

TREBALL FI DE GRAU

Grau en Enginyeria de Materials

REOLOGIA DE PASTES CERÀMIQUES PER IMPRESSIÓ 3D



Memòria i Annexos

Autor: Clara Navarro Bultó
Director: Joan Josep Roa Rovira
Convocatòria: Maig 2017

Resum

El disseny i construcció de components per aplicacions tècniques exigents acostuma a precisar de materials dotats d'una combinació de propietats excepcionals. El metall dur, format per carbur de tungstè i cobalt, n'és un exemple per la seva resistència al desgast, elevada duresa, tenacitat a fractura i resistència mecànica. Per contra, durant el procés de conformat mitjançant la ruta pulvimetal·lúrgica, el cobalt en pols pot afectar l'hemoglobina B12 i produir problemes respiratoris. Per això, durant els darrers anys, s'han invertit molts esforços per tal de trobar un substitut que treballi tant bé amb el carbur de tungstè com ho fa el cobalt.

Per a trobar aquest substitut, en primer lloc s'ha de trobar un mètode per a produir sistemes compostos (ceràmic/metall) amb propietats microestructurals i mecàniques tant bones com les que presenta el metall dur.

Per aquest motiu, el primer per a poder aconseguir nous materials compostos lliures de cobalt, és la generació de matrius tridimensionals (*scaffolds*) de carbur de tungstè mitjançant tècniques de prototipat ràpid per a posteriorment poder infiltrar-li nous lligants metàl·lics que ofereixin unes propietats similars.

En aquest treball de fi de grau, en primer lloc s'ha de conèixer els principals paràmetres geomètrics del material de partida, processos de generació de l'hidrogel i l'hidrogel carregat amb partícules ceràmiques, estudi reològic d'aquests, degradabilitat i força d'impressió. El coneixement d'aquestes variables ens permetrà valorar la importància de cada una d'elles en el procés d'impressió de matrius (*scaffolds*) de carbur de tungstè.

Resumen

El diseño y la construcción de componentes para aplicaciones exigentes suele precisar materiales dotados de una combinación de propiedades excepcionales. El metal duro, formado por carburo de wolframio y cobalto, es un ejemplo de ello por su resistencia al desgaste, elevada dureza, tenacidad a fractura y resistencia mecánica. Por el contrario, durante el proceso de conformado mediante la ruta pulvimetalúrgica, el cobalto en polvo puede afectar la hemoglobina B12 y producir problemas respiratorios. Debido a esto, durante los últimos años, se han invertido muchos esfuerzos para encontrar un sustituto que trabaje tan bien con el carburo de wolframio como lo hace el cobalto.

Para encontrar este sustituto, en primer lugar, se debe encontrar un método para producir sistemas compuestos (cerámico/metal) con propiedades microestructurales y mecánicas tan buenas como las que presenta el metal duro.

Por este motivo, lo primero para diseñar nuevos materiales compuestos libres de cobalto, es la generación de matrices tridimensionales (*scaffolds*) de carburo de wolframio mediante técnicas de prototipado rápido para posteriormente poder infiltrarle nuevos ligantes metálicos que ofrezcan unas propiedades similares.

En este trabajo de fin de grado, en primer lugar, se debe conocer los principales parámetros geométricos del material de partida, procesos de generación del hidrogel y del hidrogel cargado con partículas cerámicas, estudio reológico de estos, degradabilidad y fuerza de impresión. El conocimiento de estas variables nos permitirá valorar la importancia de cada una de ellas en el proceso de impresión de matrices (*scaffolds*) de carburo de tungsteno.

Abstract

The design and construction of components for demanding technical applications often requires materials endowed with an exceptional combination of properties. Hard metal, consisting of tungsten carbide and cobalt, is an example for its wear resistance, high hardness, fracture toughness and mechanical strength. In contrast, during the forming process by pulvimetalurgic route, cobalt powder may affect haemoglobin B12 and produces respiratory problems. So in recent years, they have invested a lot of efforts to find a substitute that works with tungsten carbide as well as cobalt does.

To find this replacement, you must first find a way to produce composite systems (metal/ceramic) with microstructural and mechanical properties as good as those presented by hard metal.

For this reason, the first step to achieve new composite materials cobalt-free, is the generation of tungsten carbide three-dimensional scaffolds using rapid prototyping techniques to then be able to fill with new metallic binders which offers similar properties.

In this final Bachelor's project, the first thing to do is to know the main geometric parameters of the starting raw material, the generation of the hydrogel and hydrogel loaded with ceramic particles, their rheological study, degradability and printing force. The knowledge of this variables will allow us to value the importance of each one in the process of printing tungsten carbide scaffolds.

Agraïments

Primer de tot vull agrair al director del meu treball, Joan Josep, l'oportunitat de realitzar aquest projecte, així com tot el suport i tota l'ajuda que m'ha ofert en el desenvolupament del mateix.

També vull agrair l'ajuda de tots els tècnics de laboratori i professors que s'han vist implicats en part amb el projecte.

I finalment, agrair la companyia a tots els companys de laboratori amb els que he compartit molts moments durant la realització del treball.

Índex

RESUM	II
RESUMEN	III
ABSTRACT	IV
AGRAÏMENTS	VI
1. PREFACI	1
1.2. Origen del treball i motivació	1
1.3. Requeriments previs	2
2. INTRODUCCIÓ	3
2.1. Hidrogel	3
2.1.1. Pluronic F127	4
2.1.2. Pasta ceràmica	6
2.2. Carbur de tungstè	7
2.2.1. Propietats	8
2.2.2. Aplicacions	9
2.3. Tecnologies de prototipat ràpid	10
2.3.1. Estereolitografia	11
2.3.2. Fotopolimerització per llum UV	12
2.3.3. Deposició de fil fos	13
2.3.4. Sinterització làser selectiva	14
2.3.5. Fabricació per tall i laminat	16
2.4. Objectius del treball	17
3. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL	18
3.1. Caracterització del material de partida	18
3.1.1. Mida de la partícula	18
3.1.2. Densitat	23
3.1.3. Superfície específica	25
3.2. Formació de l'hidrogel	27
3.3. Formació de l'hidrogel carregat amb material ceràmic	29
3.4. Caracterització de l'hidrogel i l'hidrogel carregat	30

3.4.1.	Reologia: Viscositat	30
3.4.2.	Degradabilitat.....	36
3.4.3.	Força d'impressió.....	37
3.5.	Procés d'impressió.....	39
3.5.1.	Desenvolupament de l'arxiu en 3D	39
3.5.2.	Preparació de la xeringa.....	43
3.5.3.	Impressió.....	44
3.6.	Procés d'assecat.....	45
3.7.	Sinterització	46
3.7.1.	Forn tubular	46
3.7.2.	Forn industrial, SinterHip.....	47
3.8.	Difracció de raig X.....	48
4.	RESULTATS I DISCUSSIÓ	50
4.1.	Caracterització del material de partida.....	50
4.1.1.	Mida de la partícula	50
4.1.2.	Densitat	52
4.1.3.	Superfície específica.....	53
4.2.	Estudi reològic de l'hidrogel i l'hidrogel carregat	53
4.2.1.	Viscositat	53
4.3.	Estudi de la degradabilitat	58
4.4.	Força d'impressió.....	62
4.5.	Problemàtica en l'obtenció de la mostra final	63
4.5.1.	Problemàtica en la impressió.....	63
4.5.2.	Problemàtica en l'assecat	64
4.5.3.	Problemàtica en la sinterització.....	66
5.	ANÀLISI DE L'IMPACTE AMBIENTAL	69
	CONCLUSIONS	70
	PRESSUPOST I/O ANÀLISI ECONÒMICA	71
	ANNEX 1: FITXA TÈCNICA DEL PLURONIC F-127	73
	ANNEX 2: CÀLCULS EMPRATS PER A DETERMINAR LA DENSITAT	74
	ANNEX 3: INFORME DE LA TÈCNICA BET	76

1. Prefaci

El grup d'investigació on s'ha realitzat el treball final de grau (Centre d'Integritat Estructural i Fiabilitat dels Materials del Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de l'Escola d'Enginyeria de Barcelona Est), té una àmplia experiència en la impressió 3D de materials ceràmics base zircònia durant el darrer any acadèmic. En el transcurs d'aquests treballs s'han analitzat tant el procés d'impressió com les propietats microestructurals i mecàniques de les mostres impreses. A continuació, s'enumeren el títol, l'any acadèmic i l'alumne que ha realitzat cada un dels treballs:

- *Impressió 3D de materials ceràmics base zircònia per aplicacions dentals.* Autor: Daniel López Moreno. Any acadèmic: 2016.
- *Disseny de materials compostos ceràmics mitjançant impressió 3D.* Autors: Javier Lopez Larazo y Josep Oriol Ribas Sánchez. Any acadèmic: 2016.
- *3D printing of advanced ceramic materials.* Autor: Lara de Luis Chueca. Any acadèmic: 2016.
- *Effect of porosity on the mechanical properties of zirconia based ceramics obtained via 3D-printing.* Autor: Ferran Crespo Petit. Any acadèmic: 2016.
- *Caracterització microestructural i mecànica de multicapes base zircònia per impressió 3D.* Autor: Alberto Moreno Fina. Any acadèmic: 2016.

1.2. Origen del treball i motivació

El metall dur és un material constituït per partícules ceràmiques (principalment carbur de tungstè) heterogèniament distribuïdes en un aglutinant metàl·lic, com per exemple el cobalt.

Un dels problemes que ens trobem amb aquest material és que l'Agència Internacional per la Investigació del Càncer (*International Agency for Research on Cancer*, IARC) ha determinat que l'exposició a alts nivells de cobalt i als compostos de cobalt pot produir problemes respiratoris així com problemes cancerígens per als éssers humans.

Aquest treball neix de la necessitat de buscar alternatives al cobalt, amb la dificultat afegida que de moment no s'ha trobat cap lligant metàl·lic amb una mullabilitat (partícula/lligant metàl·lic) tant bona com el carbur de tungstè/cobalt.

Així doncs, no només es busca una alternativa a aquest material cancerigen si no que a més a més s'ha de buscar una alternativa de fabricació per tal de dissenyar nous materials compostos amb geometries complexes.

1.3. Requeriments previs

Per a la realització d'aquest treball es necessiten uns coneixements bàsics, tals com:

- (i) Nocions bàsiques de polímers i materials ceràmics; per tal de conèixer el comportament, microestructura i propietats de les principals matèries primes, Pluronic i carbur de tungstè, respectivament,
- (ii) metodologia per la caracterització del material de partida (mida de partícula, superfície específica, densitat, etc.),
- (iii) coneixement bàsic del comportament reològic d'hidrogels, i
- (iv) tècniques de prototipat ràpid.

2. Introducció

En aquest capítol introductori, es presentaran detalladament els coneixements bàsics per a entendre aquest projecte, principalment “*l’estudi reològic de pastes ceràmiques*”. Durant el transcurs d’aquest treball final de grau, s’explicarà el protocol bàsic per avaluar la millor geometria de les partícules a emprar per tal que el material de partida presenti les millors propietats possibles (mida de partícula, densitat, superfície específica, etc.) per imprimir pastes ceràmiques. Posteriorment, es descriurà breument les diferents tecnologies que es poden aplicar per al prototipat ràpid (*Rapid Prototyping*).

Per tant, aquesta secció, es divideix en tres apartats principals on s’explicarà:

- 1) Què és un hidrogel? Quina és la seva composició química? Què són les pastes ceràmiques?
- 2) Propietats, característiques bàsiques, aplicacions, etc. del material ceràmic emprat per a carregar l’hidrogel polimèric.
- 3) Per últim, descripció de les principals tecnologies de prototipat ràpid que existeixen en l’actualitat.

2.1. Hidrogel

Els hidrogels són el material resultant de la combinació de material polimèric i aigua en gran quantitat com a conseqüència de la seva arquitectura tridimensional formada per estructures polimèriques entrelaçades. Aquest alt contingut en aigua (fins a un 90% [1]), els fa molt similars als teixits naturals. Tenen una alta permeabilitat, porositat, flexibilitat per a la fabricació i possibilitat per variar la seva composició i obtenir així les propietats físiques necessàries en funció de l’aplicació desitjada. Els hidrogels poden servir de matrius (*scaffolds*) que poden actuar entre d’altres com a membrana porosa, és per això que aquest polímer és àmpliament emprat en el camp de la impressió 3D [2].

Els hidrogels es poden classificar de varies maneres, com per exemple:

- (i) En **funció de l’origen del gelificant** que forma la xarxa tridimensional es classifiquen com a naturals, sintètics o híbrids (compostos per una mescla natural i sintètica).
- (ii) En **funció de la naturalesa química** del entrelaçament de la xarxa es poden classificar en hidrogels químics, reticulats a través d’enllaços covalents i hidrogels físics formats per interaccions de caràcter físic [2].

Al llarg del projecte final de grau, s'ha utilitzat un hidrogel sintètic i físic, el qual presenta les següents característiques: constituït per estructures tridimensionals generades mitjançant interaccions no covalents, com per exemple, interaccions electrostàtiques, hidròfobes o per ponts d'hidrogen, sent aquesta estructura tridimensional capaç de retenir aigua.

Els hidrogels físics tenen gran importància en l'àmbit de la biomedicina. Sobretot aquells que, en aigua, experimenten una transició de fase reversible deguda a un estímul extern com per exemple; canvi de temperatura, pH, de camp elèctric o de concentració iònica. Si ens centrem en els hidrogels físics termosensibles, aquests depenen de la temperatura i es poden classificar en:

- **Hidrogels termosensibles positius:** per sobre d'una determinada temperatura es troben en estat líquid; i el procés de gelidificació es produeix en el procés de refredament, quan la temperatura de la mescla arriba a la "*Upper Critical Solution Temperature, UCST*".
- **Hidrogels termosensibles negatius:** per sota d'una determinada temperatura es troben en estat sòlid i la seva gelidificació es produeix en el procés d'escalfament, quan la temperatura de la mescla arriba a la "*Lower Critical Solution Temperature, LCST*". Aquest fenomen és àmpliament conegut com un procés de Gelificació Tèrmica Inversa "*Reverse Thermal Gelation, RTG*". Un exemple típic d'hidrogel termosensible negatiu és el Pluronic F127 (material polimèric emprat en aquest treball final de grau, veure *secció 2.1.1*).

2.1.1. Pluronic F127

Per a la realització d'aquest treball s'ha utilitzat un copolímer genèric termosensible constituït per oxigen i hidrogen, el Pluronic F127 (veure **Figura 2.2** i **Annex 1**, on es pot trobar més informació sobre la fitxa tècnica d'aquest polímer). Aquest copolímer està constituït per dues unitats de polietilenglicol (PEG) separades per una unitat central de polipropilenglicol (PPG). Al mercat existeix una gran varietat d'aquest copolímer genèric, tal i com es mostra en la **Figura 2.1**.

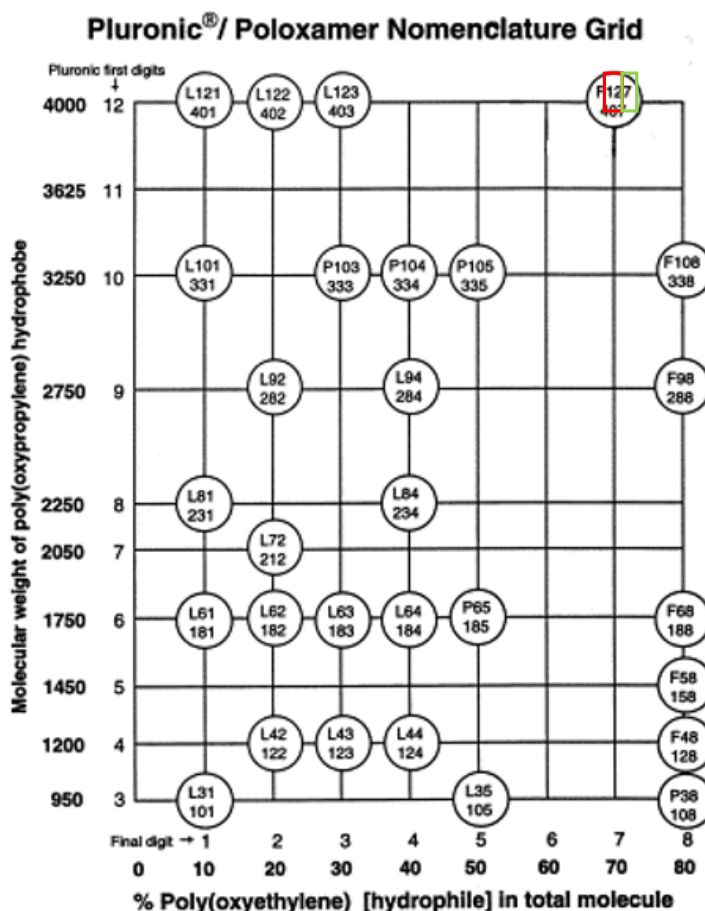


Figura 2.1. Resum dels diferents copolímers genèrics de Pluronic que existeixen en el mercat [2].

D'entre totes les varietats de Pluronic que existeix (veure **Figura 2.1**), s'ha utilitzat el Pluronic F127. El número 12 (marcat en vermell, **Figura 2.1**) fa referència a que es tracta d'un copolímer bloc amb un pes molecular del bloc de PPG de 4000 g/mol, mentre que el número 7 (marcat en verd, **Figura 2.1**) fa referència a la presència d'un 70% de PEG en la molècula. L'estructura química d'aquest copolímer és:

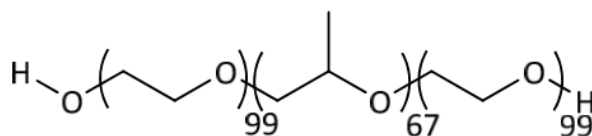


Figura 2.2. Estructura química del Plurònic F127 [2].

Tal i com s'ha mencionat anteriorment, el Pluronic F127 és un hidrogel termosensible negatiu, de viscositat inversa o dilatant. Per tant, per sota d'una determinada temperatura, l'hidrogel està en estat líquid mentre que a mesura que incrementa la temperatura, l'hidrogel es comença a gelidificar, i per tant la seva viscositat va incrementant considerablement fins a la LCST on l'hidrogel presenta la viscositat màxima (veure la LCST marcada en verd en la **Figura 2.3**).

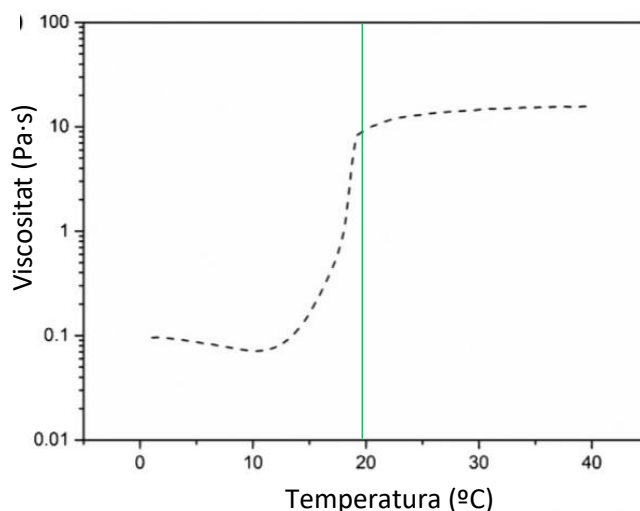


Figura 2.3. Gràfica que mostra el variació de la viscositat en funció de la temperatura i la LCST en verd[3].

Alguns estudis [3] han demostrat que aquest copolímer presenta una temperatura crítica pròxima a la temperatura ambient (≈ 20 °C), quan la concentració és relativament baixa, 18-30%. Aquests estudis destaquen l'elevada dependència que aquest hidrogel té amb la temperatura de treball i amb la concentració del polímer.

2.1.2. Pasta ceràmica

Pasta ceràmica, en aquest treball, s'entén com la combinació d'un hidrogel format per aigua i Pluronic (veure *secció 2.1.1*) carregat amb partícules ceràmiques. Aquesta càrrega s'ha realitzat al voltant dels valors que s'han obtingut en l'article "*Robocasting of structural ceramic parts with hidrogel inks*", on es mostra una figura que indica que les proporcions de material ceràmic que se li han d'introduir a un hidrogel carregat amb un 25% de Pluronic, han d'estar compreses entre un 30 i 45% si la temperatura d'impressió és d'aproximadament 20°C, "temperatura del laboratori" (**Figura 2.3**). Tal com s'aprecia en aquesta figura, si la càrrega ceràmica es inferior al 30%, el material imprès no mantindrà la consistència i no és podrà imprimir, per contra si supera el $\approx 45\%$, la pasta tindrà una viscositat massa gran i serà pràcticament impossible poder-la imprimir.

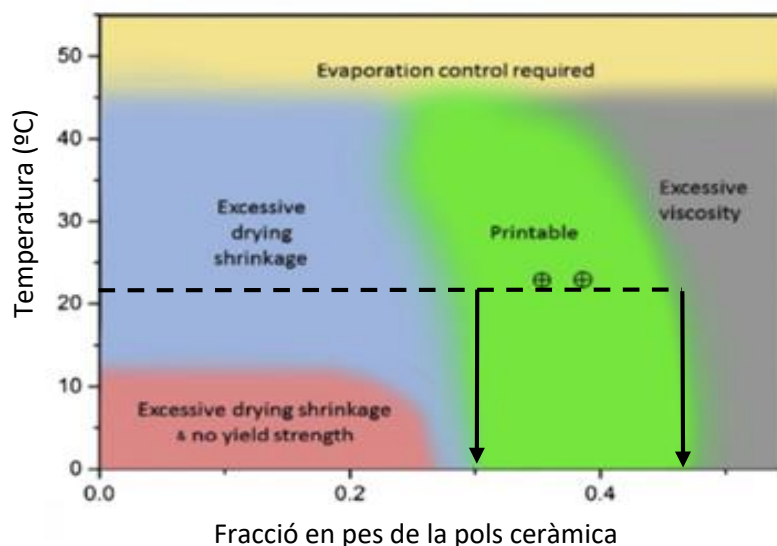


Figura 2.3. Representació de la viabilitat d'impressió segons la temperatura i la fracció de volum de càrrega ceràmica que se li afegeixi a un hidrogel amb un 25% de Pluronic [3].

2.2. Carbur de tungstè

El carbur de tungstè (WC) és un compost ceràmic format per tungstè (W) i carboni (C). És un compost intersticial (una part de les cavitats intersticials de la xarxa cristal·lina estan ocupades pels àtoms o ions d'un element d'al·leació) (veure **Figura 2.4**) amb una composició química compresa entre W_3C fins a W_6C , el qual pertany al grup dels carburs i s'utilitza fonamentalment per la seva elevada duresa i resistència al desgast.

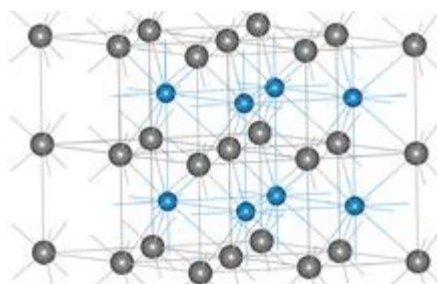


Figura 2.4. Estructura química del WC [4].

El WC presenta una coordinació prismàtica trigonal, altament anisotròpic amb una estructura hexagonal compacta (hcp) (veure **Figura 2.4**). Aquest compost presenta tres sistemes bàsics de deformació: pla basal(0001), prismàtic ($10\bar{1}0$) i piramidal ($11\bar{2}2$) (veure **Figura 2.5**).

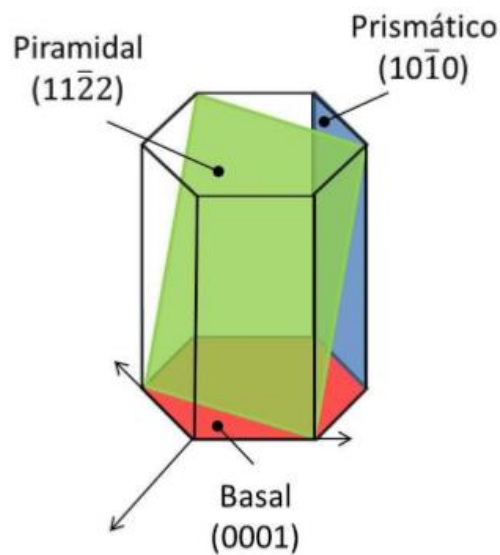


Figura 2.5. Principals plans cristal·lins en l'estructura hcp [5].

Els paràmetres de xarxa són $a = 0,2906$ nm i $c = 0,2837$ nm [6]. Els grans de WC experimenten una tendència a formar angles truncats, els quals s'originen per la diferència energètica entre les entercares prismàtiques donant lloc a dos tipus de plans prismàtics coneguts com plans prismàtics de primer i de segon orde ($10\bar{1}1$) i ($2\bar{1}\bar{1}0$), respectivament [7].

