

Obtención de estructuras 3D de YSZ mediante modelado por depósito fundido utilizando un filamento cerámico compuesto de base polimérica

J.J. Moyano^{1,2*}, P. Vázquez¹, M. I. Osendi³, M. Belmonte³, P. Miranzo³

¹ Oficina de Transferencia Tecnológica, Universidad Politécnica de Madrid, 28040 Madrid
² Departament de Ciència de Materials i Química Física, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona
³ Instituto de Cerámica y Vidrio—CSIC, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid

*jj.moyano@upm.es

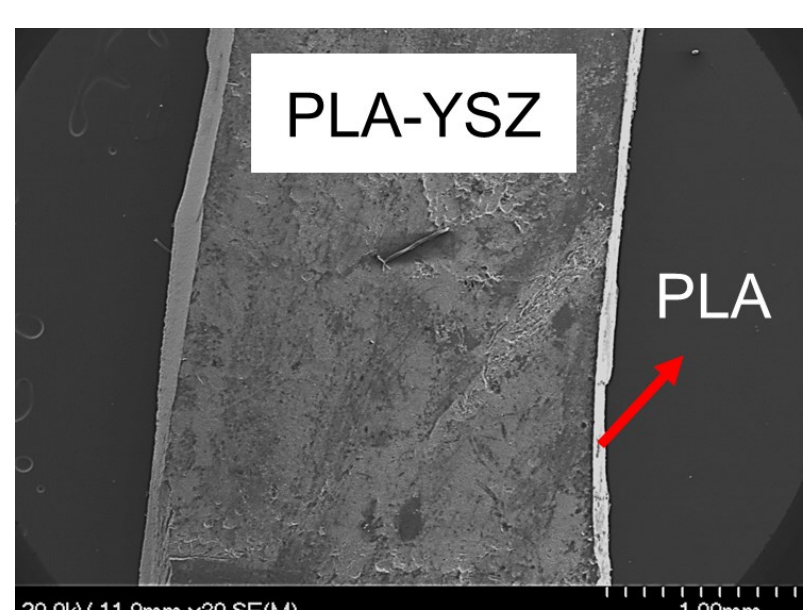


INTRODUCCIÓN

La impresión 3D mediante la técnica de modelado por filamento fundido (FFM) permite la creación de prototipos empleando filamentos de polímeros termoplásticos como el ácido poliláctico o el acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). Además, existe la posibilidad de que estos filamentos plásticos contengan cargas de materiales de diferente naturaleza: metálicas, cerámicas, vítreas, etc. En esta técnica el material polimérico en estado sólido es fundido y depositado capa a capa siguiendo el patrón obtenido tras la vectorización de un modelo 3D por ordenador. En este trabajo se ha empleado un filamento comercial de óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio (YSZ) y ácido poliláctico (PLA) como base termoplástica para conseguir estructuras 3D puramente cerámicas. Las estructuras tras la impresión son tratadas tanto química como térmicamente para eliminar el componente plástico. Se ha realizado una caracterización estructural y morfológica de las estructuras resultantes, así un análisis de sus propiedades mecánicas a compresión.

