalle para entender y optimizar la degradación de la fase polimérica presente en las piezas en verde durante el *debinding*. De este estudio se concluye que el proceso de *debinding* se tiene que realizar a velocidades bajas y en atmosferas no oxidativas, lo cual minimiza el pico exotérmico de polimerización del monómero residual y disminuye la energía liberada durante este proceso. De esta manera, ha sido posible la obtención de piezas sin grietas.

En conclusión, la velocidad máxima de *debinding* se obtuvo a $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en una atmósfera no oxidativa, para una cierta geometría y condiciones de impresión. Una vez optimizado el proceso de *debinding*, el proceso de sinterización se puede realizar a $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, garantizando la obtención de piezas cerámicas finales sin grietas.

Se ha logrado una formulación adecuada a la tecnología, la cual ha permitido la impresión de piezas en verde y posterior sinterizado de las piezas con geometrías complejas. Se demuestra también la posibilidad de impresión de piezas cerámicas con circuitos impresos de plata, lo cual abre camino para el desarrollo de la impresión híbrida de multimateriales.

DEDICATION AND ACKNOWLEDGEMENTS

En un primer lugar, quiero dar mi más sincero agradecimiento a mi directora, Dr. Elena Xuriguera, a mi tutor Dr. Albert Cirera y a mi tutor en FAE, Dr. Francisco Ramos, por haberme ofrecido la oportunidad y haberme guiado en esta etapa de maduración profesional y personal. He aprendido muchísimo de ellos y estoy segura de que seguiré haciéndolo.

También agradezco esta tesis al programa de becas Doctorats Industrials 2014 de l'Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca (AGAUR) de la Generalitat de Catalunya que ha financiado recursos y movilidad, así como a la empresa Francisco Albero S.A.U. (FAE). Agradezco a toda la dirección de la empresa por haber contado conmigo durante estos años y seguir haciéndolo y, por supuesto, por su apuesta por la Investigación, Desarrollo e Innovación dentro del mundo industrial.

No quiero dejar de agradecer a todos los amigos y compañeros del grupo DIOPMA y MIND por toda la ayuda y colaboración prestada durante estos años.

Quero agradecer especialmente à minha família pelo apoio incondicional ao longo de toda esta etapa.

TABLE OF CONTENTS

Glossary	xiii
CHAPTER I - INTRODUCTION	1
1.1. Additive manufacturing	2
1.3. Additive manufacturing of ceramic materials	9
1.3.1. Direct Energy Deposition	11
1.3.2. Powder Bed Fusion	12
1.3.3. Sheet Lamination	15
1.3.4. Binder Jetting	16
1.3.5. Material Jetting	19
1.3.6. Material Extrusion	21
1.3.7. Vat photopolymerization	25
1.3.7.1. Mask-Image-Projection-based Stereolithography	27
1.3.7.2. Ceramic applications	30
1.4. Comparison of AM technologies of ceramic materials	34
1.5. MIP-SLA ceramic process	40
1.5.1. Traditional and AM processes	42
1.5.2. Benchmarking of AM ceramic machines and materials	43
1.6. Low temperature co-fired ceramics and AMT hybridization	45
References	48
CHAPTER II – MOTIVATION AND OBJECTIVES	55

CHAPTER III – FORMULATION OF PHOTOCURABLE LTCC SUSPENSIONS _____	59
3.1. Introduction _____	60
3.1.1. Ceramic suspensions _____	60
3.1.2. Rheology _____	64
3.1.3. Photocuring behavior _____	66
3.2. Experimental procedure _____	71
3.2.1. Materials _____	71
3.2.2. Photocuring measurements _____	73
3.3. Resin characterization _____	75
3.3.1. Rheological properties _____	75
3.3.2. Photocuring behavior _____	76
3.4. LTCC photocuring suspension _____	78
3.4.1. Solid load _____	78
3.4.2. Dispersant optimization _____	84
3.4.3. Dispersing time _____	87
3.5. Large scale production _____	90
3.5.1. Influence of t dispersing time on viscosity _____	91
3.5.2. Influence of particle size on photocuring behavior _____	98
3.5.3. Stabilization of the LTCC suspension _____	102
Conclusions _____	108
References _____	110
CHAPTER IV – ANALYSIS OF MIP-SLA PRINTING PROCESS _____	113
4.1. Introduction _____	114
4.2. Printing features _____	125
4.2.1. Influence of layer thickness and cure depth _____	125
4.2.2. Analysis of printing area _____	132
4.2.3. Analysis of printing resolution _____	144
4.3. Printing defects _____	155
4.3.1. Viscosity and recoating system _____	155

4.3.2.	Air bubbles in the LTCC suspension _____	157
4.3.3.	Sedimentation _____	158
4.3.4.	Particles size and agglomerates _____	161
4.3.5.	Out of plane defect and surface tension _____	162
4.3.6.	Adhesion between layers _____	165
4.4.	Comparison of vat-photopolymerization printers _____	166
	Conclusions _____	169
	References _____	171
CHAPTER V – ANALYSIS AND OPTIMIZATION OF DEBINDING AND SINTERING PROCESSES _____		175
5.1	Introduction _____	176
5.5.1.	Thermal debinding _____	176
5.5.2.	Liquid-phase sintering _____	181
5.2	Thermal analysis of LTCC suspensions _____	183
5.3	Dilatometry of LTCC green bodies _____	198
5.4	Debinding process _____	205
5.4.1.	Debinding in oxidative atmosphere _____	205
5.4.2.	Debinding in non-oxidative atmosphere _____	213
5.5	Technology demonstrators _____	229
5.5.1.	LTCC pieces _____	229
5.5.2.	Multi-material printing: a proof of concept _____	232
	Conclusions _____	236
	References _____	238
CHAPTER VI – CONCLUSIONS AND HORIZONS _____		241

GLOSSARY

AM	Additive Manufacturing
AMT	Additive manufacturing technology
3D	Three-dimensional
2D	Two-dimensional
CAD	Computer-Aided Design
SLA	Stereolithography
DLP	Digital Light Processing
MIP-SLA	Mask Image Projection-based Stereolithography
LCM	Lithography-based Ceramic Manufacturing
IJP	Inkjet Printing
AJP	Aerosol Jet Printing
FDM	Fused Deposition Modeling
DIW	Direct Ink Writing
SLS	Selective Laser Sintering
SLM	Selective Laser Melting
LOM	Laminated Object manufacturing
LTCC	Low Temperature Co-fired Ceramics
DMD	Digital Micromirror Device
E	Young's modulus
$\dot{\gamma}$	Shear rate
η	Viscosity
τ_0	Yield stress
G_d	Cure depth
E_0	Energy dose
D_p	Sensitivity
E_c	Critical energy dose
h	Layer thickness
n	Number of layers
W_{ex}	Excess width
$W_{illumination}$	Projected width