La composició dels grans de WC tendeix a ser constant. Encara que existeixen sub-carburs cúbics $\gamma\text{-WC}_{1-x}$ i dos hexagonals: monocarbur $\delta\text{-WC}$ i el sub-carbur $\beta\text{-W}_2\text{C}$; més del 98% del WC existeix com a $\delta\text{-WC}$. Aquests compostos es generen durant el procés de sinterització i com a conseqüència de la difusió entre el W i el C [8].

2.2.1. Propietats

El WC és un compost ceràmic amb empaquetament hcp amb àtoms de W separats per plans de C omplint la meitat dels intersticis.

El WC és resistent al desgast, dur, fràgil i només pot ser sinteritzat a altes temperatures. Per aquesta raó, normalment se li afegeix un lligant metàl·lic que proporciona una major tenacitat de fractura sense reduir la seva duresa. El principal objectiu del lligant metàl·lic és el de mullar bé els grans de WC, sent fins el moment el cobalt la millor opció per a aquests requisits. També per la estabilitat tèrmica de les seves propietats mecàniques (fins a 1270 K) aquests materials tenen un coeficient d'expansió tèrmica de $5,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Les principals propietats del WC són:

- Alta duresa (entre 20 i 30 GPa, per a plans prismàtics o basals, respectivament [9]).
- Resistència al desgast.
- Resistència a la corrosió.
- Alta resistència mecànica (Mòdul de Young de 550 GPa [9]).

2.2.2. Aplicacions

Gràcies a les propietats breument mencionades anteriorment (*secció 2.2.1*), les principals aplicacions d'aquest ceràmic són:

- *Eines de tall per a la mecanització*: Són eines molt resistents a l'abració i que poden suportar temperatures molt altes (600-900 °C) [10] (veure **Figura 2.6.a**). La superfície de tall s'utilitza per al mecanitzat de materials tals com acer al carboni o acer inoxidable.
- *Municions*: S'utilitza per a munició perforant, en especial quan no es disposa d'urani empobrit (veure **Figura 2.6.b**).
- *Instrumental quirúrgic*: S'utilitza per a instrumental quirúrgic destinat a la cirurgia oberta (estisores, pinces, fulles,...) i a la cirurgia laparoscòpica (pinces, estisores, portaagulles,...). Són més cars que l'instrumental d'acer inoxidable i requereixen un maneig delicat, però donen millor rendiment (veure **Figura 2.6.c**).
- *Joieria*: S'ha convertit en els últims anys en un material popular pel que fa a la joieria nupcial, gràcies a l'extrema duresa i l'alta resistència al ratllat (veure **Figura 2.6.d**).

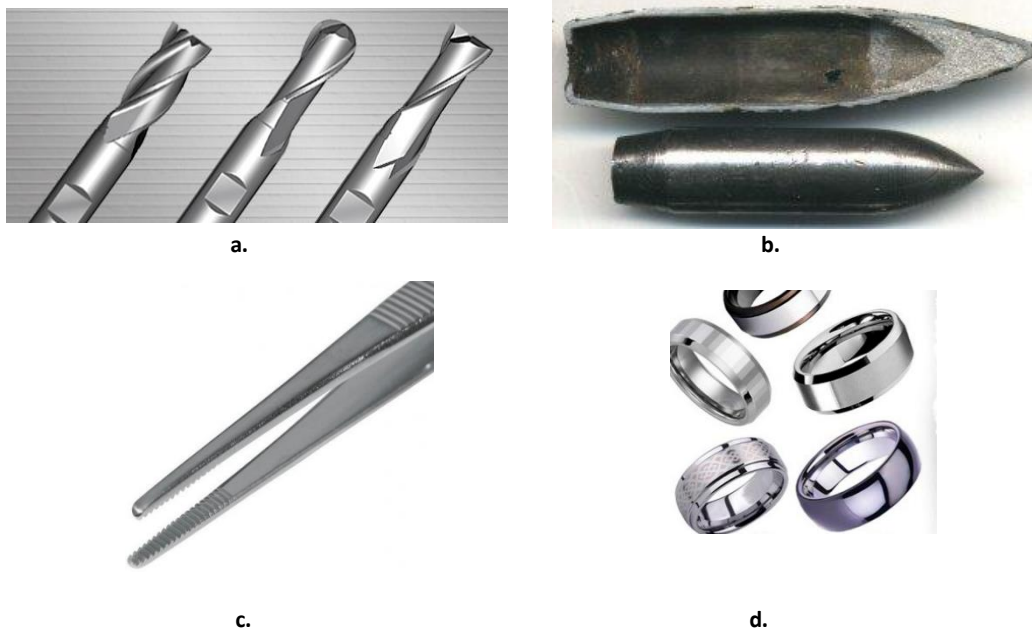


Figura 2.6. Diferents aplicacions on s'utilitza el WC. **a.** Exemple d'eines de treball. [11]. **b.** Municció [12]. **c.** Material quirúrgic [13]. **d.** Joieria [14].

2.3. Tecnologies de prototipat ràpid

Tradicionalment, el carbur de tungstè es produeix per pulvimetal·lúrgia. Aquesta és una tècnica que consisteix en comprimir pols de components metàl·lics per a reproduir la forma desitjada. Posteriorment s'escalfa, sense superar el punt de fusió, per a que les partícules s'uneixin [15]. Les principals desavantatges d'aquest procés és que tant els equips com les eines tenen un cost molt elevat i que pot comportar variacions de densitat en una mateixa peça, però la més important és la seva limitació de forma que implica que per a cada geometria s'ha de crear un motlle diferent. En aquest treball, aquesta tècnica s'ha substituït pel prototipat ràpid.

El prototipat ràpid consisteix en la producció d'objectes físics a partir d'arxius CAD (veure **Figura 2.7.a**), sense la utilització de motlles. Les primeres tècniques de prototipat van sorgir a finals dels anys 80 i s'utilitzava per a produir models i prototips. Avui en dia el seu rang d'aplicacions s'ha ampliat molt i s'utilitzen inclús per a realitzar petites tirades de producte acabat. A aquest procés se l'anomena prototipat ràpid o "Rapid Prototyping".

Aquest concepte engloba una sèrie de tecnologies diferents de construcció de sòlids. Totes elles, per això, parteixen del model de CAD en seccions horitzontals paral·leles (veure **Figura 2.7.b**) que després es materialitzaran superposant-se capa a capa fins a completar la peça o estructura desitjada.

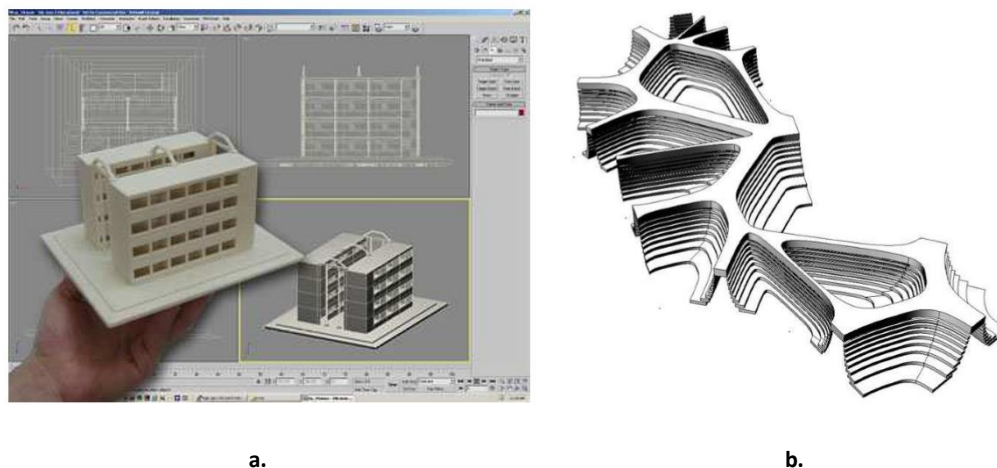


Figura 2.7. a. Peça fabricada a partir d'un model CAD b. Detall simulat del resultat obtingut [16].

La forma més generalitzada de classificar aquestes tecnologies és en funció del material utilitzat, dividint-los en tres grans grups: plàstics, ceràmics i metalls.

Les tecnologies més àmpliament aplicades en l'actualitat són:

- 1) Estereolitografia.
- 2) Fotopolimerització per llum ultravioleta (UV).
- 3) Deposició de fil fos.
- 4) Sinterització làser selectiva.
- 5) Fabricació per tall i laminat.
- 6) etc.

2.3.1. Estereolitografia

L'estereolitografia (*Stereo Lithographic Apparatus*, SLA) és un dels mètodes de prototipatge ràpid i impressió 3D disponibles actualment.

Aquest procés és un procediment de fabricació additiu que utilitza un recipient de fotopolímers líquids de resina per a estereolitografia (substància que canvia d'estat "líquid \rightarrow sòlid" i solidifica quan s'exposa a un raig de llum UV, veure **Figura 2.8**). El model en 3D es construeix capa a capa sobre una plataforma mòbil. El raig de llum UV va solidificant capa a capa fins obtenir el prototip desitjat [17].

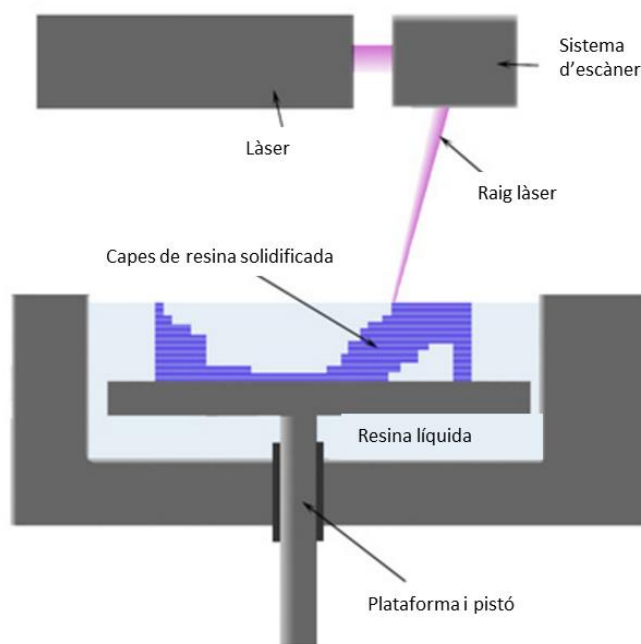


Figura 2.8. Esquema de la tecnologia estereolitogràfica [17].

Quan es completa una capa, la plataforma mòbil sobre la que es col·loquen les capes sòlides es baixa fins a una distància igual al gruix de cada capa de material que s'està utilitzant. Això exposa una superfície líquida una vegada més, que permet iniciar al làser el procediment de nou creant així una nova capa que es col·loca directament sobre la capa inferior. Un cop s'ha completat el procés, l'objecte 3D es neteja amb una solució química de l'excés de resina. Posteriorment, se'l sotmet a un forn UV per a endurir-lo.

2.3.2. Fotopolimerització per llum UV

La fotopolimerització per llum UV (*Solid Ground Curing, SGC*) es basa, igual que el mètode explicat en la secció 2.3.1 (estereolitografia), en la fotopolimerització. Però en aquesta tècnica, a diferència de la estereolitografia, s'irradia amb una làmpada de llum UV de gran potència tots els punts de la secció simultàniament [18].

Aquesta tecnologia realitza un curat d'un fotopolímer capa a capa. En lloc de fer servir un làser explorador per a realitzar el curat d'una capa concreta, la capa al complet s'exposa a una font de llum UV a través d'una màscara que es col·loca sobre la superfície d'un polímer líquid (veure **Figura 2.9**). El procés d'enduriment requereix de 2 a 3 segons per capa.

A partir del model CAD dividit en capes, es genera una màscara per a cada una. Es distribueix una fina capa plana de fotopolímer líquid sobre la superfície de treball i es col·loca la màscara a sobre. S'exposa aleshores a una font UV d'alta energia que provoca que el líquid exposat a ell es solidifiqui i el que queda ocult per la màscara roman en estat líquid. Acte seguit, es neteja l'àrea de treball retirant el líquid en excés i es torna a omplir les àrees obertes de la capa amb cera calenta, que servirà de suport al refredar-se.

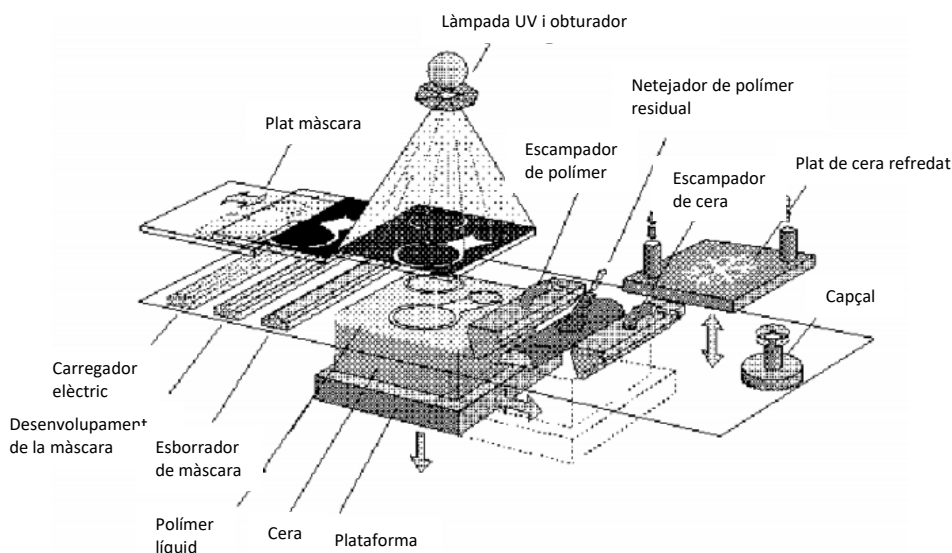


Figura 2.9. Esquema de la tecnologia SGC [18].

2.3.3. Deposició de fil fos

El modelat per deposició de fil fos (*Fusion Deposited Modelling*, FDM) és un procés de fabricació utilitzat per el modelatge de prototips i la producció a petita escala. Es tracta d'una tècnica additiva, de manera que es va dipositant el material en capes per a conformar la peça (veure **Figura 2.10**). Un fil plàstic o metàl·lic que inicialment s'emmagatzema en rotllos, s'introdueix en un capçal per ser extrusionat després [19].

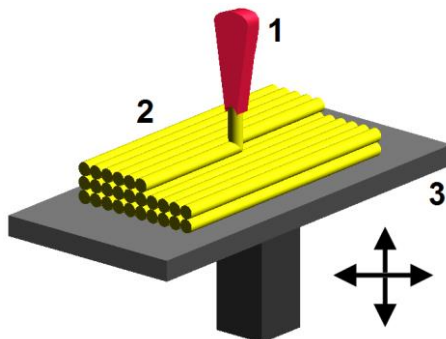


Figura 2.10. Esquema de la deposició capa a capa de la tecnologia FDM [20].

Aquest procés, com tots els explicats en aquesta secció, comença amb un procés inicial de software, partint d'un fitxer STL. Aquest fitxer ja es crea de manera que pugui ser imprès i dividit en capes. El capçal es calenta entre 0,5 i 1^oC per sota de la temperatura de fusió del material. Aquest capçal es munta en una plataforma mecànica, que es pot moure en els 3 eixos (X, Y i Z) i es troba controlat electrònicament. La peça es construeix a base de fils de material que solidifiquen immediatament després de sortir del capçal i queda adherida a la capa inferior.

Si és necessari, es poden generar estructures de suport que, si la màquina és capaç (màquines amb doble capçal), construirà d'un altre material i que al finalitzar la peça es podrà retirar.

Es tracta d'una tecnologia precisa i exacta gràcies a la coordinació de l'alimentació del material i el moviment del capçal d'extrusió. Ambdues estan canviant constantment per produir un fil pla de material. Les rodes motrius empenyen el filament de plàstic cap al capçal. La pressió empeny el plàstic a través del petit orifici de la punta, que pressiona cap a baix per ser dipositat (veure **Figura 2.11**). Mentrestant, el capçal accelera i desaccelera a mesura que es mou a través de la taula. Quan la velocitat del capçal canvia, les rodes d'accionament ajusten el flux de material.

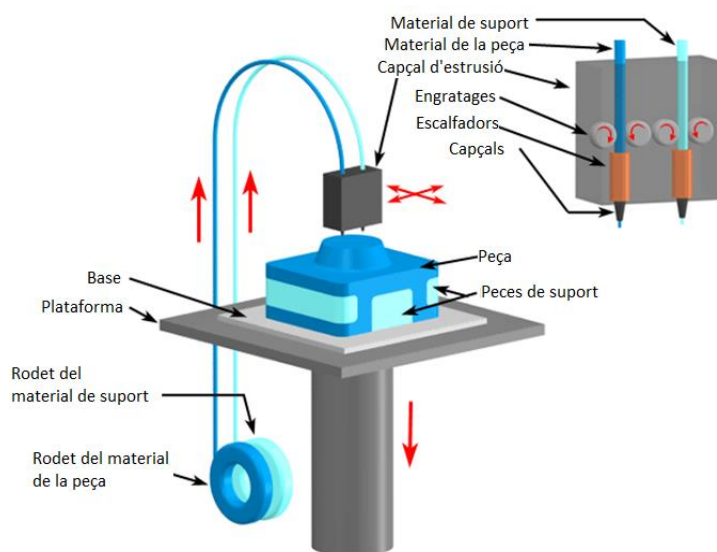


Figura 2.11. Esquema del funcionament de la tecnologia FDM [21].

2.3.4. Sinterització làser selectiva

El sinteritzat de pols per làser (*Selective Laser Sintering, SLS*) és un procés que permet la fabricació de productes utilitzant materials en forma de pols. Aquests materials estan usualment formats per substàncies plàstiques, tal com el nylon, per exemple. Les impressores 3D SLS estan equipades amb un braç mòbil interior de metall que distribueix el material en pols sobre la plataforma d'impressió. L'arxiu

3D dirigeix el làser cap a la substància en pols dipositada a uns munts concrets, escalfant el material a altes temperatures (aproximadament un grau per sota el punt de fusió) per a fusionar les partícules en pols, transformant el material en un sòlid (veure **Figura 2.12.a**). El làser fa el recorregut concret de la capa en la que es troba, i una vegada el material ha solidificat, la plataforma d'impressió baixa una distància igual al gruix de la capa. Posteriorment, el braç mòbil de metall torna a dipositar la pols sobre la plataforma que posteriorment serà escalfat amb el làser. Aquest procés es repeteix fins que s'hagi obtingut la geometria desitjada (veure **Figura 2.12.b**) [22].

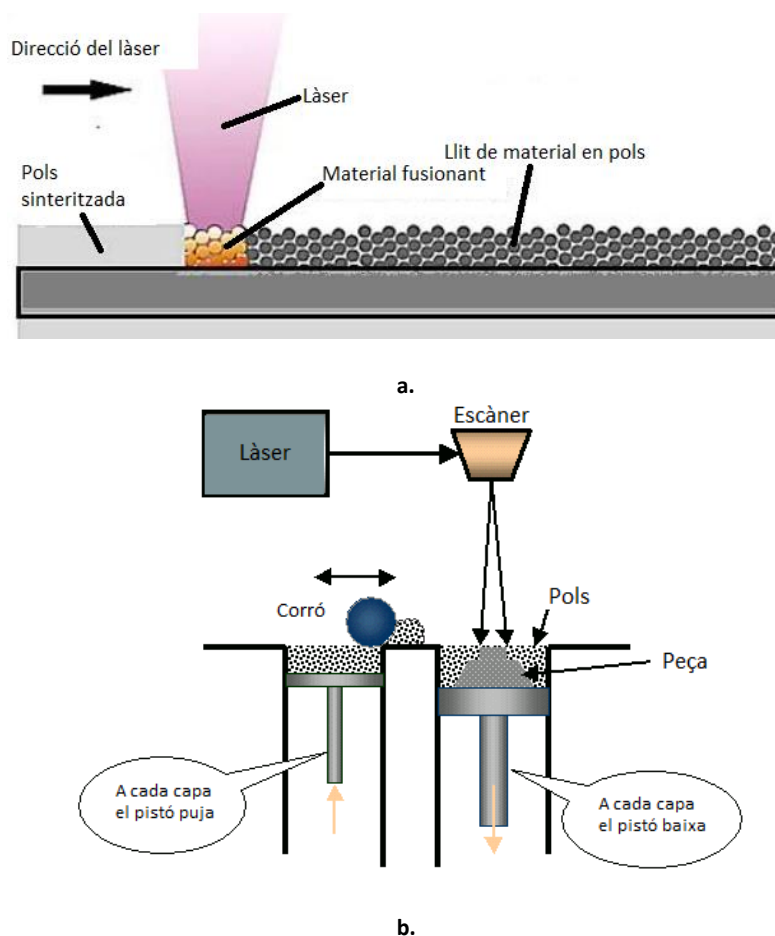


Figura 2.12. a. Esquema detallat de la sinterització amb la tècnica SLS [23]. b. Esquema del funcionament de la tecnologia SLS [24].

Un cop el procés de sinteritzat selectiu per làser ha finalitzat i l'objecte s'ha imprès, es deixa refredar en el receptacle per el material en pols abans de ser manipulat.

La resolució de l'objecte, és a dir, el gruix de cada capa solidificada, oscil·la entre 50 i 150 μm i depèn de la precisió de la impressora utilitzada.

Aquesta és una tecnologia que permet la producció d'objectes utilitzant una àmplia gama de materials, encara que a la pràctica, existeixen petites diferències entre les diverses tecnologies utilitzades, però val a dir que els procediments són molt similars entre sí.

2.3.5. Fabricació per tall i laminat

La fabricació per tall i laminat (*Laminated Object Manufacturing, LOM*) es basa en l'ús d'una fulla de paper encolada que es posiciona automàticament sobre una plataforma i es premia amb un corró calent quedant així adherit a la fulla precedent.

Es parteix del fitxer CAD. A continuació, les capes fines de l'adhesiu recobert amb el material s'uneixen seqüencialment l'una a l'altra sent prèviament tallades per el làser. Aquest incideix sobre la superfície cremant el perímetre indicat pel model 3D en cada secció transversal. Quant està tot fet, el que queda dins del perímetre dibuixat se separa de la fulla. La plataforma amb la pila de capes baixa i una nova secció de materials avança. Torna a pujar la plataforma i el material escalfat se sobreposa per unir-se a la peça repetint el procés (veure **Figura 2.13**). Finalment, se separa del material de suport. En aquest procés un dels factors més crític es la temperatura que ha de mantenir-se constant al llarg del procés, per lo que la màquina disposa d'un espai tancat que assegura que aquesta es mantingui.

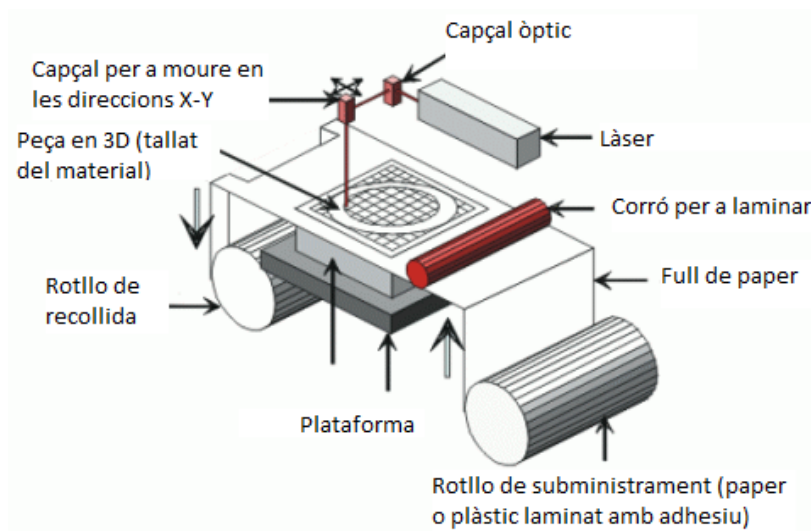


Figura 2.13. Esquema del funcionament de la tècnica LOM [25].

2.4. Objectius del treball

Actualment la tecnologia d'impressió 3D està evolucionant molt ràpidament i s'està estenen en nous àmbits en els que no s'havia profunditzat anteriorment, com el dels materials ceràmics. La impressora 3D permet obtenir materials de formes i estructures molt diverses, el que ens permet obtenir l'objecte final desitjat d'una manera molt més ràpida.

Un dels principals objectius d'aquest treball de fi de grau ha estat la fabricació de mostres, d'un hidrogel carregat amb material ceràmic com és el carbur de tungstè, amb la impressió 3D, formada per varies capes sobreposades de manera que s'obté una matriu tridimensional o *scaffold* per poder ser infiltrat posteriorment amb un lligant metàl·lic substitutiu del cobalt.