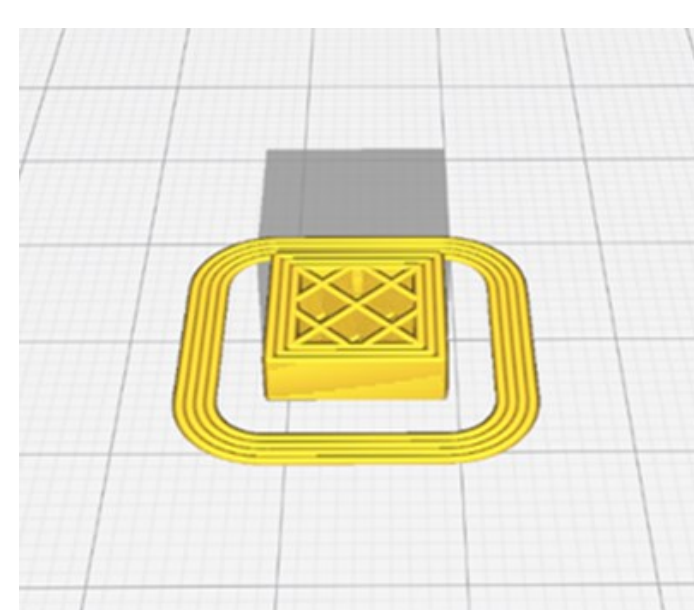
MÉTODO

Material



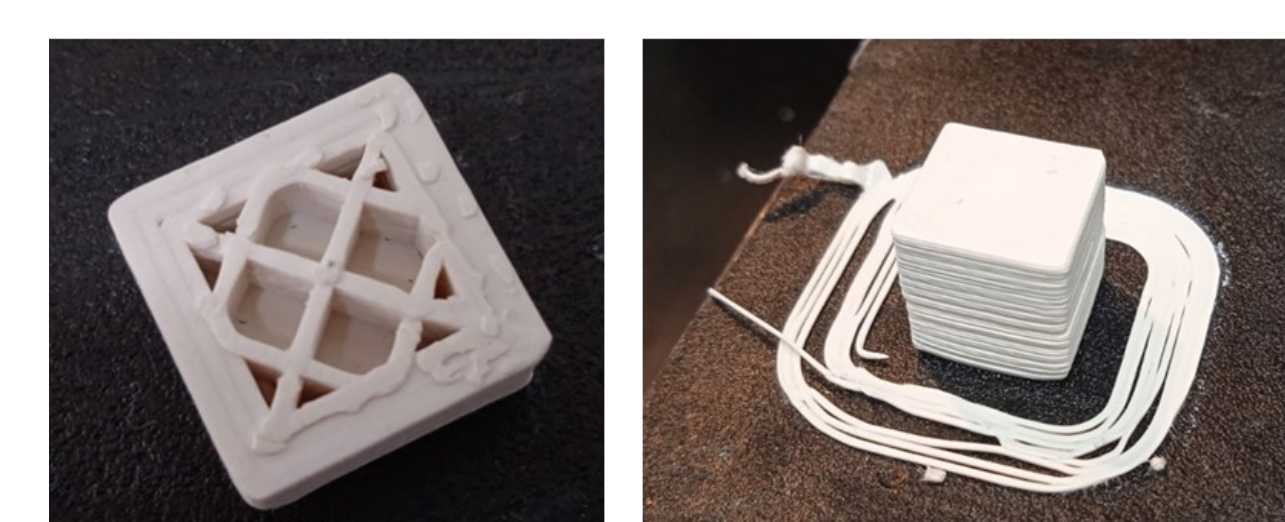
El filamento comercial (White Zirconia Zeta-mix, NANOE) presenta un 86 wt.% de carga cerámica con un recubrimiento externo de PLA 100% que favorece el proceso de extrusión. En un análisis DRX se observaron fases monoclinica, tetragonal y cúbica presentes en el filamento compuesto

Diseño



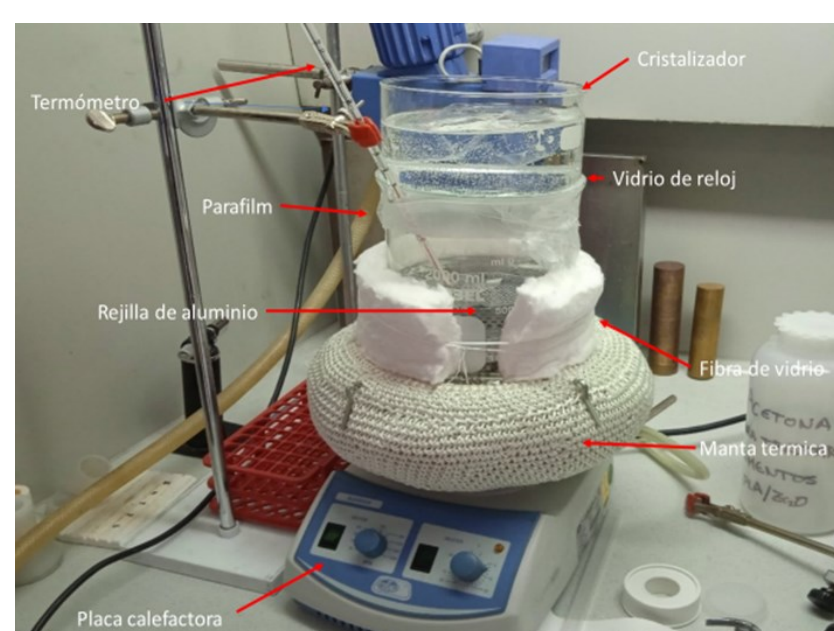
Como prueba de concepto se diseñó una estructura cúbica de 10.6 mm de lado. Se estableció una macroporosidad del 40% para la estructura siguiendo un patrón de rejilla. La estructura se completa con 4 capas sólidas en los laterales y 5 en las bases