Per tal de poder imprimir aquestes mostres primer s'ha de generar un material que sigui compatible amb la impressora. Un dels primers passos ha estat buscar una solució per a poder obtenir una pasta capaç de ser impresa.

Un cop obtinguda aquesta pasta, s'ha hagut d'estudiar la reologia de la pasta ceràmica i generar un codi compatible amb la impressora per a poder imprimir la forma i estructura desitjada. Per a crear aquest codi, primer s'ha hagut d'estudiar com generar la peça en un fitxer 3D per a posteriorment convertir-lo.

Per últim, s'ha de superar el repte d'aconseguir assecat i sinteritzar la peça correctament. Tant l'assecat com la sinterització són dos etapes molt importants ja que d'això depèn la viabilitat de les peces impreses.

3. Procediment experimental

El procediment experimental emprat per a la realització d'aquest treball de final de grau es pot dividir en quatre sub-apartats:

- (1) Caracterització i condicionament del material de partida.
- (2) Formació i caracterització de l'hidrogel.
- (3) Carrega i caracterització de l'hidrogel amb el material ceràmic desitjat.
- (4) Procés d'impressió, assecat i sinterització del material imprès.

3.1. Caracterització del material de partida

Pel desenvolupament de la pasta ceràmica, s'han emprat tres matèries bàsiques: aigua destil·lada, copolímer Pluronic F127 i la càrrega ceràmica, el carbur de tungstè. Per tal de caracteritzar i conèixer el material de partida emprat, s'han avaluat diferents paràmetres microestructurals del material de partida tals com la mida de partícula (emprant la microscòpia electrònica de rastreig i el Mastersizer), la densitat (mitjançant el picnòmetre d'heli) i la superfície específica (mitjançant la tècnica d'absorció de N_2 a 77 K emprant el mètode BET). A continuació es descriuran les diferents tècniques comentades en aquesta secció i els principals paràmetres a tenir en compte per a la correcta realització de la mesura.

3.1.1. Mida de la partícula

La mida de la partícula és una dimensió que es considera com a representativa de les dimensions d'una partícula. En el cas de partícules esfèriques es considera el diàmetre de l'esfera, però en partícules irregulars, és el diàmetre de l'esfera que se sobreposaria a una partícula del material estudiat. Aquest paràmetre es pot mesurar mitjançant varies tècniques. En aquest treball final de grau, s'han utilitzat dos equips diferents per tal de determinar la mida de la pols de partida: Microscopi electrònic de rastreig d'emissió de camp (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*, FESEM) i el Mastersizer.

3.1.1.1. Microscopi electrònic de rastreig d'emissió de camp

El microscopi electrònic de rastreig d'emissió de camp (FESEM en anglès) (veure **Figura 3.1**) sorgeix de la necessitat d'observar les mostres i els materials a majors augments per poder observar detalls que un microscopi òptic no pot oferir. La microscòpia òptica està limitada per la longitud d'ona de la llum que és de 400 nm mentre que en el FESEM, la utilització d'electrons mitjançant el seu comportament ondulatori accelerat per una diferència de potencial permet obtenir resolucions molt més altes (desenes de nm).

Aquesta tècnica consisteix en observar i caracteritzar el material per espectrometria d'energia dispersiva de raig X d'alta resolució. Es rastreja un feix d'electrons sobre la superfície de la mostra i es visualitzen els resultats a l'ordinador en funció dels detectors que es fan servir.



Figura 3.1. Imatge del microscopi FESEM [26].

El FESEM és aquell microscopi que utilitza un feix d'electrons en lloc d'un feix de llum per formar una imatge. Té una gran profunditat de camp, la qual permet enfocar a la vegada una gran part de la mostra. També produeix imatges d'alta resolució, que significa que es poden examinar a la vegada característiques espacialment pròximes amb una alta magnificació. La preparació de les mostres és relativament fàcil, ja que la majoria només requereix que siguin conductores.

Aquest microscopi utilitza un filament que genera un feix d'electrons per il·luminar la mostra. Aquest feix es condensa per mitjà de lents fins que incideix sobre la mostra situada a una càmera de buit equipada amb un conjunt de detectors que permeten analitzar els diferents tipus d'electrons emesos per la mostra (veure **Figura 3.3**) que es descriuen en detall en l'apartat 3.1.1.1.1.

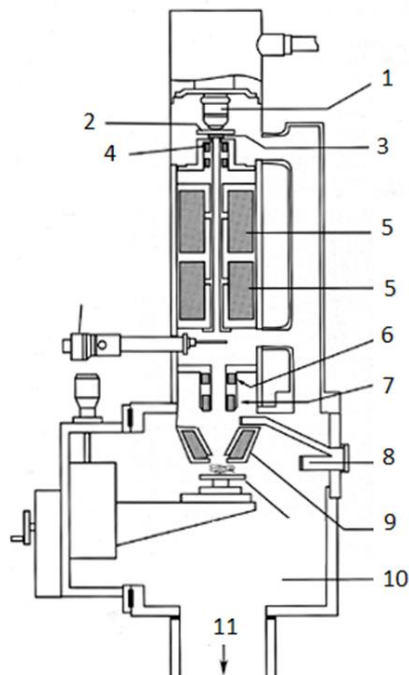


Figura 3.2. Esquema del microscopi electrònic de rastreig d'emissió de camp on 1. Canó d'electrons, 2. Ànodes, 3. Obertura del condensador, 4. Bobines d'alineació, 5. Lent condensadora, 6. Obertura variable, 7. Astigmador, 8. Bobina de deflecció, 9. Detectores d'electrons secundaris, 10. Lent condensadora, 11. Platina, 12. Càmera de mostres, 13. Càmera de buit [27].

3.1.1.1.1 Funcionament teòric

Els electrons s'han d'accelerar mitjançant un camp elèctric, per aprofitar d'aquesta manera el seu comportament ondulatori. Aquest procés es porta a terme en la columna del microscopi on s'acceleren mitjançant una diferència de potencial de 1 a 30 KV (veure **Figura 3.2**). Aquests electrons accelerats surten del canó i són enfocats per les lents condensadora i objectiva, les quals tenen la funció de reduir la imatge del filament, per tal de focalitzar el feix d'electrons de la manera més fina possible i així obtenir una major resolució. Amb les bobines deflectores s'escombria aquest feix sobre la mostra, punt a punt i línia a línia.

Quan el feix incideix sobre la mostra es produeixen moltes interaccions entre els electrons, el mateix feix i els àtoms de la mostra. Una part dels electrons incideix sobre aquesta i rebota. L'energia que perden els electrons al impactar contra la mostra pot fer que altres electrons saltin, els anomenats electrons secundaris. El sensor més comú és el que detecta electrons secundaris, i és el que obté la majoria d'imatges de rastreig. També es pot fer un anàlisi espectrogràfic de la composició de la mostra amb la senyal obtinguda dels rajos X. Tots aquests electrons que ens donen la informació de la mostra (veure **Figura 3.3**) es descriuen breument a continuació:

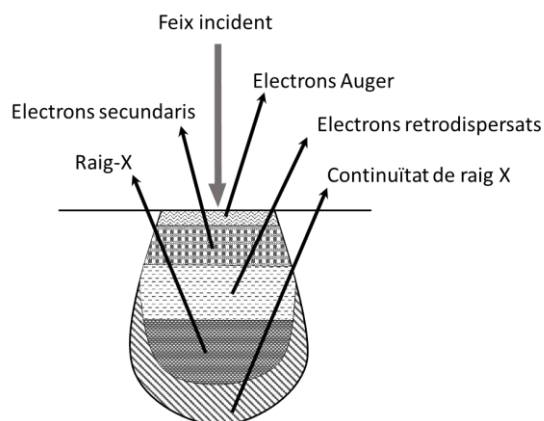


Figura 3.3. Representació esquemàtica de la interacció dels diferents tipus d'electrons sobre la superfície d'una mostra [28].

- *Electrons secundaris*: es produeixen quan un electró del feix passa molt a prop del nucli d'un àtom de la mostra, proporcionant la suficient energia a un o varis electrons interiors per a fer-los "saltar" fora de la mostra. Aquests electrons són de molt baixa energia (per sota dels 5 eV), per lo que han d'estar molt pròxims a la superfície per a poder saltar. Precisament per això proporcionen valuosa informació topogràfica de la mostra.
- *Electrons retrodispersats*: es produeixen quan un electró del feix xoca frontalment amb el nucli d'un àtom de la mostra, sent repel·lit en sentit contrari fora de la mostra. La intensitat d'aquest efecte varia proporcionalment amb el nombre atòmic de la mostra. Per aquesta raó s'utilitza per a obtenir un mapa amb informació sobre la composició superficial de la mostra.
- *Electrons Auger*: quan un electró secundari és expulsat de l'àtom, un altre electró més extern pot saltar cap a l'interior per a omplir aquest forat. L'excés d'energia provocat per aquest desplaçament pot ser corregit emetent un nou electró de la capa més externa. Aquests són els anomenats electrons Auger, i són utilitzats per obtenir informació sobre la composició de petitíssimes parts de la superfície de la mostra.
- *Rajos X*: en el procés descrit anteriorment, l'excés d'energia també es pot equilibrar amb l'emissió de rajos X. Aquests són característics de cada element de la mostra, per tant s'utilitzen per a obtenir informació sobre la composició de la mostra. A diferència dels electrons Auger de baixa energia, els rajos X proporcionen informació analítica d'un volum considerable de la mostra.

Per tal de preparar les mostres per visualitzar-les al FESEM, primer s'ha de fer que aquestes siguin conductores i d'aquesta manera evitar que estiguin carregades impedit una correcta observació de la superfície d'interès. Això s'aconsegueix recobrint les mostres no conductores (per exemple; materials ceràmics) amb una capa extremadament fina d'or, or/pal·ladi (1,5-3,0 nm) o carboni. A més a més, els objectes han de ser capaços de suportar el buit sense alterar-lo, com per exemple perdent molècules

d'aigua o de gasos; en altres paraules no s'ha de produir desgasificació de la mostra en el interior de l'equip.

Per la correcta caracterització de la mida de les partícules, s'ha emprat un equip Neon 40 FIB/FESEM (Focus ion beam/Field emission scanning electron microscopy) de Carl Zeiss, treballant a un voltatge constant de 5 kV.

3.1.1.2. Mastersizer

És un instrument utilitzat per analitzar la mida de partícula del material desitjat per difracció làser. Té un rang de treball de 0,01 a 3500 μm , veure **Figura 3.4**. Permet la mesura de pols seca, suspensions i emulsions.

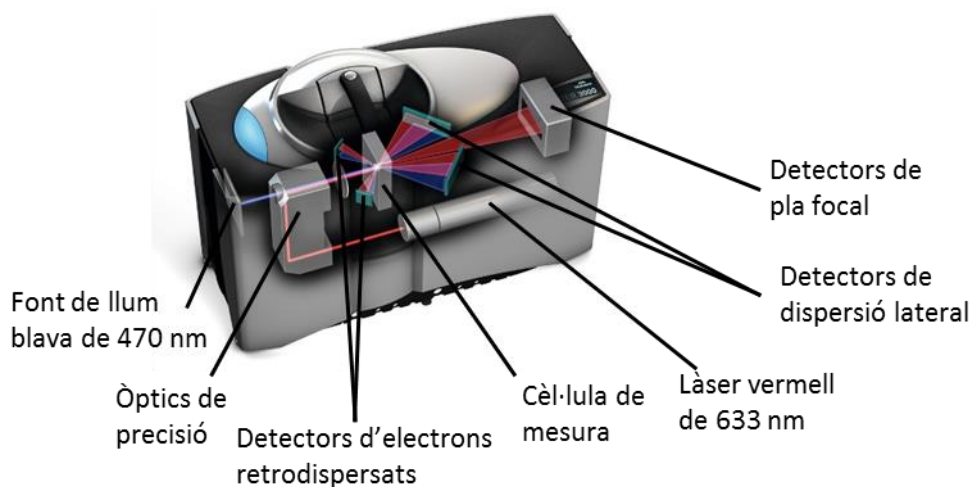


Figura 3.4. Esquema del Mastersizer 3000 [29].

3.1.1.2.1 Funcionament teòric

El principi fonamental d'aquest instrument es basa en que l'angle de difracció és inversament proporcional a la mida de la partícula. Per dur a terme aquesta tècnica es requereix:

- Un làser com a font de llum coherent amb una longitud d'ona fixada.
- Una font de llum blava addicional que proporciona un increment extraordinari de la resolució en la regió submicrònica.
- Un detector que normalment és una plaqueta fotosensible de silici que disposa d'un número discret de detectors.

S'ha d'aplicar la teoria de Fraunhofer que assumeix el següent [30]:

- La partícula es molt més gran que la longitud d'ona de la llum utilitzada.
- Totes les mides de partícula dispersen la llum amb la mateixa eficàcia.
- La partícula és opaca i no transmet llum.

Aquestes suposicions no sempre són correctes, especialment per partícules amb una mida de partícula petita que poden arribar a comportar errors de fins el 30%.



Figura 3.5. Visió general del Mastersizer.

Els últims models, han incorporat nous models basat en la teoria “*Mie*”, que resol completament les equacions per interacció de la llum amb la matèria. Aquesta teoria assumeix el volum de la partícula en contraposició a la de Fraunhofer, que implica una predicció de l'àrea projectada.

El model utilitzat al laboratori per a realitzar aquest treball és el Mastersizer 3000 (veure **Figura 3.5**).

3.1.2. Densitat

La densitat és una propietat intrínseca de cada material relacionada amb la naturalesa dels seus constituents i l'existència de porositat interna a l'interior del material o entre les partícules.

Una de les tècniques que s'utilitza per determinar la densitat d'un material i que s'ha emprat per analitzar la del material de partida d'aquest projecte final de grau és el picnòmetre d'Heli. Aquesta és una tècnica que es basa en les propietats d'aquest gas (inert i amb un número atòmic molt baix) i que és així capaç de difondre's per tot l'espai buit permetent obtenir el volum del sòlid. Aquest volum es

determina a partir del descens relatiu de pressió que experimenta el gas contingut en una cèl·lula en la que s'introdueix una mostra del material d'estudi.

3.1.2.1. Picnòmetre d'Heli

El picnòmetre d'heli és un equip que permet mesurar la densitat real de materials sòlids, porosos i en pols (veure **Figura 3.6**).



Figura 3.6. Picnòmetre d'Heli (Accupyc 1330) Micromeritics.

3.1.2.1.1 Funcionament teòric

L'AccuPyc 1330 és un picnòmetre de desplaçament de gas, un instrument que mesura el volum d'objectes sòlids, de forma regular o irregular tant si són una peça com si són pols.

S'assumeix que tant el V_{CELL} (volum de la cel·la) com el V_{EXP} (volum expansió) estan a pressió ambient (P_a), a temperatura ambient (T_a) i que la vàlvula està tancada aleshores. S'augmenta la pressió del volum de la cel·la fins a P_1 . L'equació del balanç de massa a través de la cel·la de la mostra, V_{CELL} , és [31]:

$$P_1 x (V_{CELL} - V_{SAMP}) = n_e x R x T_a \quad (1)$$

on n_e és el número de mols de gas que hi ha en la cel·la de la mostra, R és la constant del gas ($8,31441 \times 10^7$ ergs/mol·K) i T_a és la temperatura ambient.

L'equació de la massa per el volum d'expansió és:

$$P_a x V_{EXP} = n_E x R x T_a \quad (2)$$

on n_E és el número de mols de gas en el volum d'expansió.

Quan s'obra la vàlvula, la pressió cau immediatament fins a una P_2 , i l'equació del balanç de massa queda de la següent manera:

$$P_2 \chi (V_{CELL} - V_{SAMP} + V_{EXP}) = n_e \chi R \chi T_a + n_E \chi R T_a \quad (3)$$

Substituint les equacions (1) i (2) en l'equació (3) obtenim:

$$(P_2 - P_1) \chi (V_{CELL} - V_{SAMP}) = (P_a - P_2) \chi V_{EXP} \quad (4)$$

I aleshores:

$$V_{CELL} - V_{SAMP} = \frac{P_a - P_2}{P_2 - P_1} \chi V_{EXP} \quad (5)$$

Afegint i eliminant P_a en el denominador i arreglant l'equació s'obté:

$$-V_{SAMP} = -V_{CELL} + \frac{(P_a - P_2) \chi V_{EXP}}{(P_2 - P_a) - (P_1 - P_a)} \quad (6)$$

Dividint l'expressió (6) entre $(P_a - P_2)$ en ambdós numerador i denominador s'obté:

$$V_{SAMP} = V_{CELL} - \frac{V_{EXP}}{\frac{P_1 - P_a}{P_2 - P_a} - 1} \quad (7)$$

L'equip utilitzat per realitzar la mesura de la densitat ha estat el el AccuPyc 1330 (veure **Figura 3.6**) i el rang de mesura està comprès entre 0,01 cm³ i 350 cm³.

3.1.3. Superfície específica

La superfície específica d'un material es defineix com la relació que existeix entre l'àrea superficial total i la massa o el volum de la mostra. És l'àrea de la superfície intersticial dels buits i els porus tant per unitat de massa com pel volum màssic del material porós. Així doncs, els materials fins mostraran una superfície específica més gran que els gruixuts.

La superfície específica d'un material porós depèn de la porositat, de l'empaquetament i de la mida i forma del gra. Per exemple, partícules en forma de disc tindran una superfície específica més gran que partícules esfèriques.

Aquesta propietat té especial importància en diferents aplicacions. És una mesura de la capacitat d'absorció de varis absorbents industrials i en l'estudi reològic està relacionat amb la conductivitat del fluid i la permeabilitat de medis porosos.

La tècnica utilitzada per a mesurar-la és la tècnica basada en l'adsorció de nitrogen a 77 K amb el mètode BET (veure **Figura 3.7**), que és la tècnica considerada com a estàndard a nivell mundial ja que la superfície específica depèn de la tècnica amb la que es mesuri.

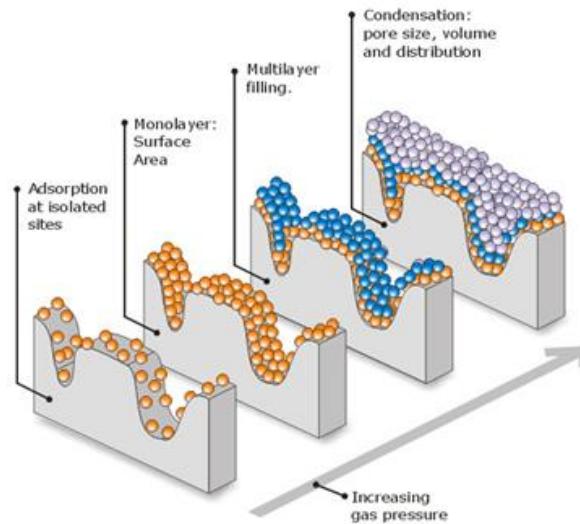


Figura 3.7. Esquema explicatiu de la monocapa [32].

Aquesta tècnica es basa en el principi d'adsorció física d'un gas inert com és el nitrogen, que al posar-se en contacte amb la superfície del sòlid desgasificat produeix un equilibri entre les molècules adsorbides i les molècules en fase gasosa, que depèn de la pressió del gas i de la temperatura (veure **Figura 3.7**). La relació entre les molècules adsorbides i la pressió de la temperatura constant es pot recollir en una isoterma d'adsorció (veure **Annex 3**). Aquestes isotermes, que ens informen directament del volum adsorbit a una determinada pressió, ens permeten calcular l'àrea superficial de la mostra [33]. La **Figura 3.8** mostra una figura de l'equip emprat per mesurar la superfície específica de les partícules ceràmiques.

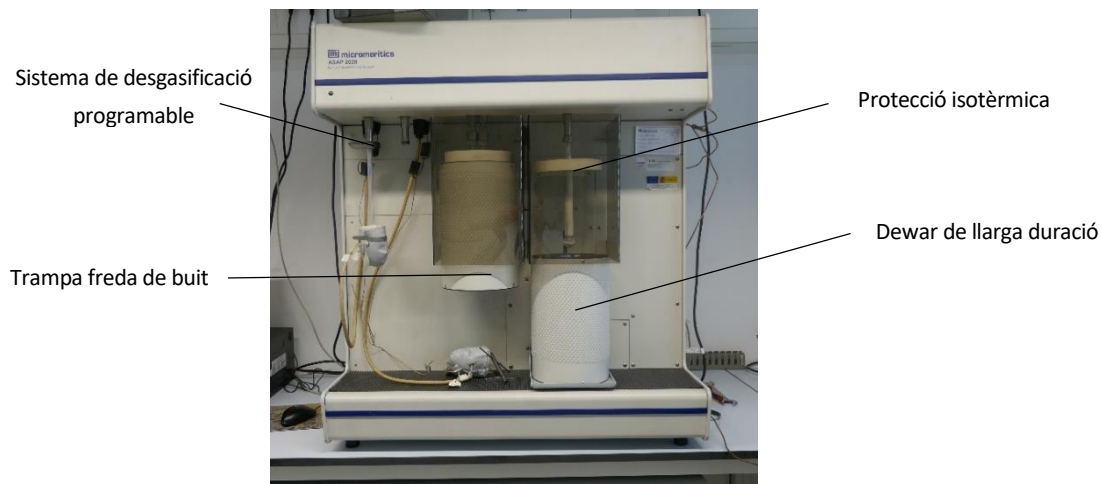


Figura 3.8. Equip per a mesurar l'àrea superficial [34]

3.1.3.1.1 Fonament teòric

Per cada punt designat per a els càlculs de l'àrea superficial, la transformació BET es calcula de la següent manera [35]:

$$B_1 = \frac{P_{rel1}}{(1.0 - P_{rel1}) \times N_{ads1}} \quad (8)$$

on B_1 està expressada en unitats de g/cm^3 , P_{rel1} és la pressió relativa (mm Hg) i N_{ads} és la quantitat de gas adsorbida després d'equilibrar la primera dosi (cm^3 STP)

L'àrea superficial es calcula de la següent manera:

$$SA_{BET} = \frac{CSA \times (6.023 \times 10^{23})}{(22414 \text{ cm}^3 \text{ STP}) \times (10^{18} \text{ nm}^2 / \text{m}^2) \times (S + Y_{INT})} \quad (9)$$

on SA_{BET} és l'àrea superficial (m^2/g), CSA és l'àrea de la secció transversal del gas molecular (nm^2), S és el pendent (g/cm^3 STP) i Y_{INT} és el Y-intercept (g/cm^3 STP).

3.2. Formació de l'hidrogel

Per tal de fer les mesclades d'hidrogel (aigua/Pluronic), s'ha seguit el procediment detallat a continuació. Les proporcions d'aigua i Pluronic han estat escollides en referència a l'article: "Self-hardening and thermoresponsive alpha tricalcium phosphate/pluronic pastes" que es basa en un pes òptim de Pluronic F-127 del 20% en pes [36]. En base a això, s'ha treballat amb un rang de proporcions d'hidrogel al voltant d'aquest valor per tal de poder escollir la que encaixa més amb les propietats requerides.

La nomenclatura emprada per tal d'identificar l'hidrogel ha estat:

MX/YY; on *M* fa referència a l'abreviació de mostra, *XX* al tant per cent en pes d'aigua i *YY* al tant per cent en pes de Pluronic F-127. En la **Taula 1** es resumeixen les nomenclatures i les proporcions de cada fase constitutiva de l'hidrogel emprat en aquest treball final de grau.

Taula 1. Taula amb les proporcions d'aigua i Pluronic per a l'obtenció de l'hidrogel. Els valors de la taula estan en tant per cent en pes.

Nomenclatura	Aigua (%)	Pluronic F-127 (%)
M85/15	85	15
M80/20	80	20
M75/25	75	25
M60/40	60	40

En primer lloc es col·loca un flasc, on és durà a terme la mescla, en una balança (METTLER TOLEDO XS205 DualRange; veure **Figura 3.9.a**) on es pesa i es tara. A continuació s'addiciona la quantitat exacta de Pluronic F-127, (veure **Taula 1**). Posteriorment, per tal de facilitar el procés de mescla s'afegeix la mateixa quantitat d'aigua destil·lada que de Pluronic F-127 i acte seguit es mescla durant 5 min. a 3500 rpm (SpeedMixer™ DAC 150.1 FVZ-K; veure **Figura 3.9.b**). Posteriorment, s'afegeix la resta d'aigua que faltava segons la **Taula 1** i es torna a barrejar les vegades que sigui necessari a 3500 rpm en cicles de 5 min. fins que quedi tota la mescla homogènia sense aglomerats del copolímer. A continuació la mescla es diposita a la nevera a 4°C durant 24 h per fer líquida la mescla i així desgasificar-la ja que en el procés de mesclat s'introdueix una gran quantitat d'aire.



a



b

Figura 3.9. a. Imatge de la balança METTLER TOLEDO XS205 DualRange b. Imatge de SpeedMixer™ DAC 150.1 FVZ-K.