Impresión



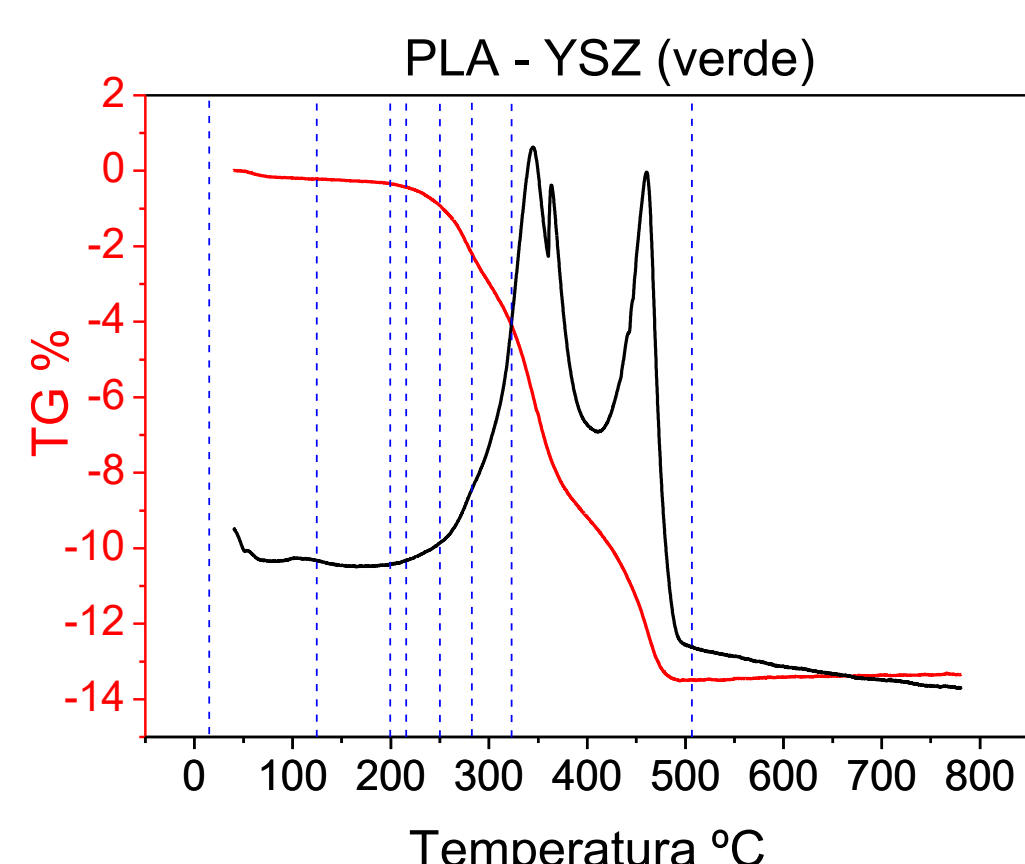
TRATAMIENTOS

Químico

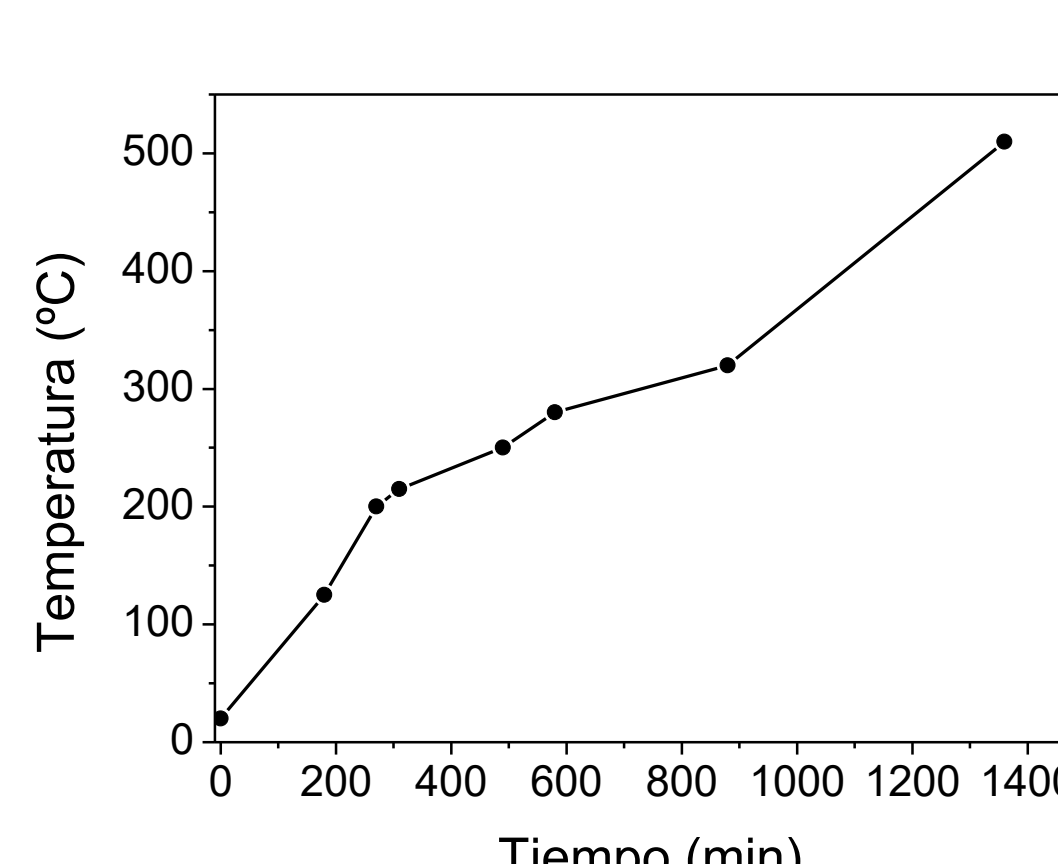


La estructura impresa (verde) se somete a un baño de acetona a 30°C con agitación durante 72 horas para debilitar la unión entre el PLA y el cerámico. Posterior a esto se introduce la estructura en otro baño de agua destilada otras 72 horas.

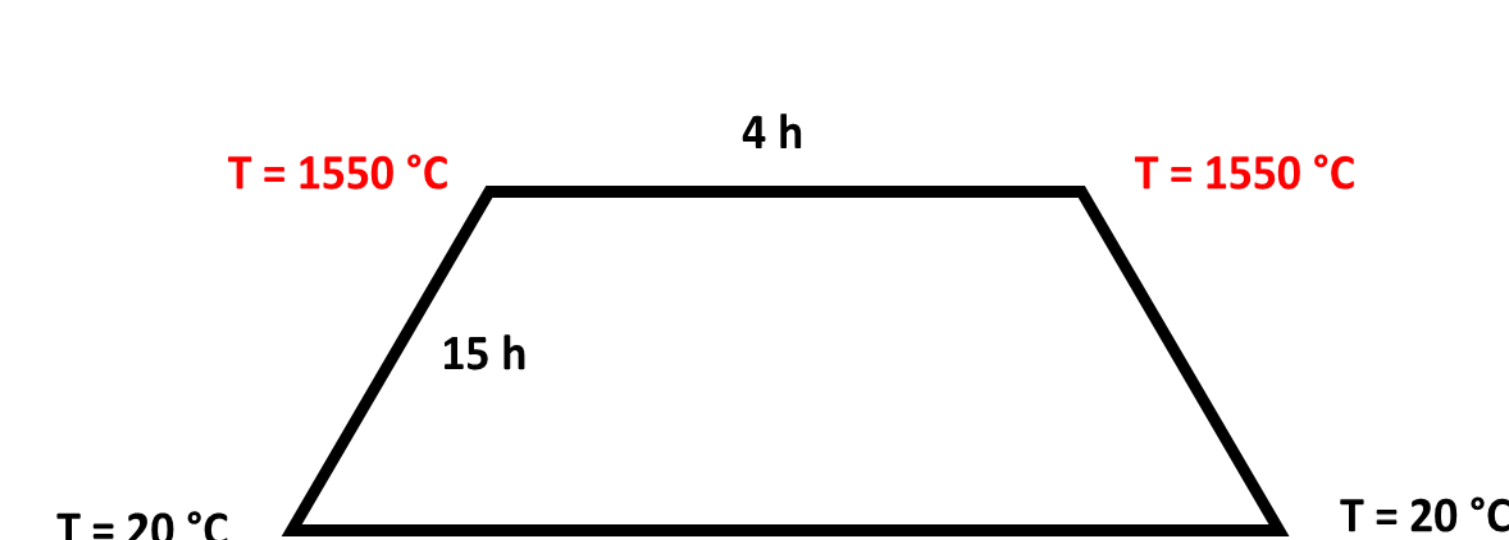
Calcinación



La etapa de calcinación es crítica para poder eliminar el polímero de la estructura manteniendo la integridad estructural de la pieza. El proceso consta de 7 etapas de calentamiento a diferentes velocidades que se corresponden con los picos del análisis TG/ATD del polímero en verde. La duración total de este tratamiento es de 23 horas hasta alcanzar los 500°C