3.3. Formació de l'hidrogel carregat amb material ceràmic

Un cop obtinguts els hidrogels d'estudi, es procedeix a carregar-los amb la càrrega ceràmica (carbur de tungstè, WC).

S'han estudiat tres càrregues ceràmiques diferents: 30, 37 i 45% per tal d'avaluar quina de les tres és comporta millor en el procés d'impressió. Per a veure la justificació de les càrregues ceràmiques escollides veure *secció 2.1.2*.

El procés emprat per carregar les diverses mescles d'hidrogel amb la càrrega ceràmica, es descriu breument a continuació:

- (1) Pesar i tarar el recipient on es realitzarà la mescla.
- (2) Pesar la quantitat exacta de l'hidrogel.
- (3) Addicionar una part de la quantitat de càrrega ceràmica total a afegir (veure **Taula 2**).
- (4) Introduir el recipient amb la mescla a l'interior del SpeedMixer i mesclar-ho a la màxima velocitat (3500 rpm) durant 20 segons. Aquest procés es repeteix fins que s'introdueix tota la càrrega ceràmica. Es carrega en varies etapes per assegurar la homogeneïtzació de la mescla.
- (5) Emmagatzematge de les mescles en un dessecador a temperatura ambient, ja que a la nevera la càrrega precipita i es perd la homogeneïtat de la mescla, fins que s'empren per a imprimir.

Taula 2. Taula resum amb les proporcions d'aigua, Pluronic i carbur de tungstè per els hidrogels carregats.

Nomenclatura	g H ₂ O / g Pluronic	Aigua (%)	Pluronic (%)	WC (%)
M85/15.30	85/15	59,5	10,5	30
M85/15.37		53,6	9,45	37
M85/15.45		46,8	8,25	45
M80/20.30	80/20	56,0	14,0	30
M80/20.37		50,4	12,6	37
M80/20.45		44,0	11,0	45
M75/25.30	75/25	52,5	17,5	30
M75/25.37		47,3	15,8	37
M75/25.45		41,3	13,8	45
M60/40.30	60/40	42,0	28,0	30
M60/40.37		37,8	25,2	37
M60/40.45		33,0	22,0	45

3.4. Caracterització de l'hidrogel i l'hidrogel carregat

Per tal de caracteritzar i estudiar l'hidrogel i l'hidrogel amb càrrega ceràmica, s'han estudiat principalment: la seva reologia (centrant-nos amb la viscositat), la degradabilitat i la força d'impressió. El resultat de l'estudi d'aquestes tres variables permet decidir posteriorment quina de les pastes ceràmiques es pot comportar millor en el procés d'impressió.

3.4.1. Reologia: Viscositat

La viscositat és la resistència que tenen les molècules que conformen un fluid per separar-se entre elles, és a dir, és la oposició d'un fluid a deformar-se i aquesta oposició es deu a les forces d'adherència que tenen les molècules d'un fluid entre sí.

La mesura de la viscositat requereix primer un estudi dels paràmetres que estan implicats en el flux [37]. A partir d'aquí, s'han de trobar les condicions òptimes per estudiar les propietats viscoses objectivament i reproduïblement. Isaac Newton va descriure la viscositat com [37]:

$$\tau = \eta \cdot \gamma \quad (12)$$

on τ es l'esforç de cisalla, η es la viscositat i γ es la velocitat de cisalla.

S'observa ara per entendre millor el concepte el paral·lelogram de la **Figura 3.10** de base S (*fixa*) i alçada, h .

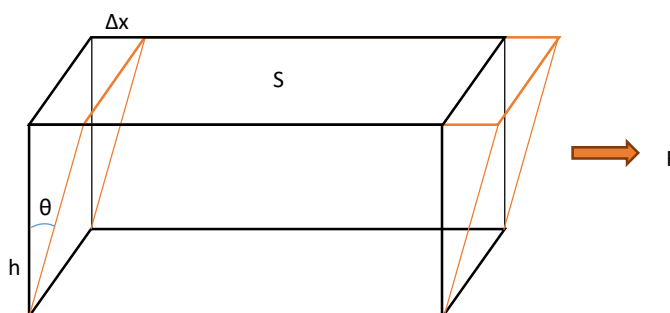


Figura 3.10. Esforç de cisalla.

Quan la força F actua sobre el cos, és paral·lela a una de les cares mentre que l'altre es manté fixa. En aquesta situació es presenta un tipus de deformació denominada de cisalla, en el que no hi ha canvi de volum però sí de forma. Si originalment la secció transversal del cos té forma rectangular, sota els efectes d'un esforç de cisalla es converteix en un paral·lelepípede.

Es descriu doncs què és l'esforç de cisalla i la velocitat de cisallament. El primer consisteix en la força per unitat de superfície requerida per mantenir una velocitat constant de moviment d'un fluid mentre que la velocitat de cisalla és l'índex al que canvia la velocitat a la que una capa de fluid passa sobre la capa adjacent.

3.4.1.1. Variables que afecten a la viscositat

Les variables més importants que afecten a la viscositat són:

- a) Velocitat de cisalla,
- b) temperatura, i
- c) pressió

Variació de la viscositat en funció de la velocitat de cisalla

Aquesta variable és la més important des del punt de vista reològic.

El model de Newton assumeix que existeix una proporcionalitat directe entre l'esforç aplicat i el gradient de velocitat produït. La representació gràfica de l'esforç de cisalla en funció de la velocitat de cisalla es denomina corba de flux (veure **Figura 3.11.a**). En un fluid newtonià la corba de flux és una línia recta que comença a l'origen i la pendent de la qual ve donada per l'angle α . Una altra manera de representar el comportament d'un fluid determinat és amb la corba de viscositat (veure **figura 3.11.b**), on es representa la viscositat en funció de la velocitat de cisalla. Per a un fluid newtonià aquesta corba seria una recta paral·lela a l'eix d'abscisses.

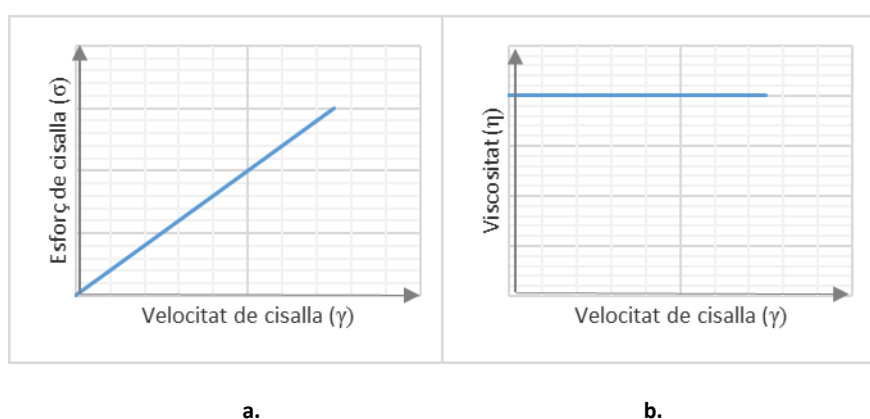


Figura 3.11. Corbes **a.** de flux **b.** i viscositat d'un líquid newtonià [37].

Donat que la major part de materials són fluids no newtonians i η no és un coeficient, sinó una funció de la velocitat de cisalla, des del punt de vista reològic és preferible fer servir el terme viscositat.

Des del punt de vista tecnològic, és important tenir en compte la velocitat de cisalla a la que se sotmet el sistema durant les operacions del procés determinat. A la **Taula 3**, es mostren alguns valors de velocitat de cisalla estimats per a diferents processos o etapes habituals en el processament de ceràmics. Una suspensió ceràmica, com passa en altres aplicacions, pot estar sotmès a varis processaments des del material de partida fins a arribar al producte final, és per això que és important combinar adequadament les propietats reològiques del sistema en valors molt diversos de velocitat de cisalla.

Taula 3. Velocitat de cisalla típiques de diferents processos de conformat de ceràmics [37].

Procés	Velocitat de cisalla típica (s ⁻¹)
Impressió superficial, respatllat	10 ³ -10 ⁴
Moldeig per injecció	10 ² -10 ⁴
Extrussió	10 ² -10 ³
Mesclat, agitació i bombeig	10 ¹ -10 ³
Moldeig per injecció a baixa pressió	10 ¹
Filtració	<10 ¹

Variació de la viscositat en funció de la temperatura

La viscositat depèn de la temperatura. Aquesta dependència per als líquids newtonians disminueix al augmentar la temperatura seguint, aproximadament, la llei d'Arrhenius tal i com es mostra en la següent expressió:

$$\eta = A \cdot e^{-B/T} \quad (13)$$

on T és la temperatura absoluta i A i B són constants del líquid. En general, quant més gran és la viscositat, més gran tendeix a ser la seva dependència amb la temperatura.

En el cas en el que la mostra a estudiar està formada per un hidrogel, com és el cas d'aquest treball, aquesta dependència no és manifesta degut al caràcter gelificant dels hidrogels.

La termogelidificació (conegut com a thermogelling en anglès) es refereix a la transformació d'un fluid de líquid amb baixa viscositat a un sòlid elàstic en escalfar fins a superar la temperatura crítica. Aquest comportament és inusual ja que la majoria de fluids amb estructures complexes tendeixen a disminuir la viscositat amb un increment de temperatura.

Variació de la viscositat en funció de la pressió

Una altra variable que afecta a la viscositat és la pressió. La viscositat dels líquids augmenta exponencialment amb la pressió, exceptuant l'aigua per sota de 30°C; en aquest cas, la viscositat primer disminueix i posteriorment augmenta exponencialment. En general, l'efecte de la pressió no es té en compte, ja que els canvis són molt petits per a diferències de pressió de ± 1 bar respecte la pressió

atmosfèrica. Tot i així, hi ha situacions en les que prescindir de la pressió no reflexa la situació real a la que estarà sotmès el sistema, i per tant les mesures poden induir a errors.

3.4.1.2. Viscosímetre

La reometria és la part de la reologia que descriu la forma de fer mesures reològiques. Un reòmetre és un instrument capaç de mesurar les propietats reològiques i un viscosímetre és un tipus de reòmetre dissenyat per mesurar exclusivament la funció de viscositat en condicions de cisalla estacionària. Hi ha dos grans grups de viscosímetres, d'extensió i de cisalla depenent de la seva cinemàtica i les funcions del material que pot mesurar. Ens fixarem només en els de cisalla, que són els més utilitzats per a caracteritzar suspensions ceràmiques. La classificació més general d'aquest grup de reòmetres compren els conduïts per pressió (per exemple els capil·lars) i aquells que empren forces d'arrossegament (per exemple els de caiguda de bola o els rotacionals).

Per a aquest treball concretament s'ha utilitzat un viscosímetre rotacional. La principal característica dels reòmetres rotacionals és que la mostra es col·loca entre dues parts del sistema de mesura, una de les quals (el rotor) rota respecte una altra fixa (el vas de medicació). Segons el moviment relatiu de les dues parts existeixen dos possibles dissenys: el sistema Searle (veure **Figura 3.12.a**) en el que la peça interior gira i l'exterior està en repòs i el sistema Couette (veure **Figura 3.12.b**) en el que la peça exterior gira i impulsa el líquid a fluir per la ranura.

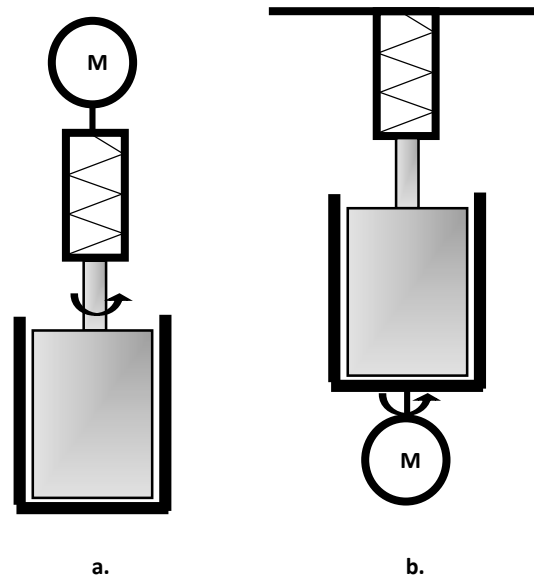


Figura 3.12. Esquema de dos models de viscosímetres. **a.** Model Searle **b.** Model Couette.

Les mesures preses en aquest treball s'han realitzat en base a un viscosímetre de Searle, veure **Figura 3.13.**

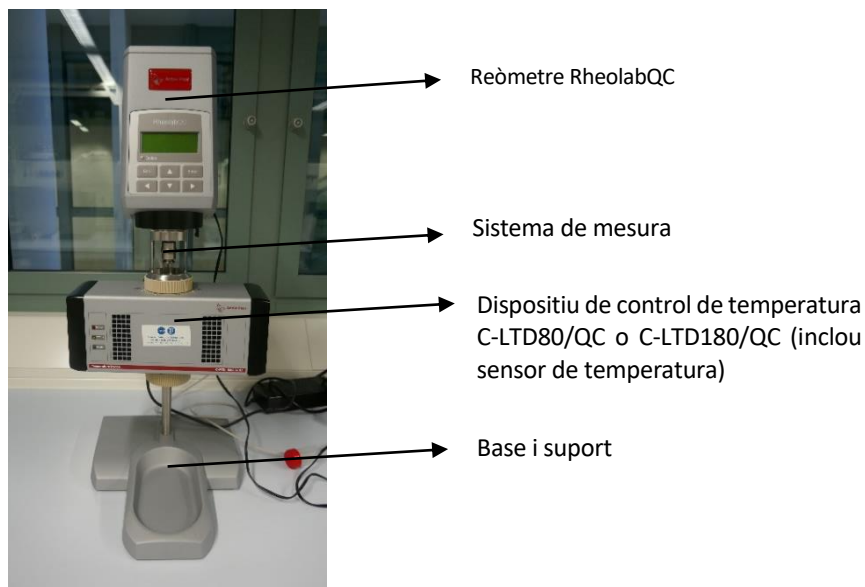


Figura 3.13. Esquema general del reòmetre RheolabQC.

La viscositat dels diferents hidrogels amb i sense càrrega ceràmica s’ha determinat mitjançant un RheolabQC amb un sistema de control de temperatura (C-LTD80 o C-LTD180/QC) . Aquest sistema, s’utilitza per al control exacte de la temperatura del vas de medició i la mostra, amb un bany termòstatic. Aquesta configuració es mostra en detall en la **Figura 3.13** [38].

3.4.1.3. Sistema de mesura

El sistema de mesura dels reòmetres rotacionals es basa en dos cilindres concèntrics. Les equacions que regeixen les funcions del material consideren el flux d’un fluid confinat en la ranura existent entre dos cilindres, un exterior fix i un interior que rota a una velocitat angular Ω (veure **Figura 3.14**). Es considera que el flux és estacionari, isoterm i laminar.

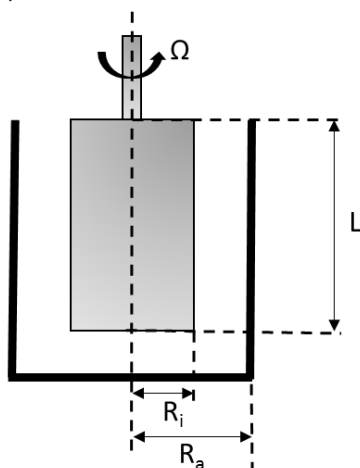


Figura 3.14. Sistema de cilindres concèntrics.

El gradient de velocitat en el cilindre interior (rotor) ve donat per:

$$\gamma = 2\Omega \cdot \frac{R_o^2}{R_o^2 - R_i^2} \quad (14)$$

on γ és el gradient de velocitat del cilindre interior, Ω la velocitat angular del cilindre interior, R_i és el radi del cilindre interior i R_o és el radi del cilindre exterior.

A partir del desenvolupament matemàtic d'aquesta expressió s'acaba obtenint que la viscositat ve donada per:

$$\eta = \frac{\tau}{\Omega} \cdot \frac{A}{M} \quad (15)$$

on η és la viscositat, τ és el moment de gir, A és una constant i M una constant que depèn de la relació de radis.

Per tal d'estudiar la viscositat de les mostres, s'ha realitzat un estudi amb el reòmetre a una velocitat de cisalla constant en un rang de temperatura que va de 4 a 40°C. Per a cada mostra s'han fet tres repeticions de cada experiment, i a tres velocitat de cisalla diferents (10, 25 i 50 s⁻¹), així doncs nou experiments en total per a cada mostra. De totes les mostres generades (veure **Taula 1**) la M60.40 no s'ha pogut estudiar degut a que a la temperatura de 4°C ja era gel, i l'equip disponible a les instal·lacions no podia fer un estudi acurat.

L'estudi s'ha fet per als 3 hidrogels mencionats anteriorment carregats al 37%. S'ha estabilitzat la temperatura a 4°C i s'ha incrementat fins a 40°C i s'ha graficat la viscositat en funció de la temperatura. Totes les gràfiques han estat dimensionades en una escala de viscositat de 0-100 mPa·s i amb una escala de temperatura de 0-40°C, menys la mostra M75/25.37 ja que té uns valors fora d'aquest rang.

3.4.2. Degradabilitat

La degradabilitat és la capacitat que té un material per a degradar-se, és a dir, per a perdre la consistència o descompondre's, no per factors biològics, si no quan està sotmès a un determinat agent o entorn. Aquesta propietat no només depèn del material d'estudi, si no de l'entorn o de l'agent al que se l'ha sotmès.

En aquest treball la degradabilitat s'ha estudiat en un entorn d'una dissolució aquosa 0,1 M de NaCl. Aquest ambient agressiu consisteix en una elevada quantitat d'aigua amb clorurs, ja que l'hidrogel està format principalment per aigua. Aquest entorn s'ha escollit per a estudiar quin seria el comportament de les mostres si la humitat en la impressió és molt elevada.

S'ha immers les mostres en aquesta dissolució i s'ha fotografiat amb una freqüència de 5 min. per a les dues primeres imatges i de 10 min. per a la resta fins als 90 min.

3.4.3. Força d'impressió

La força d'impressió és una propietat que s'ha utilitzat en aquest treball i que es defineix com la força mínima necessària per a que la pasta ceràmica flueixi a través del capçal d'impressió.

Aquesta propietat depèn de molts factors, tal com: la viscositat del material d'estudi, el diàmetre de la xeringa, el diàmetre del capçal, el material del que està fet el capçal, etc.

Per tal de poder quantificar aquesta propietat s'ha dissenyat i construït una estructura (veure **Figura 3.15.a**) formada per una capsa de fusta i una estructura metàl·lica amb un forat concèntric per tal de col·locar la xeringa per l'interior.

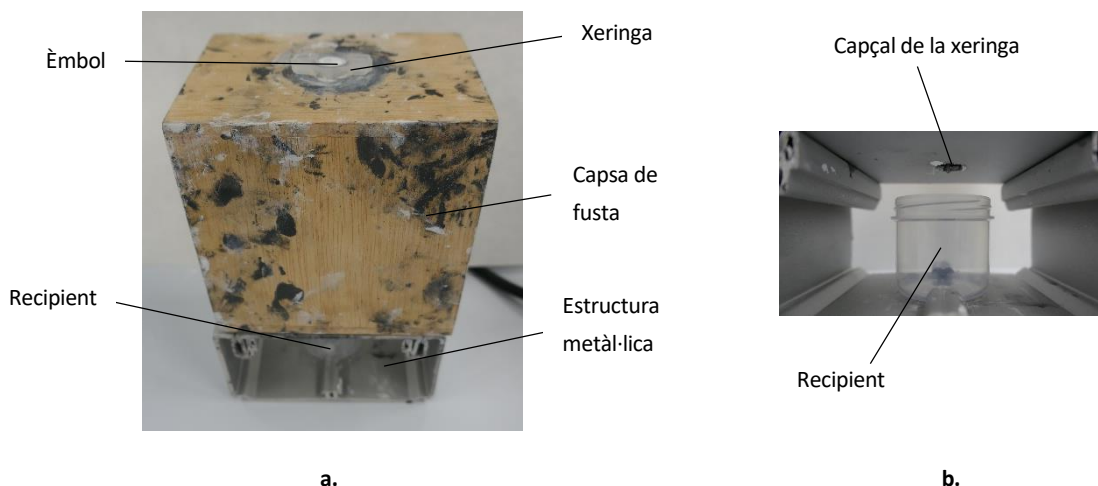


Figura 3.15.a. Esquema del material utilitzat per a calcular la força d'impressió. **b.** Detall del capçal de la xeringa i el recipient.

El mètode utilitzat es basa en una estructura (veure **Figura 3.15.a**) que subjecta la xeringa sobre un recipient on es dipositarà el material que surti d'aquesta (veure **Figura 3.15.b**). Amb aquest sistema es pretén determinar d'una manera aproximada quina massa equivalent es calcula amb la balança a la força mínima necessària per a fer sortir el material per el capçal.

S'aplica una força controlada amb l'ajuda d'un voltímetre, un motor i una pestanya que és la que aplica la força controlada sobre l'èmbol de la xeringa per tal de fer sortir el material per al capçal tal i com es mostra en la **Figura 3.16**.

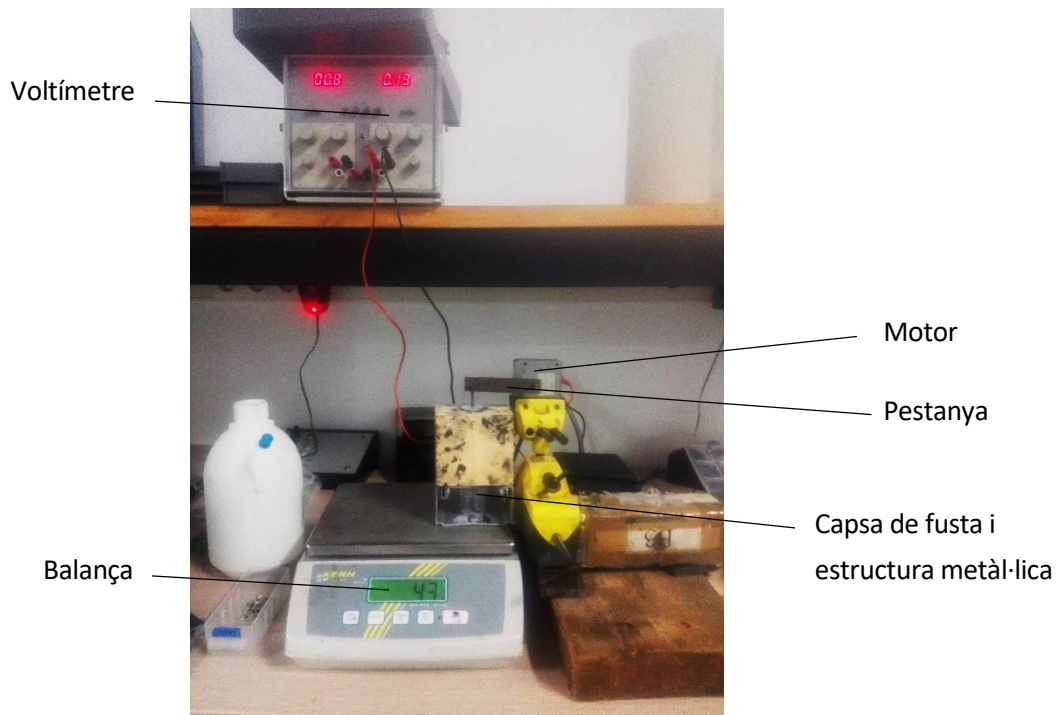


Figura 3.16. Estructura utilitzada per a mesurar la força d'impressió.

Es col·loca primer el recipient dins de l'estructura metàl·lica com es pot veure en la **Figura 3.15.b**. Posteriorment, s'introdueix la xeringa amb l'hidrogel carregat, el capçal i l'èmbol dins del forat de la caixa de fusta i l'estructura metàl·lica de manera que la punta del capçal de la xeringa surti just per sobre el recipient (veure **Figura 3.15.b**). Un cop muntat, es va augmentant el voltatge aplicat al motor amb el voltímetre gradualment de manera que augmenta la força que aplica la pestanya a l'èmbol de la xeringa fins que s'apliqui la força mínima que permeti extreure el material per el capçal. S'apunta el valor de la massa calculada que permetrà calcular la força d'impressió amb l'equació 16:

$$F_{\text{impressió}} = m \cdot g \quad (16)$$

on $F_{\text{impressió}}$ correspon a la força d'impressió, m correspon a la massa mesurada amb la balança i g la gravetat.

3.5. Procés d'impressió

En aquest apartat s'explicarà amb detalls tots els passos que s'han seguit per a imprimir les mostres amb la impressora 3D utilitzant la tècnica de deposició de fil fos.