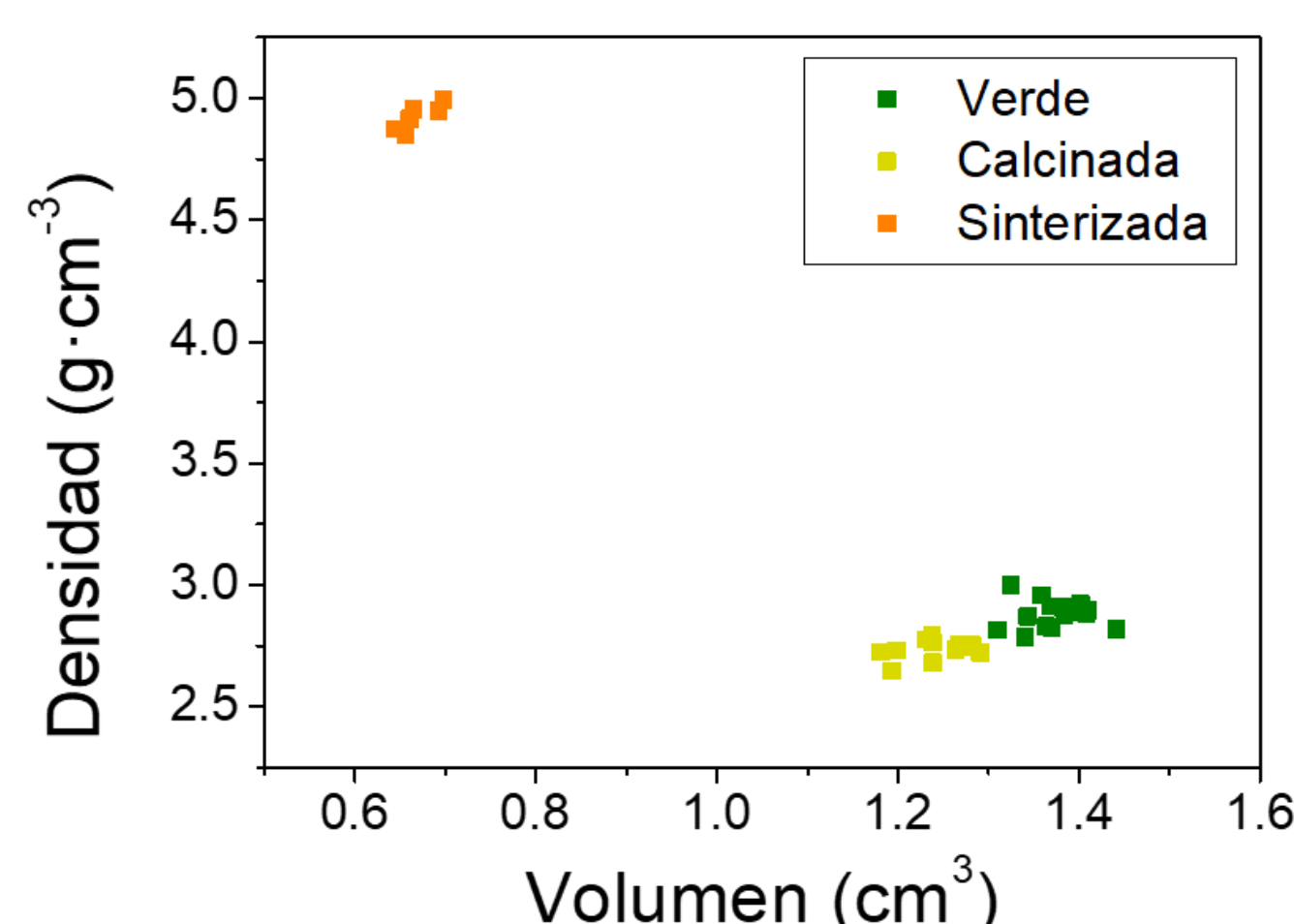
Sinterización



Las estructuras cerámicas fueron sinterizadas a 1550°C según indicaciones del fabricante del filamento. No obstante se realizaron tratamientos a 1300°C y 1400°C para comprobar el grado de sinterización a estas temperaturas.