La impressora 3D utilitzada per a realitzar aquest treball és la BCN3D (veure **Figura 3.17.b**) fabricada per el centre CIM – Fundació UPC. Aquesta impressora consta de dos extrusors que es poden moure en l'eix x i z, i una base que permet els moviments en l'eix y. Per tal de controlar els moviments, es disposa d'una pantalla i un botó (veure **Figura 3.17.a**). Aquest botó serveix tant per poder triar l'operació a realitzar com per seleccionar com es vol imprimir.

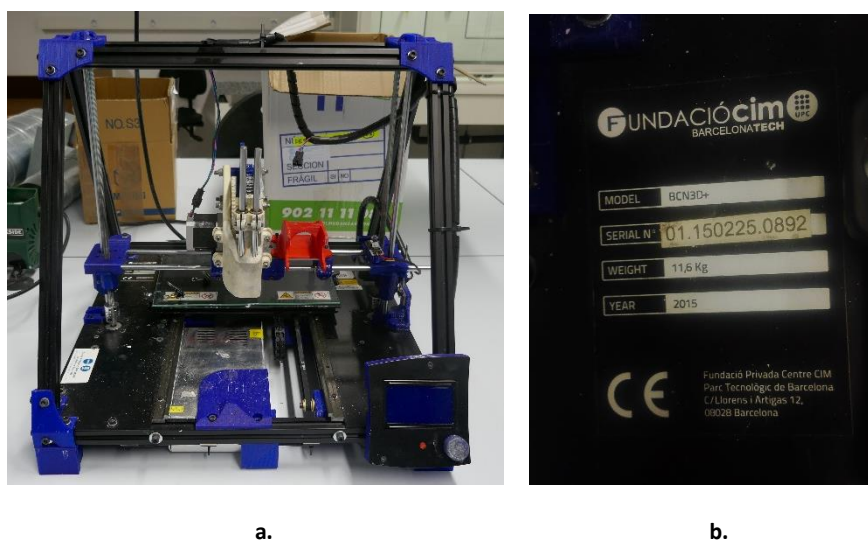


Figura 3.17.a. Imatge general de la impressora 3D model BCN3D +. **b.** Imatge de les especificacions de la impressora.

3.5.1. Desenvolupament de l'arxiu en 3D

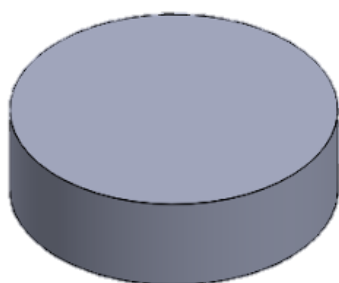
La mostra ceràmica desitjada s'ha desenvolupat usant dos softwares diferents i posteriorment convertint-ho a un G-code per tal de que la impressora pugui llegir el codi d'impressió. Per a dur a terme aquests dos passos s'ha seguit el següent procés:

- 1) Creació de l'arxiu CAD amb la geometria desitjada i
- 2) conversió de la geometria creada a un G-code.

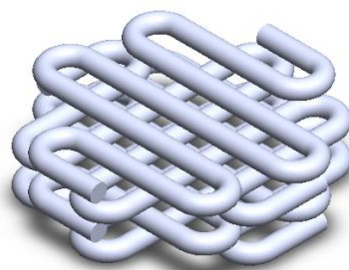
3.5.1.1. Creació de l'arxiu desitjat en CAD

Per a obtenir la geometria desitjada en l'arxiu final, s'ha creat en primer lloc l'arxiu en el software SolidWorks, i a continuació, amb l'ajuda del Netfabb Basic s'ha traslladat aquesta geometria per tal de tenir-la ben ubicada a l'origen de coordenades de l'impressora.

Primer de tot es crea la figura al software SolidWorks. A l'hora de decidir la geometria que s'imprimiria s'ha optat per un cilindre (veure **Figura 3.18.a**) per evitar les tensions residuals en el procés de sinterització que podrien aparèixer si s'hagués dissenyat una mostra quadrada o rectangular. La forma final desitjada (veure **Figura 3.18.b**) s'aconsegueix creant un cilindre en que, com s'explica en la secció 3.5.1.2, es crearà només amb un 50-70% de densitat, de manera que ens quedarà una estructura porosa. Les dimensions de la figura a imprimir són d'uns 20 mm de diàmetre x 6 mm d'alçada. S'ha de tenir en compte que l'alçada de la figura ha de ser un múltiple del diàmetre de l'extrusor (que és 1,37 mm però es considera 1,5 mm per l'efecte d'impressió, que implica que el material s'expandeix una vegada surt del capçal), és a dir, la figura impresa serà de 4 capes, com es pot observar en la **Figura 3.18.b**. Un cop s'ha creat l'arxiu, es desa en format STL.



a.



b.

Figura 3.18. a. Cilindre que s'ha creat per a imprimir la forma desitjada. b. Forma que es vol obtenir un cop la peça ha estat impresa.

A continuació, s'ha de posicionar la peça en l'origen de coordenades amb l'ajuda del software Netfabb Basic, ja que aquesta no ho està d'entrada (veure **Figura 3.19.a**). Per tal d'aconseguir-ho s'han de seguir els següents passos:

- 1) En primer lloc s'ha de traslladar la figura a la posició correcta (observar **Figura 3.19.b**) amb l'ajuda de les funcions *Move* i *Rotate parts* (veure **Figura 3.20.a**).
- 2) En segon lloc s'ha de reparar l'estructura clicant a *Repair button* (veure **Figura 3.20.b**), que permet tancar els triangles de l'estructura i d'aquesta manera poder realitzar la impressió.

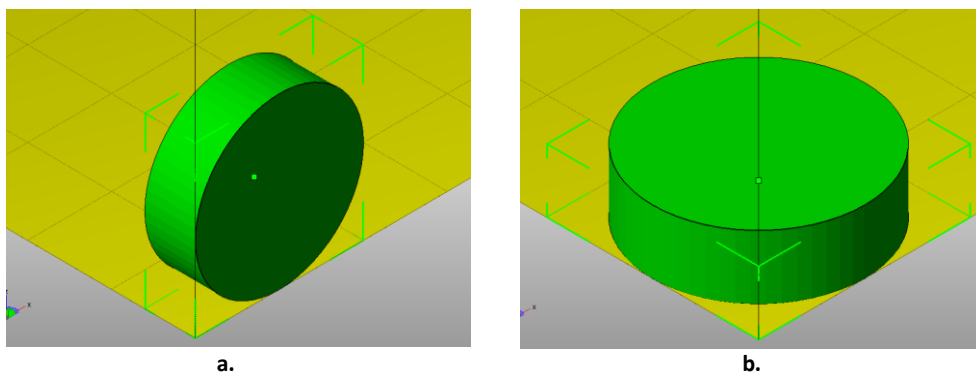


Figura 3.19. a. Imatge de la geometria mal posicionada. b. Imatge de la geometria col·locada a l'origen de coordenades.

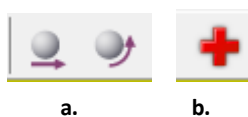


Figura 3.20. a. Botons que s'utilitzen per a moure i rotar la peça. b. Botó de *Repair*.

Per acabar, s'ha de desar l'arxiu reparat en format STL.

3.5.1.2. Conversió de la geometria: STL a G-code

Per tal de convertir el codi original de la peça en un codi d'impressió, s'ha utilitzat el software Slic3r. Aquest programa et permet transformar els arxius STL a G-code (el format que llegeix la impressora). A més a més, l'Slic3r permet també definir els principals paràmetres d'impressió (velocitat, alçada de les capes, etc).

Per començar, s'ha de treballar en el mode expert (*File* → *Preferences* → *Mode expert*). Això ens permet canviar els paràmetres d'impressió, en cas que es vulgui. En aquest cas, les variables que s'han tingut en compte són (veure **Taula 4**):

Taula 4. Explicació dels principals paràmetres a tenir en compte a l'Slic3r.

Paràmetre	Localització	Explicació	Valor assignat
Layer height	Print Settings → Layers and parameters	Es refereix a l'alçada de capa en general	1,5 mm
First layer height	Print Settings → Layers and parameters	És l'alçada de la primera capa	1,5 mm
Fill density	Print Settings → Infill	És la distància que existeix entre dues línies consecutives d'impressió	50%-100%
Fill patern	Print Settings → Infill	Són les diferents formes en les que es pot imprimir	Rectilinear
Diameter	Filament Settings → Filament	És el diàmetre de la xeringa	8,6 mm
Bed size	Printer Settings → General	Aquestes són les mesures totals de l'àrea d'impressió	x = 110 mm y = 240 mm
Print center	Printer Settings → General	Són les coordenades del centre de l'àrea d'impressió	X = 55 mm y = 120 mm
Nozzle diameter	Printer Settings → Custom G-code	És la mesura real del capçal	1,5 mm

Finalment, per a obtenir el G-code s'ha de retornar a la pàgina inicial i sobre el menú de *Plater* seleccionar *Export G-code* (veure **Figura 3.21**). Finalment, aquest arxiu s'ha d'emmagatzemar en una tarjeta SD.

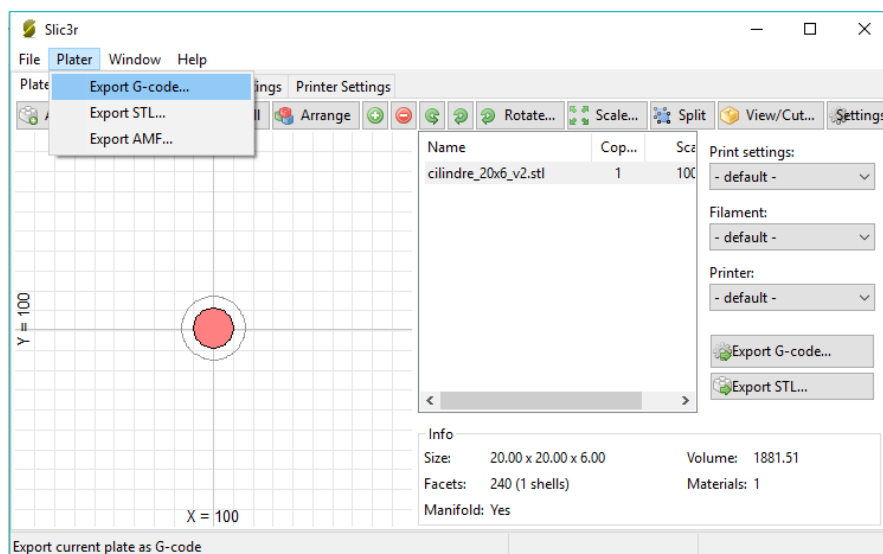


Figura 3.21. Menú per a exportar el G-code en el software Slic3r.

3.5.2. Preparació de la xeringa

És molt important donar una especial atenció a aquest apartat ja que té una repercussió directe en la qualitat de la impressió. D'això depèn que es pugui imprimir amb el mínim de bombolles d'aire possibles en l'interior de la pasta ceràmica.

Per tal d'omplir la xeringa s'han seguit els següents passos:

- 1) Amb l'ajuda d'una espàtula s'introdueix la pasta ceràmica dins d'una bossa. Un cop introduït tot el material que es desitja, es cargola la bossa per tal d'evitar que torni a sortir el material per on s'ha introduït. Es fa un forat a una de les cantonades per a poder extreure el material de forma controlada (veure **Figura 3.22.a**).
- 2) A continuació, s'introdueix el material a dins de la xeringa utilitzant la bossa com a màniga pastissera (veure **Figura 3.22.b**).
- 3) Finalment, un cop omplerta tota la xeringa, és important tancar-la introduint el pistó blanc per tal d'evitar que surti el material en el procés d'impressió (veure **Figura 3.22.c**).

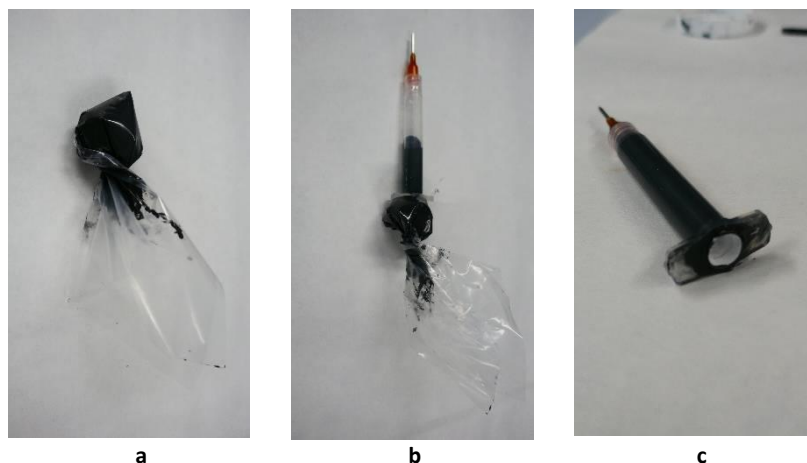


Figura 3.22.a. Imatge de la màniga pastissera plena amb el material a imprimir. **b.** Imatge del sistema d'emplenat de la xeringa. **c.** Imatge de la xeringa plena amb el material a imprimir.

3.5.3. Impressió

Una vegada la xeringa està preparada, ja es pot procedir a imprimir la mostra amb la impressora 3D.

En primer lloc s'ha de col·locar la xeringa dins del banc de la impressora per a poder extrudir el material, així doncs s'extreu l'extrusor de la impressora per a poder introduir així la xeringa dins de l'orifici (veure **Figura 3.23.a**). Es col·loca l'èmbol i l'extrusor sobre la xeringa per a poder comprimir el material forçant així a que surti per l'orifici del capçal.

Per a procedir a imprimir, s'ha de seleccionar des de la pantalla de la impressora la funció *Print from SD* (veure **Figura 3.23.b**). Per a que la mostra impresa es pugui manipular es diposita un paper absorbent sota de la xeringa per a que la mostra s'imprimeixi sobre d'aquest (veure **Figura 3.23.c**).

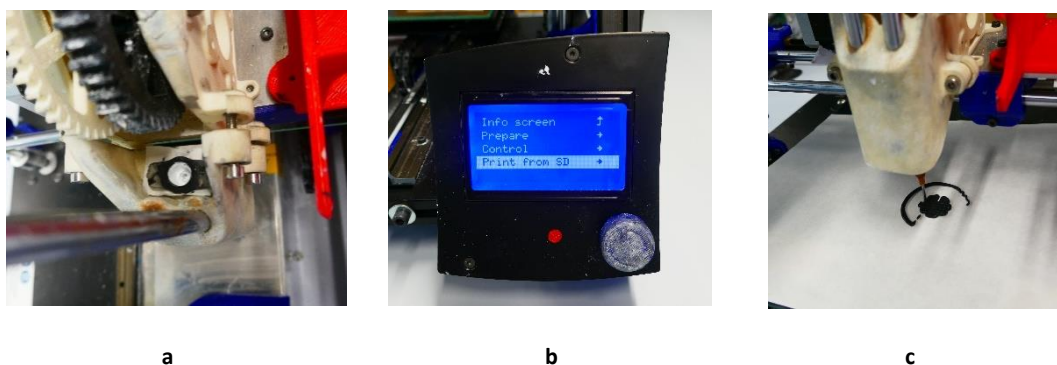


Figura 3.23.a. Imatge de la xeringa introduïda en el banc **b.** Funció *Print from SD* de la impressora **c.** Mostra en procés d'impressió sobre paper absorbent.

3.6. Procés d'assecat

Per a veure com es comporta la mostra un cop impresa se l'ha sotmès a diferents processos d'assecat:

- i) *Assecat a l'aire*: L'assecat a l'aire consisteix en situar la mostra en un espai protegit però sense aplicar-li cap tractament posterior, simplement a l'aire.
- ii) *Assecat a 90°C*: L'assecat a 90°C consisteix en introduir les mostres un cop impreses a un forn a 90°C durant 24 h per a veure com es comporten a nivell estructural. El forn utilitzat és el model "P SELECTA Digitheat TFT" (veure **Figura 3.24**).



Figura 3.24. Forn model "P SELECTA Digitheat TFT" que treballa a 90°C.

- iii) *Assecat en un dessecador de baix buit*: L'assecat en aquest dessecador implica introduir la mostra en un recipient com el que es mostra a la **Figura 3.25** en la que es provoca un baix buit (un buit a una pressió lleugerament per sota de la pressió atmosfèrica) de manera que es redueix la interacció de la mostra amb l'aire, i es pretén així reduir la pèrdua de volum.



Figura 3.25. Recipient de dessecat.

3.7. Sinterització

Es defineix el sinteritzat com un procés tèrmic d'un sistema de partícules individuals, amb o sense aplicació de pressió externa, amb la finalitat d'obtenir la seva unió o coalescència [39].

Aquest fenomen es presenta predominant en estructures en estat sòlid mitjançant transport de massa, que tenen lloc normalment a escala atòmica. Aquestes unions permeten millorar la resistència i disminuir l'energia lliure del sistema.

El sinteritzat es pot dividir en tres fases: Creixement del coll, densificació i tancament de les porositat.

En aquest treball el sinteritzat s'ha fet en dos forns: en un forn tubular (Hobersal) que treballa a 450°C i també s'han preparat mostres per tal de sinteritzar-les impreses sota condicions industrials (forn industrial de Sandvik, "SinterHip"). Els tractaments tèrmics que realitza aquest forn arriben a una temperatura màxima de 1450 °C .

3.7.1. Forn tubular

El forn tubular (Hobersal mod. ST-18) en el que s'ha realitzat el procés de sinterització es mostra en la **Figura 3.26**.



Figura 3.26 Forn tubular Hobersal mod. ST-18.

El tractament tèrmic que s'ha dut a terme per sinteritzar les mostres ha estat: escalfament de la mostra fins a 450°C, manteniment la temperatura durant una hora i refredament fins a la temperatura ambient. Tant la rampa d'escalfament com de refredament, s'ha mantingut constant a 3°C/min (veure **Figura 3.27**).

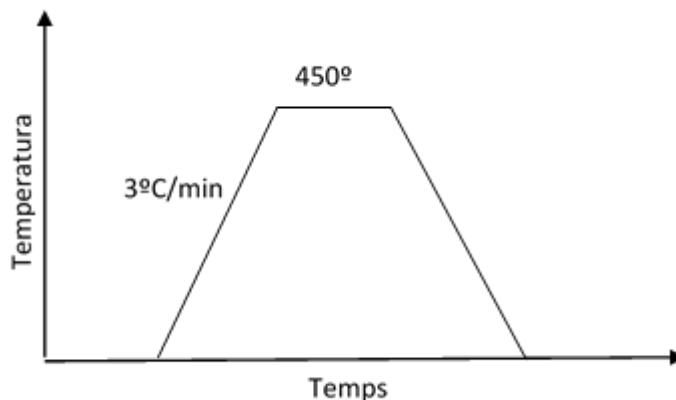


Figura 3.27. Esquema tractament dur a terme en forn tubular Hobersal mod. ST-18.

3.7.2. Forn industrial, SinterHip

El forn industrial del que disposen a l'empresa Sandvik és un forn tipic SinterHip. El SinterHip és un procés que s'utilitza per a que la matriu de carbur de tungstè es fusioni amb els grans de cobalt escalfant el material en verd. Aquest és un forn que treballa a altes pressions (entre 20 i 40 atm aproximadament)[10].

El tractament tèrmic de sinterització en aquest forn industrial, segueix un tractament com el que és mostra en la **Figura 3.28**. Inicialment es va escalfant a una velocitat lenta (0,05°C/min) fins a 450°C on es manté com a mínim durant 1 h i posteriorment s'incrementa la temperatura fins arribar a la temperatura màxima de sinterització (1450°C) aplicant una pressió d'entre 20 i 40 atm. aproximadament. Una vegada adquirida aquesta temperatura s'injecta argó (Ar) per tal de millorar l'adherència entre les partícules i reduir la porositat. El tractament sota una atmosfera d'Ar i el procés es pot similar a un procés de sinteritzat en calent a alta temperatura; tractament tipus HIP (*Hot Isostatic Pressure*).

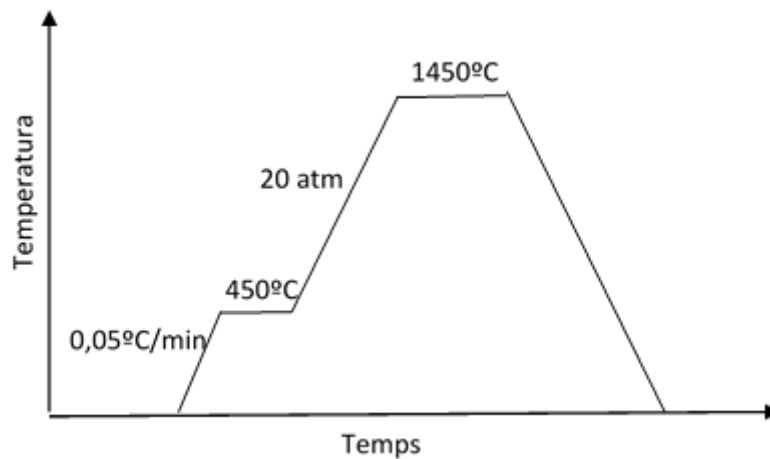


Figura 3.28. Esquema del tractament dut a terme en un forn tipus SinterHIP

3.8. Difracció de raig X

La difracció de raig X és una tècnica que s'utilitza per a obtenir informació sobre l'estructura cristal·lina dels materials. És important remarcar que és una tècnica no destructiva i que el material no pateix cap alteració (veure esquema de l'equip utilitzat en la **Figura 3.29**, Bruker D8 Advance).

Quan un raig arriba a la superfície d'un cristall amb qualsevol angle, una part d'aquest es dispersa per la capa d'àtoms de la superfície. La porció no dispersada penetra a la segona capa d'àtoms on una altra vegada una fracció és dispersa i així successivament. L'efecte acumulat d'aquesta dispersió des dels centres dels cristalls és la difracció del feix.

La difracció de raigs en una mostra policristal·lina permet identificar les diferents fases cristal·lines (degut a que tots els sòlids cristal·lins tenen un espectre característic) pel que fa al seu aspecte qualitatiu i quantitatiu.

En els espectres de difracció de raigs X es detecten diferents pics que es corresponen als diferents plans característics de les diferents fases. Per determinar la fracció de cada fase es necessari calcular l'àrea sota cada pic.



Figura 3.29. Equipament per a la difracció de raigs X, Bruker D8 Advance. [40]

4. Resultats i discussió

Tots els resultats i la informació obtinguda en el desenvolupament d'aquest treball final de grau estan agrupats i discutits al llarg d'aquesta secció.

Es divideix principalment en els següents apartats:

- I. Caracterització del material de partida.
- II. Estudi reològic de l'hidrogel i l'hidrogel carregat amb partícules ceràmiques.
- III. Estudi de la degradabilitat.
- IV. Força d'impressió.
- V. Problemàtica de la impressió 3D del material carregat amb partícules de WC.

4.1. Caracterització del material de partida

Per a caracteritzar el material utilitzat per a formar la pasta ceràmica, primer de tot s'han analitzat les principals propietats que cal tenir en compte per a obtenir una imatge detallada dels materials.

Aquestes propietats són:

- Mida de la partícula,
- densitat i
- superfície específica.

4.1.1. Mida de la partícula

La geometria òptima de les partícules per emprar en el procés d'impressió, s'aconsella que presentin una geometria esfèrica; la qual presenta una alta superfície específica. La mida de la partícula s'ha estudiat mitjançant microscòpia electrònica (FESEM) i Mastersizer tal i com s'explica a la *secció 3.1.1*.

En aquest apartat, s'han obtingut imatges dels materials de partida per veure quina era la geometria inicial de les partícules així com la mida mitjana de les mateixes. La micrografia de la mida de partícula per al Pluronic i pel WC es mostra en les **Figures 4.1 i 4.2**, respectivament.