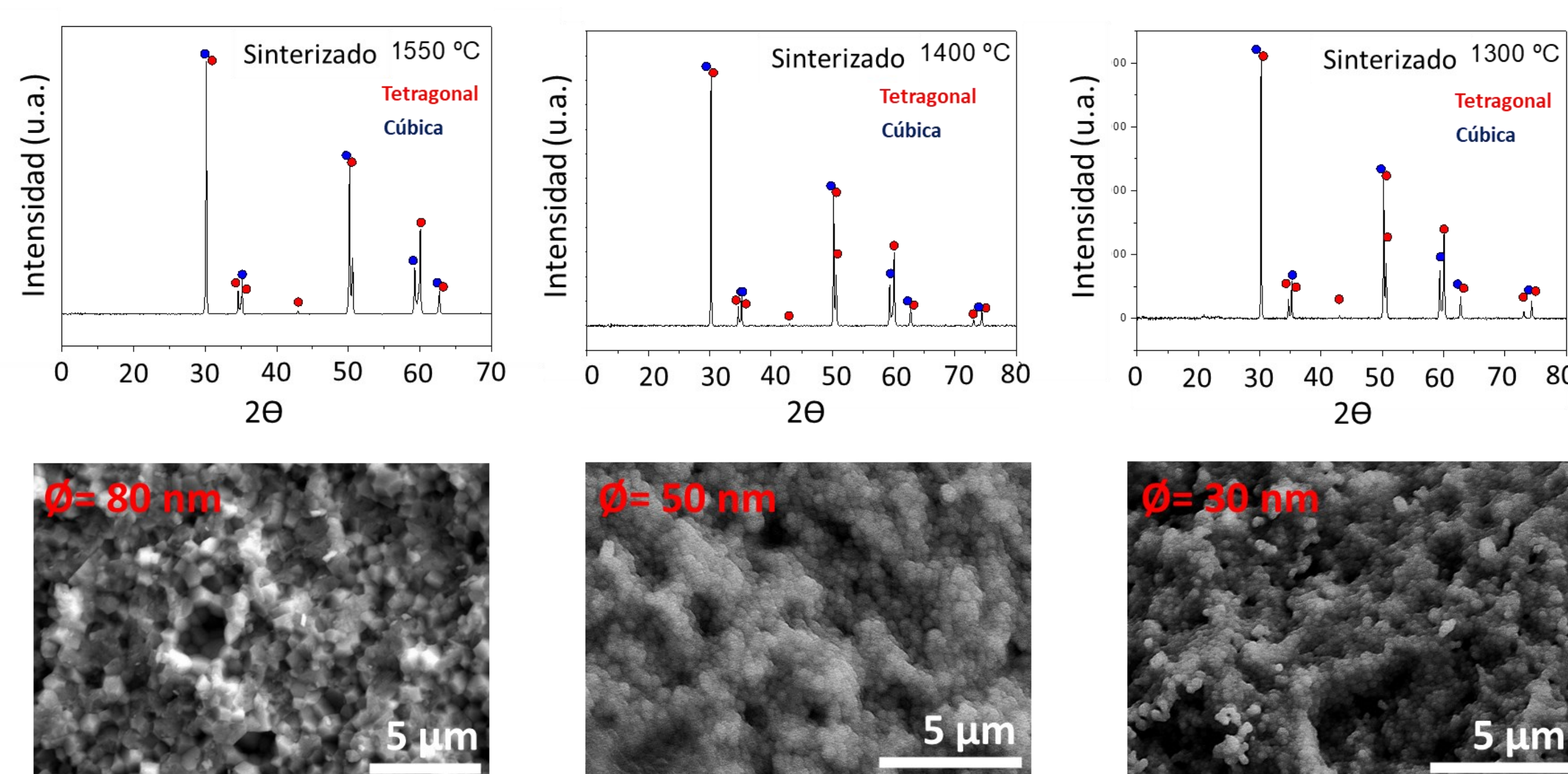
RESULTADOS

Densidad y porosidad



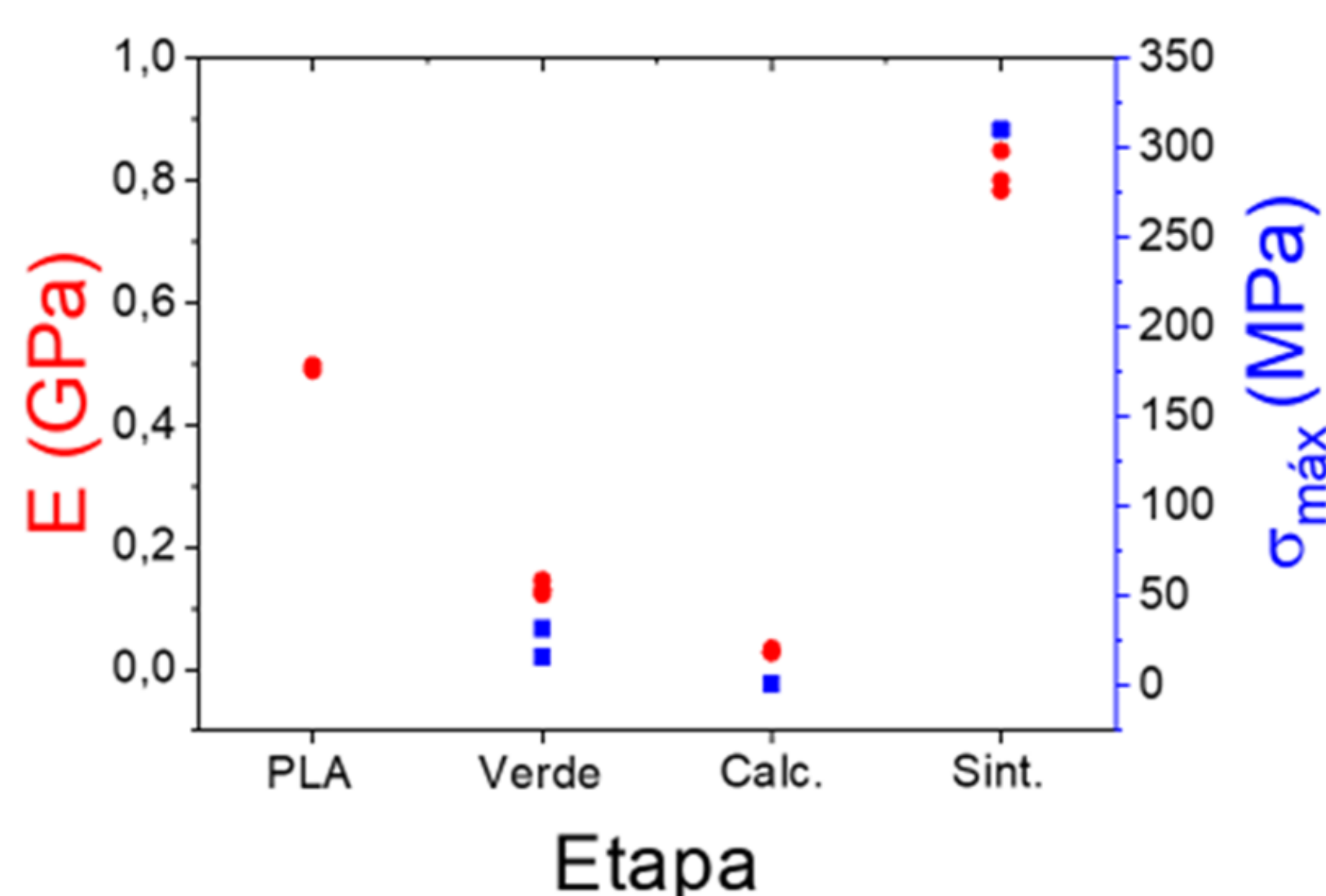
La estructura sinterizada a 1550 °C experimenta una contracción volumétrica del 51% (21% lineal) durante todo el proceso de fabricación. La densidad final de la estructura es de $4.26 \pm 0.05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ donde la densidad del material se sitúa en $5.43 \pm 0.05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Tomando como referencia el valor teórico de la densidad del óxido de circonio ($6.08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) se estima que la porosidad del material que compone la estructura (microporosidad) tras la sinterización es del 11%.

Análisis microestructural y DRX



El tratamiento de sinterización elimina de la estructura cerámica la fase monoclinica del óxido de circonio presente en el filamento en verde obteniendo únicamente fases tetragonal y cúbica para cada una de las temperaturas de sinterización empleadas. Aunque en los tres casos de estudio se obtiene una microestructura cristalina, con el tratamiento a 1550 °C se consigue el mayor tamaño de grano ($\phi=80\text{nm}$) que disminuye con la temperatura de sinterización.

Propiedades mecánicas



Se observa como al introducir carga cerámica en el polímero su módulo elástico (E) a compresión se reduce más del 50%. De igual manera ocurre con la resistencia máxima a compresión ($\sigma_{m\acute{a}x}$) tras la calcinación de la estructura al eliminar la base polimérica de la pieza, favoreciendo la aparición de poros en la estructura, debilitándola. Durante esta etapa también se ve reducido su módulo elástico. La densificación y el aumento del tamaño de grano tras la sinterización a 1550 °C produce un aumento drástico tanto del módulo elástico como de la resistencia máxima a compresión.

CONCLUSIONES

Se ha comprobado como es posible obtener estructuras 3D cerámicas con arquitecturas complejas a partir del depósito fundido de un polímero termoplástico con carga cerámica. Las estructuras resultantes conservan la arquitectura definida en el proceso de diseño por ordenador, mostrando tras su sinterización a 1550 °C una microestructura cohesionada con tamaños de grano entorno a los 80 nm, porosidades del material del 11% y una alta resistencia a la compresión de la estructura 3D cerámica. El método estudiado puede ser empleado para la fabricación de prototipos de YSZ donde sea necesario operar en condiciones de alta temperatura (quemadores, hélices de reactores, etc.)

AGRADECIMIENTOS

- Proyecto financiado por el proyecto RTI2018-095052-B-I00 del Ministerio de Ciencia e Innovación.
- J.J. Moyano agradece la ayuda para su contrato al Ministerio de Universidades (RD 289/2021) y a la Universidad Politécnica de Madrid financiado por la Unión Europea—NextGenerationEU