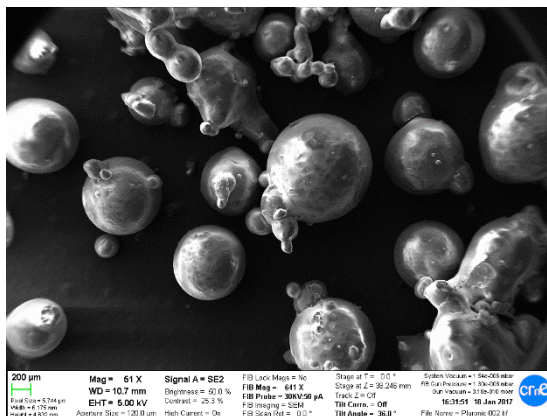
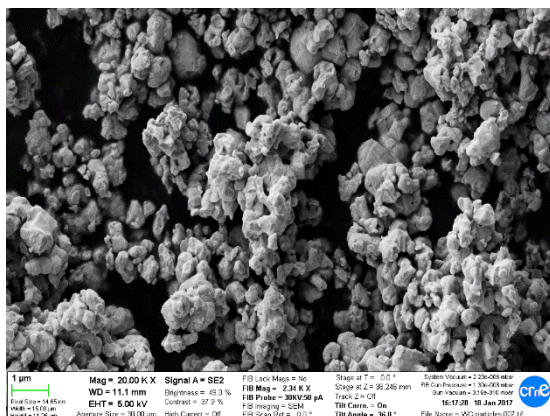
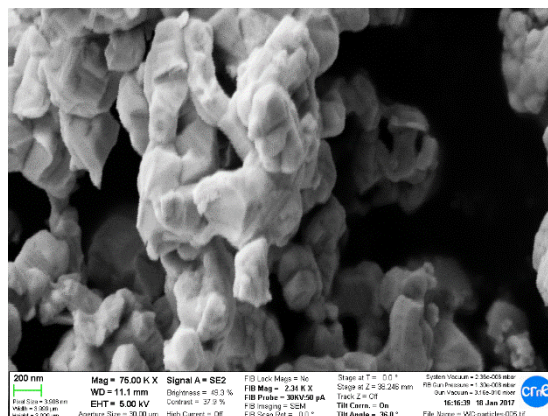


Figura 4.1. Micrografia FESEM per la mostra de Pluronic.



a



b

Figura 4.2.a. Micrografia general FESEM de WC i b. Magnificació FESEM en més detall de les partícules de WC.

Tal i com s’aprecia en la **Figura 4.1**, l’agent polimèric presenta una geometria esfèrica (òptima per al procés d’impressió), mentre que les partícules de WC presenten una geometria polimòrfica (veure **Figura 4.2**). També s’aprecia que les partícules de WC es troben aglomerades, veure **Figura 4.2.b**. Aquesta aglomeració, és degut a la hidratació de la pols de WC. Per tal de desaglomerar les partícules de WC, s’ha realitzat un tractament tèrmic a 150°C i posteriorment s’ha tornat a estudiar amb el FESEM les mostres obtingudes, veure **Figura 4.3**. Com s’aprecia en aquesta figura, el tractament tèrmic a baixa temperatura no permet desaglomerar-les. Per tant, amb l’objectiu d’acondiconar les partícules de WC, seria necessari:

- (i) realitzar una molturació mecànica en un moli d’àgata per tal d’evitar possibles contaminacions secundàries durant aquest procés, o
- (ii) Dissoldre les partícules de WC i atomitzar-les en un *Spray drier*.

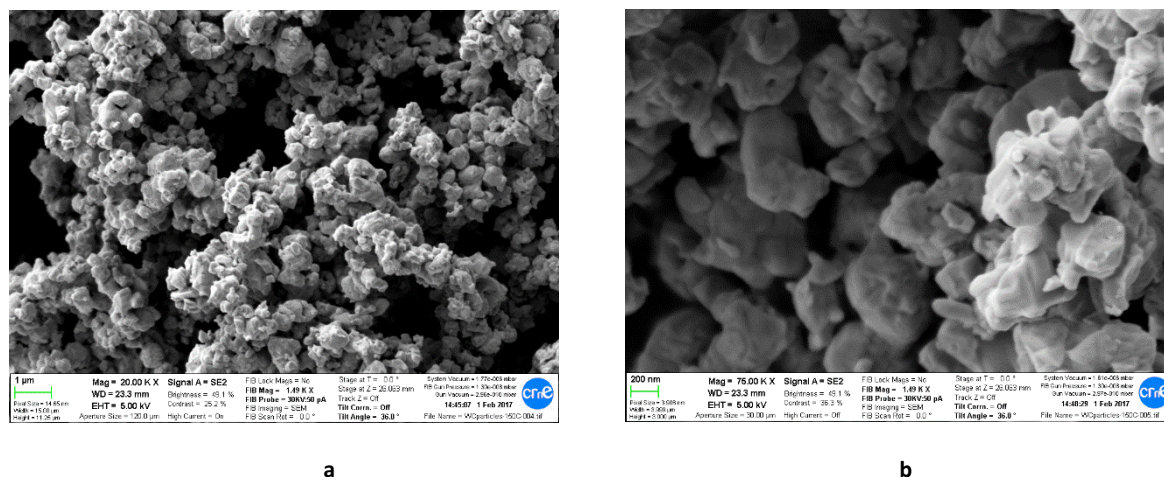


Figura 4.3.a Imatge FESEM del WC després del tractament tèrmic a 150°C. **b.** Imatge FESEM més detallada del WC després del tractament tèrmic a 150°C.

Tanmateix, la mida de partícula tant del material polimèric com ceràmic, s'ha determinat de manera directa. S'han obtingut un total de cinc micrografies per cada pols i s'han mesurat un total d'una vintena de partícules. Els resultats obtinguts es troben resumits en la **Taula 5**. Tal com s'aprecia l'error associat a les mesures es molt elevat, ficant de manifest la possibilitat d'una distribució bimodal de partícula, tal com s'aprecia en la **Figura 4.1 i 4.2.b**. La tendència obtinguda per les partícules de WC, es troba en concordança amb les dades obtingudes després de fer les pertinents mesures amb el Mastersizer. Mitjançant aquesta tècnica s'ha obtingut una distribució bimodal, on la mida de partícula promig oscil·la entre els 800 i 1100 nm. Els valors obtinguts amb el Mastersizer estan en concordança amb els valors reportats pel fabricant; Sandvik Hyperion.

Taula 5. Mida de partícules del Pluronic i del WC.

Material	Pluronic (nm)	WC (nm)
Mida de partícula	838 ± 161	631 ± 158

La divergència entre els resultats obtinguts amb el Mastersizer i per observació directa mitjançant FESEM és degut a que amb la tècnica FESEM s'ha analitzat un nombre de partícules no representatiu de la mostra d'estudi.

4.1.2. Densitat

La mesura de densitat de les partícules ceràmiques s'ha realitzat a partir del picnòmetre d'heli (veure secció 3.1.2.1 i l'Annex 2 "Càlculs emprats per a determinar la densitat"). S'han realitzat tres mesures i el resultat obtingut ha estat de 14,8440 ± 0,007 g/cm³.

4.1.3. Superfície específica

La mesura de la superfície específica de les partícules ceràmiques de WC, s'ha realitzat a partir de la tècnica BET (veure secció 3.1.3 i l'Annex 3 "Informe de la tècnica BET"). La superfície específica obtinguda per la tècnica BET és de 1,5676 m²/g.

4.2. Estudi reològic de l'hidrogel i l'hidrogel carregat

4.2.1. Viscositat

Els valors de viscositat en funció de la temperatura a diferents velocitats de cisalla (10, 25 i 50 s⁻¹) per a les mostres d'hidrogel i d'hidrogel carregades amb partícules ceràmiques de WC, es mostren en la **Figura 4.4** i **4.5** respectivament.

En la **Figura 4.4**, es pot observar que a mesura que s'incrementa el valor de la càrrega polimèrica de Pluronic, el valor de la viscositat va incrementant fins obtenir valors mínims de temperatura (≈ 4 °C) amb valors de viscositat compresos entre 50 i 70 mPa·s per la mostra M75/25; la qual conté un 25% de càrrega polimèrica, la màxima que s'ha estudiat. Tal i com es pot apreciar, els hidrogels depenen fortament de la velocitat de cisalla, presentant valors mínims per a valors de cisalla mínims (10 s⁻¹); mentre que per valors de cisalla relativament elevats (50s⁻¹) la viscositat s'incrementa considerablement. Aquesta dependència de la viscositat amb la velocitat de cisalla és degut a la naturalesa del polímer emprat per a fer l'hidrogel.

Tanmateix, cal destacar el canvi de comportament reològic que presenta l'hidrogel quan la temperatura es troba entre 20 i 30°C per la mostra amb una menor càrrega polimèrica (M85/15). En aquest rang de temperatures, la viscositat disminueix (aproximadament entre un 5 – 10% el valor de viscositat inicial), fent que l'hidrogel sigui molt més fluid que a temperatures superiors. Aquest mateix efecte es veu també per les mostres amb una major càrrega polimèrica. Tal i com es pot apreciar, a mesura que s'incrementa la càrrega polimèrica aquest mínim de viscositat es veu a temperatures d'estudi menor.

Per últim, es pot veure que l'evolució de la viscositat en funció de la temperatura; presenta una tendència similar a la reportada en la introducció en la secció 2.1.1 [3].

En la **Taula 6** es pot apreciar els valors de viscositat en funció de la velocitat de cisalla per cada un dels hidrogels estudiats en aquest treball final de grau a la temperatura a la que es realitzarà el procés d'impressió, aproximadament 20 °C.

Taula 6. Taula resum de la viscositat pels hidrogels estudiats en aquest treball final de grau a la temperatura a la que es realitzarà el procés d'impressió, aproximadament 20°C.

Mostra	Shear rate (s^{-1})	Viscositat (mPa·s)			
		Repetició 1	Repetició 2	Repetició 3	Mitjana
M85/15	10	0,58	2,57	1,47	1,47
	25	8,34	16,17	13,73	13,73
	50	14,11	12,77	13,14	13,14
M80/20	10	21,71	33,37	24,23	24,23
	25	38,84	37,43	38,67	38,67
	50	46,61	43,49	43,96	43,96
M75/25	10	549,56	534,82	521,47	534,82
	25	542,04	557,76	518,34	542,04
	50	510,32	516,01	510,84	510,84

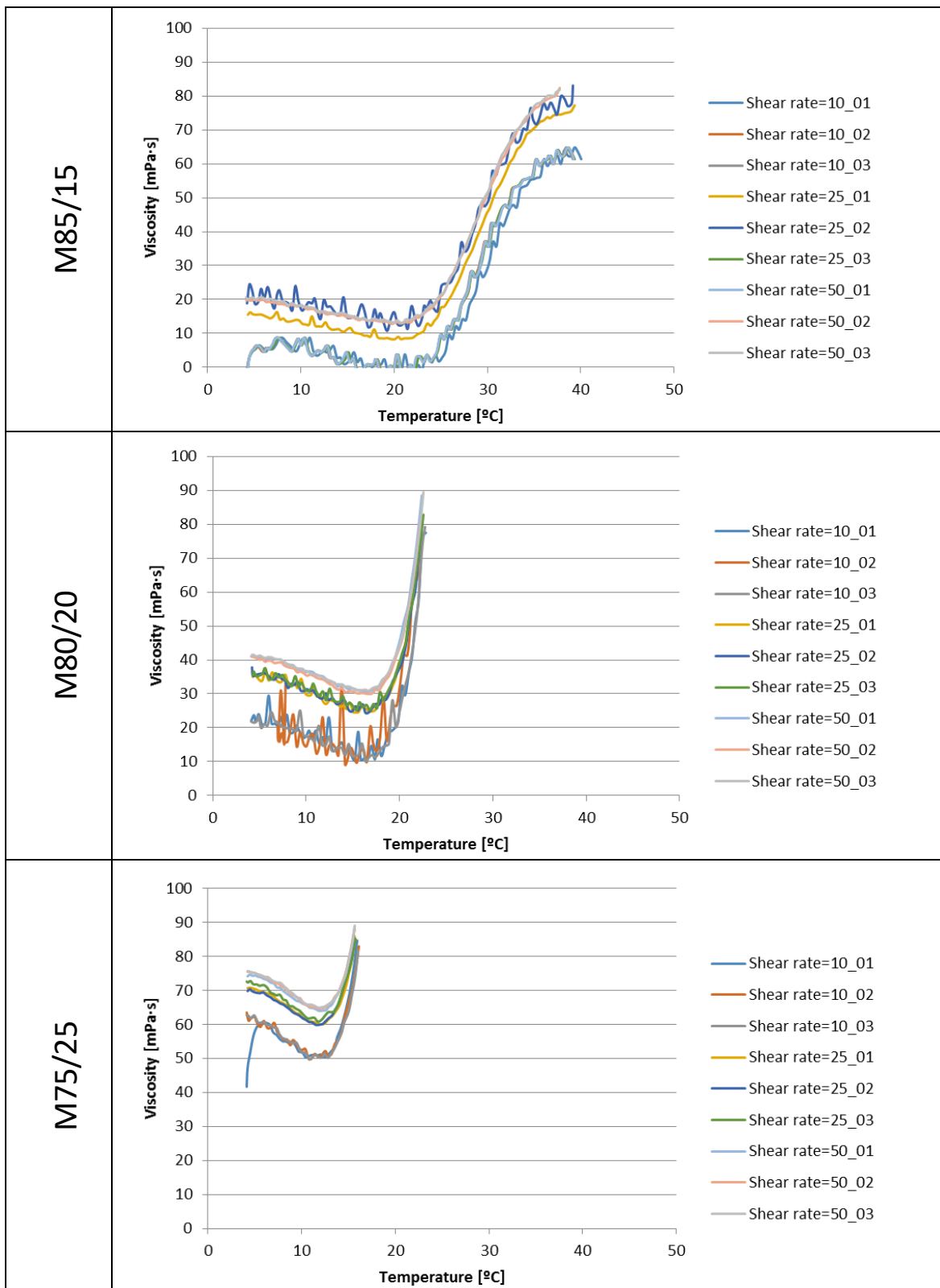


Figura 4.4. Representació gràfica de la viscositat en funció de la temperatura per les mostres d'hidrogel amb diferent càrrega polimèrica.

En la **Figura 4.5**, es poden observar l'evolució de la viscositat dels diferents hidrogels carregats amb material ceràmic (37%). La tendència és similar a la que s'ha mencionat anteriorment en la **Figura 4.4**. La principal diferència és que al afegir la càrrega ceràmica, els hidrogels carregats amb partícules de WC són independents de la velocitat de cisalla. Per tant, l'hidrogel d'estudi presenta un comportament dilatant, fent viable la utilització d'aquests hidrogels per a impressió 3D.

El valor de la viscositat dels diferents hidrogels carregats amb partícules de WC (37%) per a les diferents mostres d'estudi (aquestes dades han estat determinades a la temperatura d'impressió, $\approx 20^{\circ}\text{C}$), es troben resumits en la **Taula 7**. Tal i com s'aprecia, a mesura que s'incrementa la quantitat de material polimèric per a una mateixa càrrega ceràmica, els valors de viscositat van incrementant.

Taula 7. Taula resum de la viscositat pels hidrogels carregats amb partícules de WC (37%) estudiats en aquest treball final de grau a la temperatura a la que es realitzarà el procés d'impressió, aproximadament 20°C .

Mostra	Shear rate (s^{-1})	Viscositat ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)			
		Repetició 1	Repetició 2	Repetició 3	Mitjana
M85/15.37	10	9,17	6,54	5,94	6,54
	25	12,99	11,95	12,05	12,05
	50	13,3	13,48	13,43	13,43
M80/20.37	10	87,73	84,36	43,4	84,36
	25	50	48,57	47,58	48,57
	50	43,94	45,19	43,5	43,94
M75/25.37	10	549,32	479,48	461,32	479,48
	25	468,06	475,21	439,69	468,06
	50	402,85	406,69	397,74	402,85

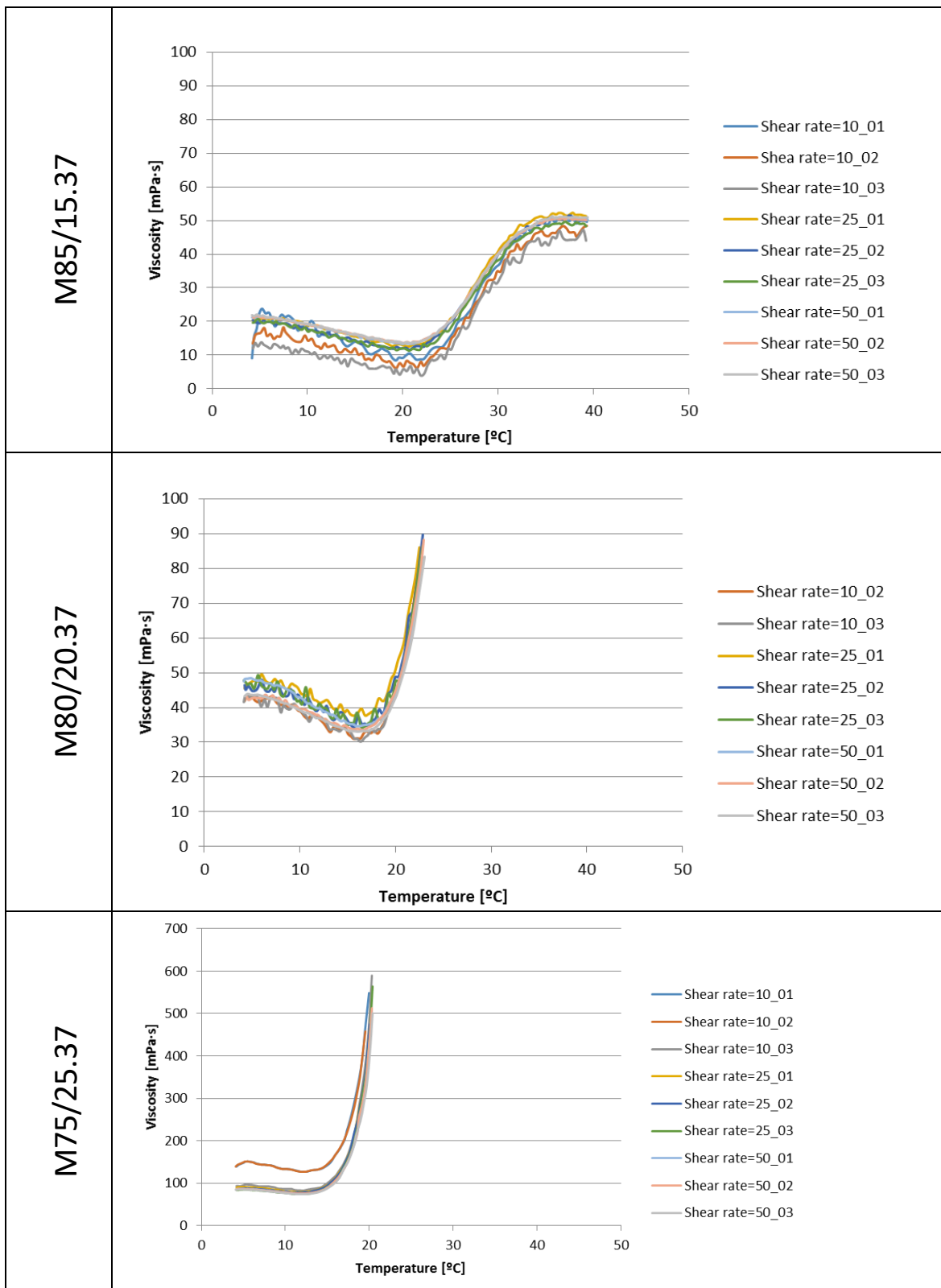


Figura 4.5. Representació gràfica de la viscositat en funció de la temperatura per les mostres d'hidrogel amb diferent càrrega polimèrica carregades amb material ceràmic (37%).

4.3. Estudi de la degradabilitat

Les pastes ceràmiques emprades per a impressió 3D, van perdre la seva coexistència a mesura que passa el temps. Aquesta degradació, és degut principalment a un procés lent però continu de sedimentació de les partícules ceràmiques. Amb l'objectiu de conèixer quin és l'hidrogel carregat amb partícules de WC que presenta una menor degradabilitat, s'ha imprès un fil d'aquesta pasta ceràmica d'una longitud aproximada de 2 cm i s'ha submergit en una dissolució 0,1M de NaCl. Mitjançant aquest procediment, es realitza un estudi accelerat de la integritat de les diferents pastes ceràmiques.

En les **Figures 4.6 i 4.7**, es pot observar les sèries de fotos que s'han pres per a cada mostra mitjançant dos capçals diferents d'impressió. El temps d'inspecció visual ha estat variable; 5 min. per a les dues primeres imatges i de 10 min. per a totes les altres.

Mostra	Capçal	0'	5'	10'	20'	30'	40'	50'	60'	70'	80'	90'
M75/25.45	0,58 mm											
	1,37 mm											
M75/25.37	0,58 mm											
	1,37 mm											
M75/25.30	0,58 mm											
	1,37 mm											

Figura 4.6. Estudi de la degradabilitat per a les mostres amb un 25% de Pluronic.


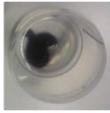








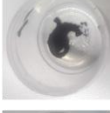


















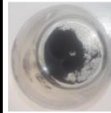
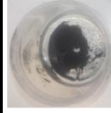
















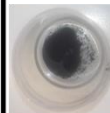
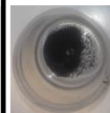
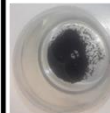

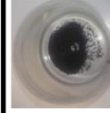
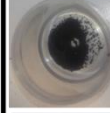

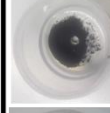
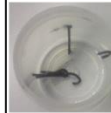
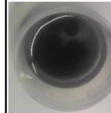



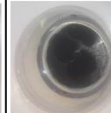

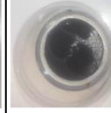
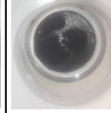


Mostra	Capçal	0'	5'	10'	20'	30'	40'	50'	60'	70'	80'	90'
M60/40.45	0,58 mm											
	1,37 mm											
M60/40.37	0,58 mm											
	1,37 mm											
M60/40.30	0,58 mm											
	1,37 mm											

Figura 4.7. Estudi de la degradabilitat per a mostres amb un 40% de Pluronic.

Tal i com s'aprecia en la **Figura 4.6** i **4.7** per a les mostres amb un 25 i un 40% de Pluronic respectivament, es pot observar clarament l'efecte de la degradació en les mostres amb aquest medi. Mitjançant inspecció visual, es pot valorar quines mostres mantenen més la consistència al llarg del temps i quins factors són els més determinants.

Un dels factors que més afecta a la degradació és el capçal amb el que s'ha extruït el material. El capçal de 0,58 mm manté per norma general millor la consistència davant l'efecte del medi clorat que el material extruït amb el capçal de 1,37 mm. Això es deu a l'efecte de la cisalla entre l'hidrogel carregat amb partícules ceràmiques i el capçal d'impressió. Tal i com s'ha mostrat en la secció anterior (*secció 4.2.1*), la velocitat de cisalla no té un efecte considerable en hidrogels carregats amb partícules ceràmiques. Al produir la pre-cisalla en un capçal de menor diàmetre, hi ha majors forces de fricció entre el material i el capçal d'impressió, produint un increment de temperatura a nivell local. Aquest increment de temperatura i degut a que el polímer emprat presenta una viscositat inversa; al incrementar-se lleugerament, permet mantenir millor la seva coexistència final.

Un altre dels factors que cal destacar és l'efecte que té la quantitat de Pluronic. Es pot observar com hi ha una tendència general a mantenir millor la consistència al llarg del temps per a les mostres menys carregades. Tal com s'ha observat en la secció anterior i concretament en la **Taula 7**, la pasta ceràmica amb un menor contingut de Pluronic té una menor viscositat. Per tant és més fàcil pre-cisallar aquest hidrogel durant el procés d'impressió fent que el fil d'impressió sigui continu (sense cap defecte d'impressió, tal com aire obstruït en l'interior de la mescla ceràmica, etc.). Mentre que per mostres amb una major càrrega polimèrica, la viscositat és major i al realitzar la mescla ceràmica aquesta presenta una major quantitat de defectes que l'hidrogel amb una menor quantitat de Pluronic. Al tenir una major densitat de defectes (per exemple, aire obstruït, etc.), durant el procés d'impressió per poder veure la seva estabilitat pot ser no continua, sent aquest fenomen el principal responsable de que les mostres amb una major quantitat de polímer presentin una pitjor consistència al llarg del temps.

Per últim, la quantitat de WC també té un efecte sobre la degradabilitat. Tant en la **Figura 4.6** com en la **Figura 4.7**, la quantitat de WC és la màxima a la part superior i disminueix a mesura que es baixa en la taula. Per norma general també, es pot veure com les mostres més carregades de material ceràmic mantenen millor la consistència. Això es deu a que els hidrogels carregats amb material ceràmic, presenten una major viscositat tal i com s'ha observat comparant les **Figures 4.4** i **4.5**. Per tant, al tenir una major viscositat, el material manté millor la consistència en l'estudi de degradabilitat.

4.4. Força d'impressió

La **Figura 4.8** mostra els valors obtinguts de la força d'impressió per a dues càrregues de Pluronic diferents (25 i 40 %) i cada mostra carregada amb 3 proporcions diferents de material ceràmic (30, 37 i 45 %). Finalment cada una de les 6 mostres s'ha imprès amb dos dimensions de capçals diferents (0,58 i 1,37 mm).

Primer de tot cal destacar la diferencia entre els valors de la mostra carregada al 25 % i la mostra carregada al 40%. La quantitat de Pluronic fa augmentar la força necessària per a extrudir el material, degut a que al incrementar la quantitat de Pluronic, l'hidrogel resultant presenta una major viscositat tal i com s'ha presentat en la *secció 4.2.1*.

Per altra banda s'observa com en tots els casos la força mínima necessària és major per al capçal de 1,37 mm. Això es deu a que el capçal de 0,58 mm, tot i ser més petit, és plàstic i el de 1,37 mm és metàl·lic. Es pot deduir que el capçal metàl·lic provoca una major fricció (*partícules ceràmiques/capçal*) provocant un increment local de la seva temperatura; i per tant degut a la naturalesa dilatant del Pluronic, durant el procés d'impressió l'hidrogel va incrementant la seva viscositat, fet que dificulta més l'extrusió d'aquest.

Per últim també s'observa una lleugera tendència a disminuir a mesura que es redueix la càrrega ceràmica. És a dir, quant més carregat està l'hidrogel, més alt és el valor de la força mínima necessària. Les partícules ceràmiques, com s'ha vist a la *secció 4.2.1*, fan augmentar la viscositat de les mostres, així que a major càrrega ceràmica, major viscositat es té, i per tant més dificultat per a imprimir.

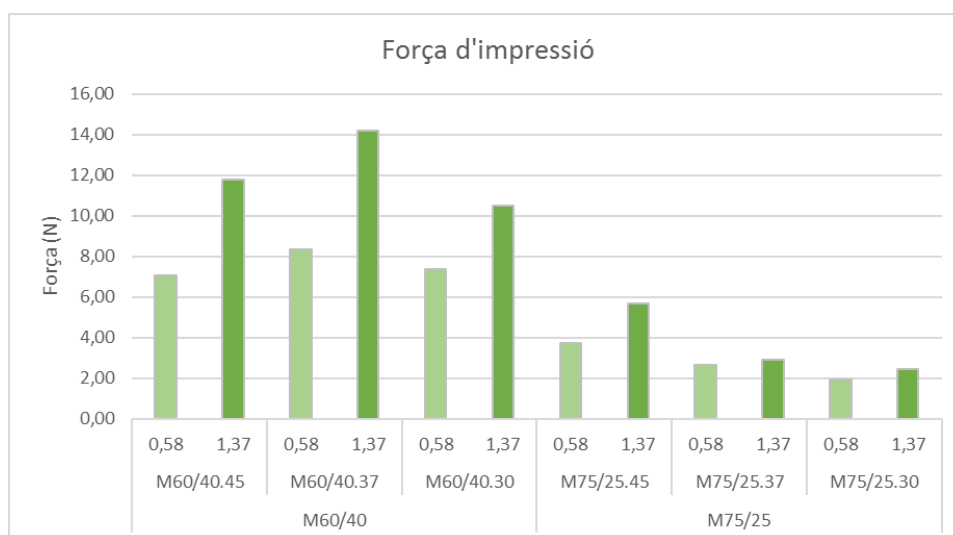


Figura 4.8. Representació gràfica de la força d'impressió per les diferents mostres estudiades al llarg d'aquest projecte final de grau.

4.5. Problemàtica en l'obtenció de la mostra final

En aquesta secció es descriuen els principals problemes o entrebancs que s'han trobat en el moment de la impressió, l'assecat i el procés de sinteritzat.

4.5.1. Problemàtica en la impressió

En el moment d'imprimir, des del procés d'emplenat de la xeringa fins al moment en que ha finalitzat la impressió, els principals entrebancs que han sorgit han estat:

- *Bombolles d'aire a la xeringa*: Tal i com s'explica a l'apartat 3.5.2 les bombolles (veure cercle en la **Figura 4.9**) que puguin aparèixer en el moment de la impressió van directament relacionades amb el sistema d'emplenat de la xeringa. Aquest problema es va intentar reduir al mínim amb el sistema de la màniga pastissera, però tot i així, han aparegut en algun moment bombolles que han perjudicat les mostres impreses. Cal mencionar que durant el procés de manipulació de la pasta ceràmica, s'ha d'anar amb molta cura, ja que ja s'està cisallant el material ceràmic i per tant modificant la seva viscositat. Aquest procés d'emplenat de la xeringa ha estat el sistema que ha produït menys efecte de cisalla a la pasta ceràmica.

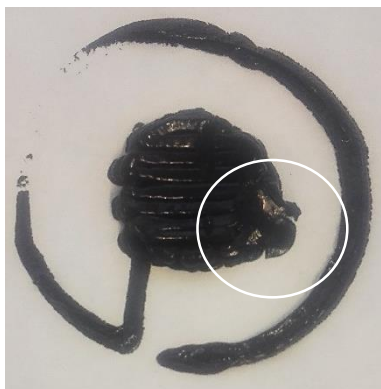


Figura 4.9. Mostra impresa on es visualitzen les conseqüències d'una bombolla d'aire en la xeringa.

- *Mostres massa líquides per imprimir*: Un cop creats els hidrogels, s'ha vist que dues de les proporcions escollides romanien líquides a temperatura ambient, és a dir, a la temperatura d'impressió (aproximadament 20 °C), fet que impossibilita la impressió d'aquestes (M80/20 i M85/15). La baixa concentració en Pluronic, és a dir, l'alta concentració en aigua fa que aquestes mostres tinguin una viscositat massa reduïda i per tant, que siguin líquides a la temperatura d'impressió.

- *Mostres gelificades que perden la consistència un cop impreses*: Tot i que algunes mostres són gels a temperatura ambient, un cop han estat impreses, degut a la variació de la temperatura ambient o d'altres factors externs, perden la consistència per la pressió hidrostàtica que exerceixen les capes superiors sobre la capa inferior quan aquesta no és prou resistent per a suportar-ho, veure **Figura 4.10**.



Figura 4.10. Mostres que no han mantingut la consistència un cop han estat impreses.

4.5.2. Problemàtica en l'assecat

En aquest subapartat s'expliquen els problemes que han sorgit amb els 3 mètodes que s'han dut a terme durant el procés d'assecat (veure secció 3.6 on estan detallats).

4.5.2.1. Assecat a l'aire

En el procés d'assecat a l'aire, el principal problema és la pèrdua de consistència degut a la pressió hidrostàtica que exerceixen les capes superiors sobre les inferiors quan aquestes no han assecat prou ràpid i no poden mantenir la geometria.

Tanmateix, degut a la pèrdua d'aigua de manera no controlada, el volum final de la mostra no s'ha pogut controlar, cosa que fa que perdin la forma original com es mostra en la **Figura 4.11** on les capes inferiors han perdut la geometria inicial i la seva consistència.

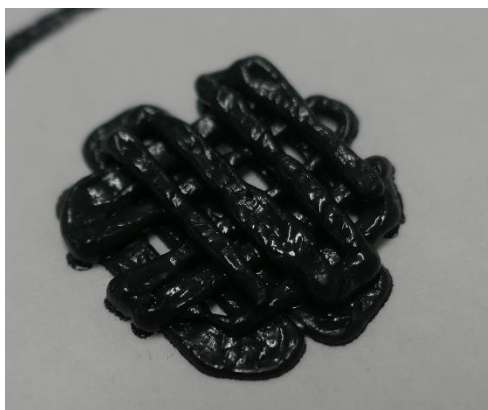


Figura 4.11. Imatge on s'aprecia la pèrdua de consistència en les capes inferiors.

4.5.2.2. Assecat controlat en estufa a 90°C

L'assecat a 90°C s'ha dut a terme per tal de controlar la pèrdua d'aigua i intentar mantenir la consistència de la peça impresa. Al incrementar la temperatura, ja que s'ha observat en la *secció 4.2.1* que el material incrementa la seva viscositat, es creia que al mantenir la mostra en un ambient amb una temperatura superior a la temperatura ambient, el material mantindria la seva coexistència per l'increment de viscositat, però això no ha estat així. Al introduir la mostra en un forn que ja estava estable a 90°C. El principal inconvenient per la pèrdua de coexistència, ha estat degut a la velocitat a la que ha estat sotmesa la mostra una vegada s'ha introduït al forn (ja que aquest ja estava estable a 90°C). La mostra comença a perdre aigua de manera descontrolada, pel que ha perdut igualment la consistència com s'observa a la **Figura 4.12.a i 4.12.b** Una possible solució hagués estat introduir les mostres en l'interior de l'estufa i poder regular la velocitat d'escalfament del forn fins arribar a la temperatura desitjada, 90°C.

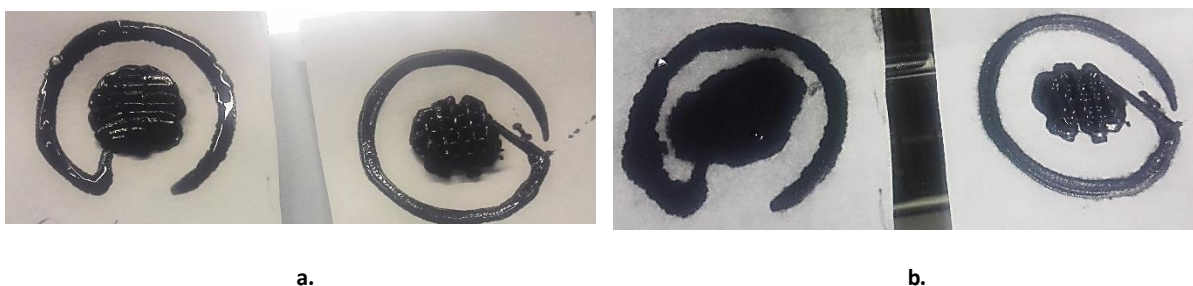


Figura 4.12.a. Mostres abans de ser dipositades al forn a 90°C. **b.** Mostres després d'estar 24 hores al forn a 90°C.

4.5.2.3. Assecat en un dessecador de baix buit

Les mostres assecades en un dessecador de baix buit presenten una millor resistència al llarg del temps que les assecades a l'aire o al forn a 90°C (veure **Figura 4.13**). Tot i això, encara es perd una mica la consistència i la geometria inicial, pel que no s'ha aconseguit al 100% el resultat esperat.

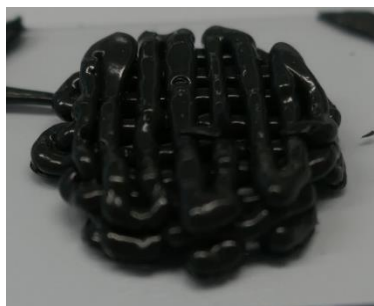


Figura 4.13 Mostra assecada en una cambra de baix buit.

4.5.2.4. Possibles solucions

Una de les possibles solucions a l'assecat podria ser un procés de liofilització que consisteix en deshidratar les mostres sotmetent-les a una ràpida congelació i eliminant el gel posteriorment mitjançant un lleuger escalfament al buit que el transforma en vapor. Mitjançant aquesta tècnica es creu que les mostres impreses mantindrien la seva geometria inicial.

4.5.3. Problemàtica en la sinterització

El sinteritzat de les mostres impreses, s'ha realitzat en un forn tubular (Hobersal mod. ST-18), on s'ha produït amb una rampa de temperatura massa elevada ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$), que produeix que les mostres perdin l'aigua d'una manera no controlada, i per tant perdin la consistència. A més a més, industrialment, en el procés de sinteritzat del WC-Co es produeix a 20-30 MPa de pressió, mitjançant els forns SinterHIP, els quals no estan disponibles a la universitat així que no s'ha pogut realitzar.

L'empresa Sandvik si que disposa d'aquest forn que realitza un sinteritzat a 20-30 MPa, però abans de realitzar el sinteritzat s'ha de conèixer l'estabilitat de les mostres a baixa temperatura, ja que l'empresa realitza una etapa prèvia al procés de sinteritzat a baixa temperatura, 450°C durant 1 hora. Per tant, una vegada les mostres han estat impreses, s'ha realitzat un tractament tèrmic a baixa temperatura; s'ha escalfat la mostra fins assolir la temperatura desitjada, 450°C (la velocitat d'escalfament i els diferents platons intermedis no és mostren en aquest treball final de grau per motius de confidencialitat amb l'empresa Sandvik). Per manca de temps, fins a dia d'avui només, s'han pogut realitzar dos tractaments tèrmics per la mostra M60/40.60 i M60/40.45, respectivament; un a 450°C durant dues hores (Mostra 1) i l'altre a 450°C durant una h (Mostra 2). Una vegada s'ha realitzat aquest tractament tèrmic a baixa temperatura, s'observa que les mostres no presenten cap integritat mecànica i el material imprès s'ha convertit en pols (veure **Figura 4.14.a** per a la Mostra 1 i **Figura 4.14.b** per a la Mostra 2). Per conèixer si a aquesta temperatura el material polimèric emprat en l'hidrogel encara es troba dins de l'hidrogel així com si s'ha produït alguna fase no desitjada o a baixa temperatura, s'ha realitzat un anàlisi mitjançant DRX. S'ha realitzat també el DRX de la pols original per conèixer l'espectre de referència, veure **Figura 4.15** (secció 4.5.3.1).

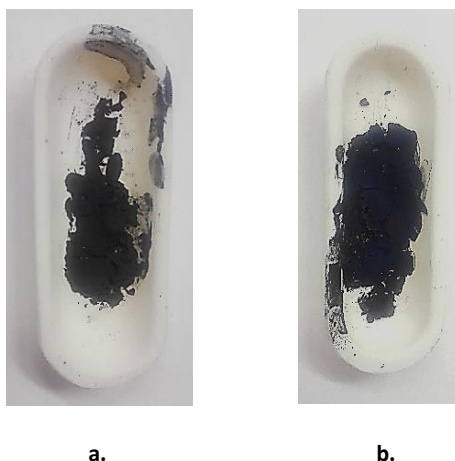


Figura 4.14. Mostres resultants del sinteritzat a 450°C al forn de Hobersal **a.** Mostra M60/40.60 amb tractament de dues hores. **b.** Mostra M60/40.45 amb un tractament d'una hora.

4.5.3.1. Difracció de raig X de mostres sinteritzades a baixa temperatura

En la **Figura 4.15**, es pot observar la difracció de raig X corresponent a la pols del WC subministrada per l'empresa Sandvik, la mostra 1 corresponent a una mostra d'hidrogel carregat amb WC (60%) en el que se li ha aplicat un tractament tèrmic a 450°C de dues hores i la mostra 2 que correspon a una mostra d'hidrogel carregat amb WC (45%) en el que se li ha aplicat un tractament tèrmic a 450°C d'una hora.

Es pot observar que la difracció corresponent a la mostra 1 dóna uns pics molts similars als de la pols tret de petites diferències (veure * en la **Figura 4.15**). En la mostra dos en canvi, predominen uns pics de difracció molt diferents als de la pols de partida i lleugerament menys intensos que en la mostra 1 (veure * en la **Figura 4.15**). Això és creu que pot ser degut als productes de descomposició del Pluronic. Per tal de validar aquesta suposició s'han realitzat anàlisis termogravimètrics per veure la descomposició de l'hidrogel i l'hidrogel carregat amb material ceràmic per veure a quina temperatura el nostre material es començava a descomposar (resultats no mostrats en aquest treball final de grau per problemes tècnics).

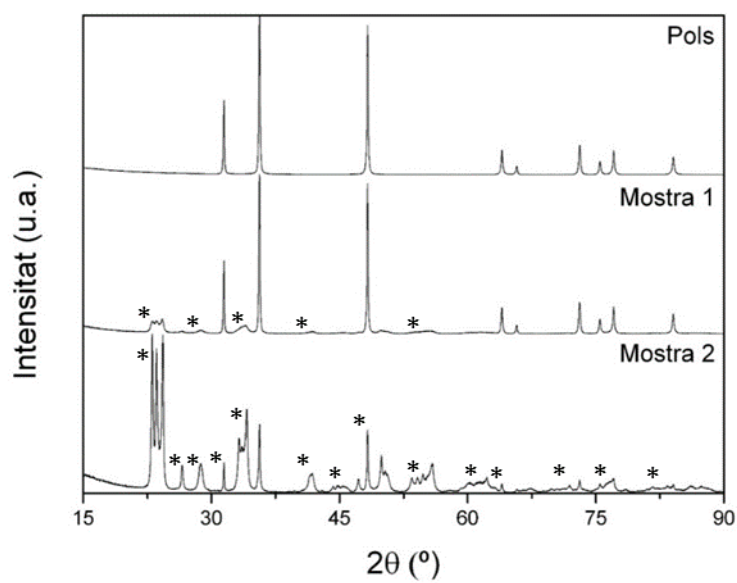


Figura 4.15. Resultat de la difracció de raig X. La pols correspon a la pols de WC subministrada pel fabricant. La Mostra 1 correspon a una mostra M60/40.60 amb un tractament de 450°C durant 2 h i la Mostra 2 correspon a una mostra M60/40.45 amb un tractament de 450°C durant 1 h.

5. Anàlisi de l'impacte ambiental

L'impacte mediambiental d'aquest projecte és gairebé nul, ja que els processos realitzats per a la elaboració de mostres han estat nets, és a dir, sense utilitzar cap residu tòxic. Tot i que no s'hagin generat aquest tipus de residus, se n'han generat d'altres com plàstics, mostres mal impreses, consum excessiu d'aigua, paper, etc. Aquests residus s'han introduït en contenidors degudament etiquetats per al seu tractament per part de la Universitat Politècnica de Catalunya.

Un impacte ambiental que sí que cal destacar és el consum d'energia degut a l'ús dels diferents instruments emprats per a la realització del treball. Els que més energia han consumit són els forn (tant el de 450°C durant 3 hores com el de 90°C durant 24 h) ja que es requereix molta energia per a assolir aquesta temperatura i mantenir-la. Altres aparells com el reòmetre, el SpeedMixer o els aparells de microscòpia han gastat també una gran quantitat de recursos energètics, els quals provenen majoritàriament de combustibles fòssils que emeten CO₂ a l'atmosfera en el procés de combustió., al mateix temps que es redueixen les reserves dels recursos.

Conclusions

Tot i que el metall dur és un material àmpliament estudiat i utilitzat, no és tant extens l'estudi que s'ha realitzat de substitutius al cobalt, així doncs s'està començant a obrir portes a lligants alternatius que no posin en perill ni la salut de l'operari que el manipula ni la del usuari final.

La tècnica d'impressió 3D es presenta com una ferma candidata a donar suport a aquestes investigacions ja que obra molt el ventall de possibilitats en el procés de fabricació i la complexitat de formes i estructures que permet obtenir d'una manera molt més ràpida mostres o peces de geometries molt variades.

En aquest treball de final de grau s'han fabricat mostres amb un rang de proporcions de material polimèric i de càrrega ceràmica per a valorar quina combinació funciona millor. A continuació es mostren les conclusions més destacades:

- Mitjançant la impressió 3D s'ha pogut imprimir un material ceràmic amb una geometria complexa tipo matriu tridimensional (*scaffold*) en la que es pot variar les dimensions d'una manera molt fàcil si es necessari.
- La viscositat de les mostres és directament proporcional a la quantitat de Pluronic i a la quantitat de WC d'aquestes.
- Existeix una relació directe entre la viscositat de les mostres i la força d'impressió necessària per a extrudir el materials per al capçal. A més viscositat, més força es necessita.
- Les mostres que han presentat unes millors propietats per al procés d'impressió han estat les M60.40/45, ja que les altres presenten una viscositat massa reduïda.
- Les mostres que han suportat millor la degradació enfront a un medi clorat han estat les M75/25.37 i M60/40.45. Aquest fenomen s'atribueix a possibles canvis microestructurals de l'hidrogel carregat durant el procés d'impressió; efectes de pre-cisalla.
- Per tal de mantenir la integritat de les mostres impreses, és requereix una velocitat d'escalfament lo suficientment lenta (inferior a 3°C) per tal de permetre l'evaporació paulatina de l'aigua i la calcinació del material polimèric.

Pressupost i/o Anàlisi Econòmica

MATERIAL UTILITZAT			
Producte	Quantitat	Cost per unitat	Cost
Carbur de Tungstè	0,35 kg	0€/kg*	0,00 €
Pluronic	0,40 kg	230€/kg	92,00 €
Aigua destil·lada	1,20 kg	0,8€/kg	0,96 €
Acetona	0,20 kg	10€/Kg	2,00 €
SUBTOTAL			94,96 €

CARACTERITZACIÓ DE LES MOSTRES			
Servei	Quantitat	Cost per unitat	Cost
Impressora 3D	35h	15€/h	525,00 €
Balança	2h	12,46€/h	24,92 €
SpeedMixer	3h	6,05€/h	18,15 €
Picnòmetre d'heli	6h	7,61€/h	45,66 €
Tècnica BET	6h	24,2€/h	145,20 €
FESEM	5h	43,81€/h	219,05 €
Mastersizer	5h	53,01€/h	265,05 €
Reòmetre	50h	12,1€/h	605,00 €
Forn a 90°C	24h	12,1€/h	290,40 €
Forn a 450°C	2 mostres	23,24€/mostra	46,48 €
DRX	4h	24,68€/h	98,72 €
SUBTOTAL			2.283,63 €

ALTRES COSTOS	
Concepte	Cost
Material de laboratori	200,00 €
Ús del laboratori	2.000,00 €
Material d'oficina	40,00 €
SUBTOTAL	2.240,00 €

COST DE L'ENGINYERIA PER PART DE LA PROJECTISTA			
Concepte	Quantitat	Cost per unitat	Cost
Caracterització del material	90 h	30€/h	2.700,00 €
Preparació de mostres	40 h	30€/h	1.200,00 €
Caracterització de les mostres	70 h	30€/h	2.100,00 €
Desenvolupament de la memòria	100 h	30€/h	3.000,00 €
SUBTOTAL			9.000,00 €

* El cost per unitat és de 0€/kg ja que el material ha estat subministrat per l'empresa Sandvik.

COST DE L'ENGINYERIA DE SUPORT

Concepte	Quantitat	Cost per unitat	Cost
Tècnic especialista FESEM	5h	50€/h	250,00 €
Tècnic especialista Mastersizer	5h	50€/h	250,00 €
Tècnic especialista tècnica BET	6h	50€/h	300,00 €
Tècnic especialista picnòmetre d'heli	6h	50€/h	300,00 €
Tècnic especialista en DRX	4h	50€/h	200,00 €
Director del TFG	50h	70€/h	3.500,00 €
SUBTOTAL			4.800,00 €

COST TOTAL DEL PROJECTE

Concepte	Cost
Cost total associat al material utilitzat	94,96 €
Cost total associat a la caracterització de les mostres	2.283,63 €
Cost total associat a altres costos	2.240,00 €
Cost total associat al cost de l'enginyeria	9.000,00 €
Cost total associat al cost de l'enginyeria de suport	4.800,00 €
TOTAL	18.418,59 €

Annex 1: Fitxa tècnica del Pluronic F-127

<p style="font-size: 1.2em; font-weight: bold; color: #0056b3;">Technical Bulletin</p> <p style="font-size: 1.5em; font-weight: bold; color: #0056b3;">Pluronic® F127</p> <p style="font-size: 1.2em; font-weight: bold; color: #0056b3;">Block Copolymer Surfactant</p>	<p style="font-size: 0.8em; margin: 0;">Helping Make Products Better™</p> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;"> <p style="font-size: 1.2em; font-weight: bold; margin: 0;">BASF</p> <p style="font-size: 0.8em; margin: 0;">The Chemical Company</p> </div>
--	---

Pluronic F127 is a difunctional block copolymer surfactant terminating in primary hydroxyl groups. A nonionic surfactant that is 100% active and relatively nontoxic.

Shelf Life:

BASF will endorse the results on the certificate of analysis for a period of up to two years from the date of manufacture for material in original, unopened, properly stored containers. Beyond two years, we recommend the quality of the material be confirmed prior to use, by retesting the certificate of analysis parameters.

Standard packaging:

Cast solid – 55-gallon, non-returnable steel drum. (470 pounds net, 510 pounds gross)

Micropastille – 57-gallon, non-returnable fiber drum. (250 pounds net, 265 pounds gross)

Please refer to the Material Safety Data Sheet (MSDS) for this product for instructions on safe and proper handling and disposal.

Specifications	
Cloud point (10% aqueous).....	>100°C
Color, APHA	120 max.
Water, weight %.....	Cast Solid–0.4 max. Micropastille–0.75 max.
pH (2.5% aqueous).....	6.0 – 7.4

Typical physical properties	
Form.....	Cast solid / Micropastille
Average molecular weight.....	12600
Specific gravity, 77°/25°C.....	1.05
Viscosity, cps at 77°C	3100
Melt Point.....	56°C
Cloud point (1% aqueous).....	>100°C
Foam height (Ross Miles, 0.1% aqueous at 50°C).....	40 mm
Surface tension (0.1% aqueous).....	41 dynes/cm at 25°C
HLB.....	22
Solubility in water at 25°C.....	>10%

Annex 2: Càlculs emprats per a determinar la densitat

En aquest apartat es mostren les dades de densitat del WC obtingudes a partir de volum obtingudes amb el picnòmetre d'heli i el pes calculat. L'expressió utilitzada per determinar la densitat de les partícules ceràmiques és:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{A2.1})$$

Primer de tot s'ha determinat el volum total (*mostra + bola*) amb el picnòmetre d'heli, que és de:

$$V_{m+b} = 1,4405 \pm 0,0007 \text{ cm}^3 \quad (\text{A2.2})$$

I s'ha calculat el volum de la bola per a poder així obtenir el volum la mostra:

$$V_b = 0,7185 \text{ cm}^3 \quad (\text{A2.3})$$

$$V_m = V_{m+b} - V_b = 0,7220 \text{ cm}^3 \quad (\text{A2.4})$$

A continuació s'ha pesat tot el conjunt, de manera que hem obtingut la massa total del conjunt (*mostra + portamostra + bola*). El pes total és:

$$m_{m+p+b} = 43,5587 \text{ g} \quad (\text{A2.5})$$

Per a poder obtenir la massa de la mostra en sí, s'ha pesat per separat el portamostres i la bola. Els valor obtinguts és troben resumits en la **Taula A.2.1**.

Taula A.2.1. Resum de les masses

Magnitud	Símbol	Valor
Massa del portamostres (g)	m_p	22,1166
Massa de la bola (g)	m_b	10,7247

Així doncs, obtenim la massa de la mostra a partir de la següent equació:

$$m_m = m_{m+p+b} - m_p - m_b = 43,5587 - 22,1166 - 10,7174 = 10,7174 \text{ g} \quad (\text{A2.6})$$

A partir de tots aquests càlculs presentats al llarg d'aquest Annex, ens permeten obtenir la densitat de la mostra, veure **Taula A.2.2**.

Taula A2.2: Taula resum.

Magnitud	Símbol	Valor
Massa de la mostra (g)	m_m	10,7174
Volum de la mostra (cm ³)	V_m	0,7220
Densitat de la mostra (g/cm ³)	ρ_m	14,8440

Annex 3: Informe de la tècnica BET



ASAP 2020 V3.01 H

Unit 1

Serial #: 769

F

Sample: wc1 roa 30_03_2017
 Operator:
 Submitter:
 File: C:\2020\DATA\2017\WC1ROA.SMP

Started: 03/04/2017 15:13:15	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 04/04/2017 0:10:43	Analysis Bath Temp.: 77.449 K
Report Time: 05/05/2017 10:32:17	Thermal Correction: No
Sample Mass: 22.3078 g	Warm Free Space: 15.4464 cm ³ Measured
Cold Free Space: 45.8356 cm ³	Equilibration Interval: 10 s
Low Pressure Dose: None	Automatic Degas: Yes

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.287977615: 1.5378 m²/g

BET Surface Area: 1.5676 m²/g

t-Plot Micropore Area: 0.1951 m²/g

t-Plot External Surface Area: 1.3725 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 1.287 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 1.3615 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores
 less than 309.5839 nm diameter at P/Po = 0.993730136: 0.005060 cm³/g

t-Plot micropore volume: 0.000092 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.004891 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
 between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.004842 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 12.91041 nm

BJH Adsorption average pore diameter (4V/A): 15.1950 nm

BJH Desorption average pore diameter (4V/A): 14.2257 nm



ASAP 2020 V3.01 H

Unit 1

Serial #: 769

Page 2

Sample: wc1 roa 30_03_2017
 Operator:
 Submitter:
 File: C:\2020\DATA\2017\WC1ROA.SMP

Started: 03/04/2017 15:13:15
 Completed: 04/04/2017 0:10:43
 Report Time: 05/05/2017 10:32:17
 Sample Mass: 22.3078 g
 Cold Free Space: 45.8356 cm³
 Low Pressure Dose: None

Analysis Adsorptive: N2
 Analysis Bath Temp.: 77.449 K
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 15.4464 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 10 s
 Automatic Degas: Yes

Isotherm Tabular Report

Relative Pressure (P/Po)	Absolute Pressure (mmHg)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	Elapsed Time (h:min)	Saturation Pressure (mmHg)
0.009583430	7.365682	0.2787	00:55	768.772217
0.038038014	29.234238	0.3304	01:36	
0.062636248	48.138145	0.3556	01:43	
0.083591787	64.242065	0.3731	01:47	
0.110654737	85.038498	0.3927	01:50	
0.135375922	104.034950	0.4091	01:54	
0.161215565	123.890968	0.4250	01:57	
0.185937551	142.886780	0.4396	01:59	
0.211697493	162.679535	0.4542	02:02	
0.238817377	183.516617	0.4693	02:05	
0.262528038	201.734421	0.4824	02:08	
0.287977615	221.286697	0.4961	02:10	
0.315140855	242.155060	0.5108	02:13	
0.339007885	260.491455	0.5237	02:16	
0.362921406	278.861481	0.5365	02:18	
0.387472889	297.722809	0.5498	02:21	
0.412375054	316.851257	0.5632	02:23	
0.437616730	336.241882	0.5771	02:26	
0.462893164	355.658752	0.5912	02:28	
0.488020257	374.958191	0.6056	02:30	
0.512949894	394.107574	0.6203	02:33	
0.537653636	413.082947	0.6354	02:35	
0.563176187	432.684387	0.6517	02:37	
0.588615516	452.221191	0.6688	02:40	
0.613570351	471.387878	0.6866	02:43	
0.638915522	490.851074	0.7057	02:45	
0.664046808	510.149261	0.7263	02:48	
0.689234208	529.489868	0.7484	02:51	
0.714378608	548.796753	0.7725	02:54	
			02:57	
			02:59	768.206421
0.739439313	568.050720	0.7990	03:02	
0.764666261	587.442505	0.8288	03:06	
0.789107401	606.231384	0.8613	03:10	
0.814080326	625.426392	0.8994	03:13	
0.839000393	644.587952	0.9449	03:18	
0.864127565	663.909607	1.0006	03:23	
0.888715966	682.818298	1.0703	03:28	
0.912995243	701.494019	1.1635	03:34	
0.927777070	712.873352	1.2401	03:40	
0.939623175	722.001282	1.3209	03:47	
0.951625228	731.249695	1.4286	03:54	
0.962380224	739.540466	1.5705	04:01	
0.969963070	745.394104	1.7190	04:08	
0.978567524	752.056274	1.9866	04:21	
0.981566271	754.387817	2.1156	04:28	
0.985796459	757.685303	2.3797	04:40	



ASAP 2020 V3.01 H

Unit 1

Serial #: 769

Page 3

Sample: wc1 roa 30_03_2017
 Operator:
 Submitter:
 File: C:\2020\DATA\2017\WC1ROA.SMP

Started: 03/04/2017 15:13:15
 Completed: 04/04/2017 0:10:43
 Report Time: 05/05/2017 10:32:17
 Sample Mass: 22.3078 g
 Cold Free Space: 45.8356 cm³
 Low Pressure Dose: None

Analysis Adsorptive: N2
 Analysis Bath Temp.: 77.449 K
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 15.4464 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 10 s
 Automatic Degas: Yes

Isotherm Tabular Report

Relative Pressure (P/Po)	Absolute Pressure (mmHg)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	Elapsed Time (h:min)	Saturation Pressure (mmHg)
0.988860172	760.074951	2.6245	04:49	
0.991023170	761.772461	2.8483	04:58	
			05:00	768.680542
0.993730136	763.940979	3.2711	05:16	
0.991609088	762.320374	3.2239	05:18	
0.989583201	760.782837	3.1485	05:22	
0.969648513	745.603516	2.0159	05:52	
0.941720556	724.209045	1.4518	06:09	
0.916499641	704.859558	1.2579	06:19	
0.895430243	688.687073	1.1562	06:26	
0.870146604	669.271729	1.0683	06:33	
0.841002302	646.876587	0.9933	06:38	
0.815597562	627.356445	0.9421	06:43	
0.789705392	607.460083	0.8989	06:48	
0.763672486	587.450317	0.8617	06:52	
0.738159905	567.836060	0.8299	06:55	
0.713668891	549.006897	0.8025	06:58	
0.688254474	529.470093	0.7772	07:02	
			07:04	769.304138
0.663257375	510.246643	0.7540	07:07	
0.638023206	490.833893	0.7328	07:10	
0.613612806	472.054871	0.7136	07:13	
0.588521922	452.752350	0.6951	07:16	
0.563005825	433.122711	0.6773	07:19	
0.538044025	413.919495	0.6607	07:22	
0.513531119	395.061615	0.6451	07:24	
0.490017795	376.972717	0.6174	07:30	
0.459103730	353.190399	0.5917	07:33	
0.438732751	337.518921	0.5795	07:36	
0.413215306	317.888245	0.5650	07:38	
0.387415337	298.040222	0.5508	07:41	
0.361677372	278.239899	0.5368	07:43	
0.336387904	258.784607	0.5230	07:46	
0.311177081	239.389816	0.5093	07:48	
0.286785365	220.625168	0.4959	07:51	
0.261863015	201.452301	0.4822	07:53	
0.236089704	181.624786	0.4678	07:56	
0.211323789	162.572266	0.4540	07:59	
0.188570802	145.068298	0.4409	08:02	
0.160833902	123.730186	0.4244	08:05	
0.135878776	104.532104	0.4089	08:08	
0.110429462	84.953842	0.3919	08:11	
0.085197386	65.542702	0.3734	08:15	
0.063166009	48.593872	0.3550	08:19	
0.034776112	26.753407	0.3249	08:25	
0.010299061	7.923110	0.2791	08:33	



ASAP 2020 V3.01 H

Unit 1

Serial #: 769

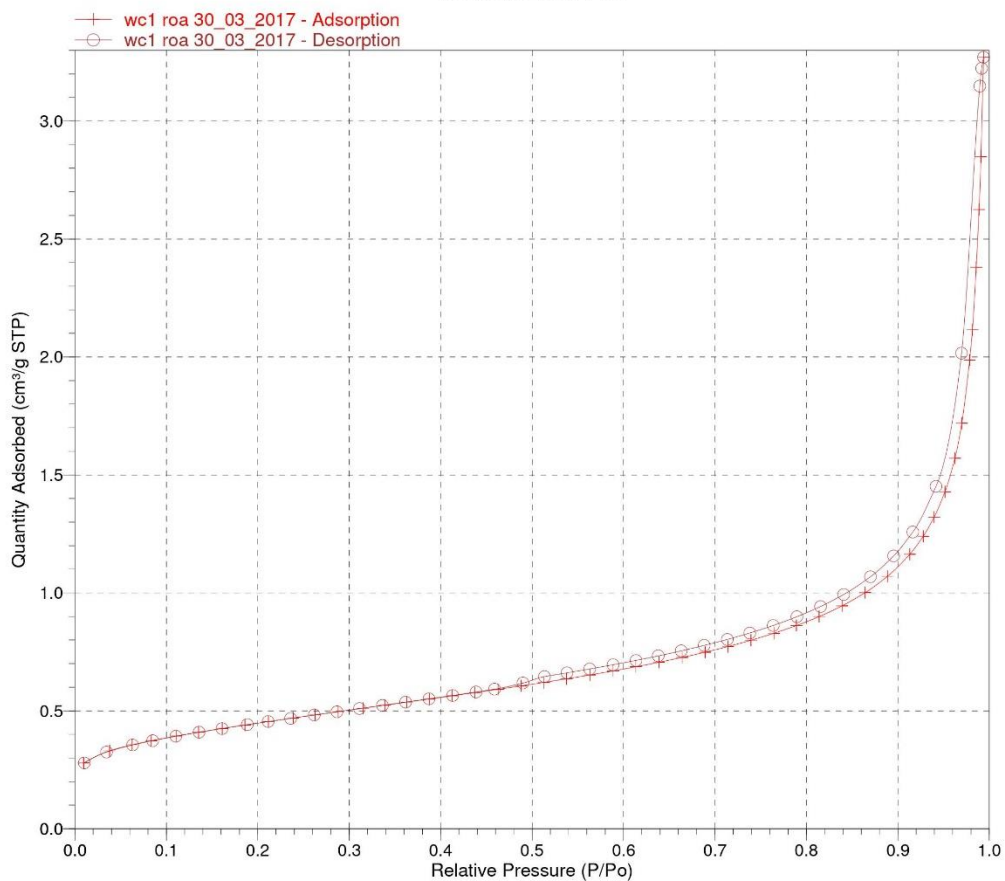
Page 4

Sample: wc1 roa 30_03_2017
Operator:
Submitter:
File: C:\2020\DATA\2017\WC1ROA.SMP

Started: 03/04/2017 15:13:15
Completed: 04/04/2017 0:10:43
Report Time: 05/05/2017 10:32:17
Sample Mass: 22.3078 g
Cold Free Space: 45.8356 cm³
Low Pressure Dose: None

Analysis Adsorptive: N2
Analysis Bath Temp.: 77.449 K
Thermal Correction: No
Warm Free Space: 15.4464 cm³ Measured
Equilibration Interval: 10 s
Automatic Degas: Yes

Isotherm Linear Plot





ASAP 2020 V3.01 H

Unit 1

Serial #: 769

Page 5

Sample: wc1 roa 30_03_2017
 Operator:
 Submitter:
 File: C:\2020\DATA\2017\WC1ROA.SMP

Started: 03/04/2017 15:13:15 Analysis Adsorptive: N2
 Completed: 04/04/2017 0:10:43 Analysis Bath Temp.: 77.449 K
 Report Time: 05/05/2017 10:32:17 Thermal Correction: No
 Sample Mass: 22.3078 g Warm Free Space: 15.4464 cm³ Measured
 Cold Free Space: 45.8356 cm³ Equilibration Interval: 10 s
 Low Pressure Dose: None Automatic Degas: Yes

BET Surface Area Report

BET Surface Area: 1.5676 ± 0.0116 m²/g
 Slope: 2.766813 ± 0.020180 g/cm³ STP
 Y-Intercept: 0.010131 ± 0.003806 g/cm³ STP
 C: 274.115995
 Qm: 0.3601 cm³/g STP
 Correlation Coefficient: 0.9997873
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm²

Relative Pressure (P/Po)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[Q(Po/P - 1)]
0.062636248	0.3556	0.187903
0.083591787	0.3731	0.244503
0.110654737	0.3927	0.316841
0.135375922	0.4091	0.382741
0.161215565	0.4250	0.452281
0.185937551	0.4396	0.519590
0.211697493	0.4542	0.591217
0.238817377	0.4693	0.668470
0.262528038	0.4824	0.738012
0.287977615	0.4961	0.815195



ASAP 2020 V3.01 H

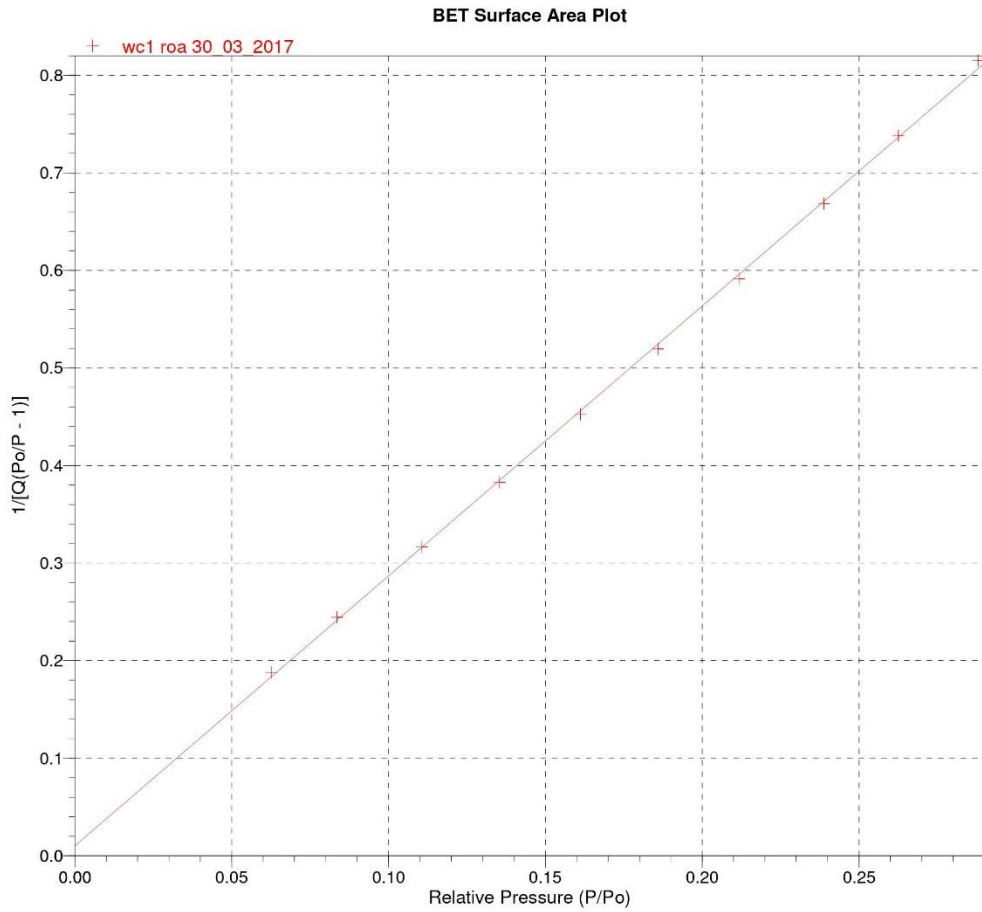
Unit 1

Serial #: 769

Page 6

Sample: wc1 roa 30_03_2017
Operator:
Submitter:
File: C:\2020\DATA\2017\WC1ROA.SMP

Started: 03/04/2017 15:13:15
Completed: 04/04/2017 0:10:43
Report Time: 05/05/2017 10:32:17
Sample Mass: 22.3078 g
Cold Free Space: 45.8356 cm³
Low Pressure Dose: None
Analysis Adsorptive: N2
Analysis Bath Temp.: 77.449 K
Thermal Correction: No
Warm Free Space: 15.4464 cm³ Measured
Equilibration Interval: 10 s
Automatic Degas: Yes



Annex 4: Força d'impressió

En la següent taula, es resumeixen els resultats obtinguts per determinar la força d'impressió per a les diferents mostres estudiades en aquest treball final de grau.

Taula A.4.1 Resultats de la força d'impressió

Mostra	Submostra	Capçal (mm)	Pes balança (g)	Pes balança (kg)	Força= $m \cdot g$ (N)
M60/40	M60/40.45	0,58	720	0,72	7,06
		1,37	1201	1,20	11,8
	M60/40.37	0,58	850	0,85	8,34
		1,37	1450	1,45	14,2
	M60/40.30	0,58	750	0,75	7,36
		1,37	1070	1,07	10,5
M75/25	M75/25.45	0,58	380	0,38	3,73
		1,37	580	0,58	5,69
	M75/25.37	0,58	270	0,27	2,65
		1,37	300	0,30	2,94
	M75/25.30	0,58	200	0,20	1,96
		1,37	250	0,25	2,45

Bibliografía

- [1] <http://hidrogel.es/que-es-hidrogel> , visitada el 05/04/2017.
- [2] Jimenez, I. (2014). *Hidrogeles termosensibles y fotopolimerizables derivados de Pluronic para aplicaciones biomédicas*. Universitat de Saragossa. Tesis doctoral.
- [3] Feilden, E., García-Tuñón, E., Giuliani, F., Saiz, E., Vandeperre, L. *Robocasting of structural ceramic parts with hidrogel inks*. Journal of the European Ceramic Society, 36 (2016), 2525-2533.
- [4] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/f/f3/Alpha_tungsten_carbide_crystal_structure.png/220px-Alpha_tungsten_carbide_crystal_structure.png, vistada el 13/04/2017.
- [5] Verge, C. (2014) *Efecto de la orientación cristalina en la dureza del carburo de wolframio*. Universitat politècnica de Catalunya. Treball final de carrera.
- [6] H.E. Exner,. *Physical and chemical nature of cemented carbides*. The Metal Society and American Society for Metals, 4 (1979), 148-173.
- [7] K. Manneson, (2011). *WC grain growth during sintering of cemented carbides-experiments and simulations*. S. Royal Institute of Technology, Ed., Sweden. Tesis doctoral.
- [8] G.S. Upadhyaya. *Materials science of cemented carbides - an overview*. Materials and Design, 22 (2001), 483-489.
- [9] Roa, J.J., Jimenez-Pique, E., Verge, C., Tarragó, J.M., Mateo, A. Fair, J., Llanes, L. *Intrinsic hardness of constitutive phases in WC-Co composites: Nanoindentation testing, statistical analysis, WC crystal orientation effects and flow stress for the constrained metallic binder*. Journal of the European Ceramic Society, 35 (2015), 3419-3425.
- [10] www.sandvik.com, visitada el 20/04/2017.
- [11] <http://www.herramental.com.mx/wp-content/uploads/CORTADORESVERTICALES.jpg>, visitada el 15/04/2017.
- [12] <http://www.municipion.org/tipos/especiales.htm>, visitada el 15/04/2017.

- [13] <http://www.medicalexpo.es/prod/eickemeyer-veterinary-equipment/product-100151-800809.html>, visitada el 15/04/2017.
- [14] <https://orfebrealejandrogilade.blogspot.com.es/2015/10/que-es-el-carbuo-de-tungsteno.html>, visitada el 11/04/2017.
- [15] <http://www.revistadeingenieria.com/content/una-introduccion-a-la-pulvimetalurgia-o-metalurgia-de-polvos?page=1>, visitada el 10/04/2017.
- [16] ITC (Instituto de Tecnologia Ceramica). (2007). *Técnicas de prototipado rápido aplicadas a materiales cerámicos*. Informe de projecte.
- [17] <http://es.3dilla.com/impresora-3d/estereolitografia/>, visitada el 04/04/2017.
- [18] <https://tfmrimuned.files.wordpress.com/2012/03/tfm-uned-procesos-de-conformado-de-materiales-polimc3a9ricos-por-prototipado-rc3a1pido3.pdf>, visitada el 04/4/2017.
- [19] <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso13-14/impresoras3D/MDF.html> visitada el 06/04/2017.
- [20] https://es.wikipedia.org/wiki/Modelado_por_deposici%C3%B3n_fundida, visitada el 05/04/2017.
- [21] <http://www.custompartnet.com/wu/fused-deposition-modeling>, visitada el 05/04/2017.
- [22] <http://es.3dilla.com/impresora-3d/selective-laser-sintering/> visitada el 06/04/2017.
- [23] <http://proto3000.com/selective-laser-sintering-sls-rapid-prototyping-solutions.php>, visitada el 06/04/2017.
- [24] <http://www.arptech.com.au/sls.htm>, visitada el 06/04/2017.
- [25] <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1650>, visitada el 06/04/2017.
- [26] <http://www.ncpre.iitb.ac.in/equipments/eqp/FESEM.php>, visitada el 12/03/2017.
- [27] <https://cmrf.research.uiowa.edu/sites/cmrf.research.uiowa.edu/files/styles/large/public/seam1.gif?itok=uzYuMy9J>, visitada el 20/03/2017.

- [28] <https://es.slideshare.net/SVMXXX/tecnicas-para-la-caracterizacion-de-materiales-por-rayos-x>, visitada el 20/03/2017.
- [29] <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9934>, visitada el 18/04/2017.
- [30] www.malvern.com, visitada el 18/04/2017
- [31] Micrometrics (2005), *Operator's Manual AccuPyc 1330 Pycnometer V3.03*, Manual de l'equip.
- [32] <http://www.particletesting.com/Services-Provided/Surface-Area.aspx>, visitada el 30/03/2017
- [33] Gregg, S.J., Sing, K.S.W (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, 2ed.
- [34] http://www.micromeritics.com/Repository/Files/ASAP_2020_Brochure_3.pdf, visitada 04/05/2017.
- [35] Micrometrics (2006), *Operator's Manual ASAP 2020 Accelerated Surface Area and porosimetry System V3.01*. Manual de l'equip.
- [36] Maazouz, Y., Montufar, E., Malbert, J., Espanol, M., Ginebra, M.P. *Self-hardening and thermoresponsive alpha tricalcium phosphate/Pluronic pastes*. Acta Biomaterialia, 49 (2016), 563-574.
- [37] Gebhard Schramm, (2004) *A practical approach to Rheology and Rheometry*, 5-15.
- [38] <http://www.analitica.cl/PDF/CATALOGOS/Catalogos%20AP/rheolab.pdf>, visitada el 22/04/2017.
- [39] Cubillas, Mario Luis. (2007) *Estudio del sinterizado de polímeros reforzados con fibras naturales*.
- [40] <http://multiscale.upc.edu/es/infraestructura-1/drx/difraccion-de-rayos-x>, visitada el 22/04/2017.