

Molds manufactured with 3D printing for UV curing using Light-RTM

L.Buruaga¹, I. Saenz-Dominguez², M.Baskaran¹, A.Esnaola³, I.Tena¹, J. Aurrekoetxea³

1 - Departamento de Mecánica y Producción Industrial, Mondragon Unibertsitatea, Mondragón, 20500, España. 2 - Iruena Group, Ctra. de Tolosa s/n, 20730, Azpeitia, Spain. 3 - Universidad de Mondragon Mondragon Unibertsitatea.

Abstract

Ultraviolet (UV) curing is a competitive process both in terms of cycle time and energy consumption. However, it is limited to open mold processes where the material can be irradiated directly with UV light. There is a variant of RTM, Light-RTM, in which the flexible semi-mold can be manufactured with transparent/translucent materials and in small thicknesses. In the present work the feasibility of performing the semi-mold by stereolithography (SLA) has been studied. The photocurable resin selected for SLA was the high temperature resin from FormLabs. First, the UV light transmission has been characterized according to the thickness of the semi-mold wall, in which the mold thickness has been determined in 3 mm. The ageing process has also been analysed, characterising the variation of the transmitted spectrum as a function of the irradiation time for a 3 mm thick plate, where a loss of light transmission of approximately 13 % has been observed for 15 minutes of exposure time. Finally, a semi-mold has been manufactured for the manufacture by Light-RTM of a 150 mm × 40 mm × 2 mm flat plate. During the process, there were no problems of vacuum loss and the intensity of UV light that passes through the semi-mold allows curing the photocurable matrix of the composite material.

OPEN ACCESS

Published: 09/07/2022

Accepted: 09/07/2022

DOI: 10.23967/r.matcomp.2022.07.020

Keywords:

3D printing
Mold
UV curing
Light-RTM

1 Introducción

Los altos costes operativos y la complejidad de los procesos de fabricación de los materiales compuestos han restringido el abanico de aplicaciones industriales. Por esta razón, los esfuerzos para desarrollar nuevos procesos competitivos desde un punto de vista de costes representa una gran oportunidad [1].

El curado ultravioleta (UV) es un proceso competitivo tanto desde el punto de vista del tiempo de ciclo, como del consumo de energía [2-5]. Resinas como las viniléster [3], epoxi [4] y poliéster [5], formuladas en combinación con un fotoiniciador apropiado, pueden ser curadas en cuestión de minutos bajo la exposición de luz UV, obteniendo características similares a las curadas térmicamente. Sin embargo, está limitado a procesos en molde abierto en los que el material puede irradiarse directamente con la luz UV. Poder fabricar el molde de los procesos en molde cerrado con materiales transparentes/translúcidos podría ser una alternativa a la limitación del curado UV. En tal caso, el espesor del molde tendrá que ser un factor importante a considerar ya que el proceso de curado depende de la absorción de la luz por parte del sistema fotoiniciador.

La fabricación aditiva, y en concreto la estereolitografía (SLA), promete ser una tecnología interesante para la fabricación de los moldes con las características anteriormente mencionadas. La tecnología de SLA permite un nivel de detalle y acabados superficiales muy finos, además de generar el menor nivel de porosidad de entre todas las variantes de impresión 3D de plásticos [6]. Comparada con las técnicas de fabricación tradicionales, esta tecnología reduce procesos intermedios como la producción de utillajes, por lo que permite obtener piezas hasta un 90% más rápido. Los componentes tienen un coste menor y se produce de manera más sostenible. De ahí que la tendencia en la industria sea utilizar cada vez más la tecnología de impresión 3D para la fabricación de moldes/utillajes para materiales compuestos [7].

Entre los procesos de fabricación de materiales compuestos, el light-RTM [8] resulta ser un proceso apropiado para el empleo de los moldes fabricados mediante SLA ya que es un proceso que se basa en la utilización de un contra-molde superior semi-rígido. Un molde semi-rígido, a diferencia del proceso de infusión que utiliza una bolsa de vacío, permite un buen acabado superficial en ambas caras, al igual que permite moldear detalles adicionales. Además, en light-RTM se utiliza el vacío como fuerza motriz para la inyección, al contrario que en RTM convencional con presión de inyección positiva.

Por lo tanto, en el presente trabajo se presenta un estudio preliminar del empleo de la impresión 3D de resinas fotocurables para fabricar el contra-molde superior semi-rígido del proceso Light-RTM. Se ha analizado la transmisión de luz UV en función del espesor de la pared del semi-molde y la durabilidad del material impreso, caracterizando la variación del espectro transmitido en función del tiempo de irradiación. Finalmente, se ha fabricado una placa plana de 150 mm × 40 mm × 2 mm mediante Light-RTM.

2 Metodología

2.1 Fabricación aditiva

2.1.1 Condiciones de impresión

La fabricación de las placas de 40 mm × 40 mm con espesores de 3, 5, 10 y 15 mm y del propio molde de light-RTM se ha realizado en la impresora

Form2 de Formlabs. El material utilizado ha sido la resina de alta temperatura cuyas características se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1 Propiedades térmicas y mecánicas de la resina de alta temperatura de Formlabs

Temperatura de deflexión bajo carga (HDT 0,45 MPa)	238 °C
Módulo de Young	2,96 GPa
Alargamiento a la rotura	2,3 %

La estrategia de impresión ha sido determinada por el propio software que dispone la impresora. Se ha asegurado un correcto posicionamiento de los soportes para evitar generar marcas en la superficie expuesta a la luz UV y en la superficie que irá en contacto con la pieza.

2.1.2 Caracterización óptica

La caracterización óptica de las placas impresas mediante SLA se ha realizado analizando, por un lado, la transmisión de la luz UV a través de diferentes espesores y, por otro lado, la transmisión de luz UV a diferentes tiempos de exposición para un espesor de 3 mm (ensayo de envejecimiento). Para ello, se ha utilizado el espectrómetro StellarNet Black-Comet con un rango de medición de longitud de onda comprendido entre 190-850 nm y se ha determinado la intensidad transmitida (I_T). El esquema de la configuración del análisis óptico es similar a la utilizada para el caso de los composites que se muestra en la Figura 1.

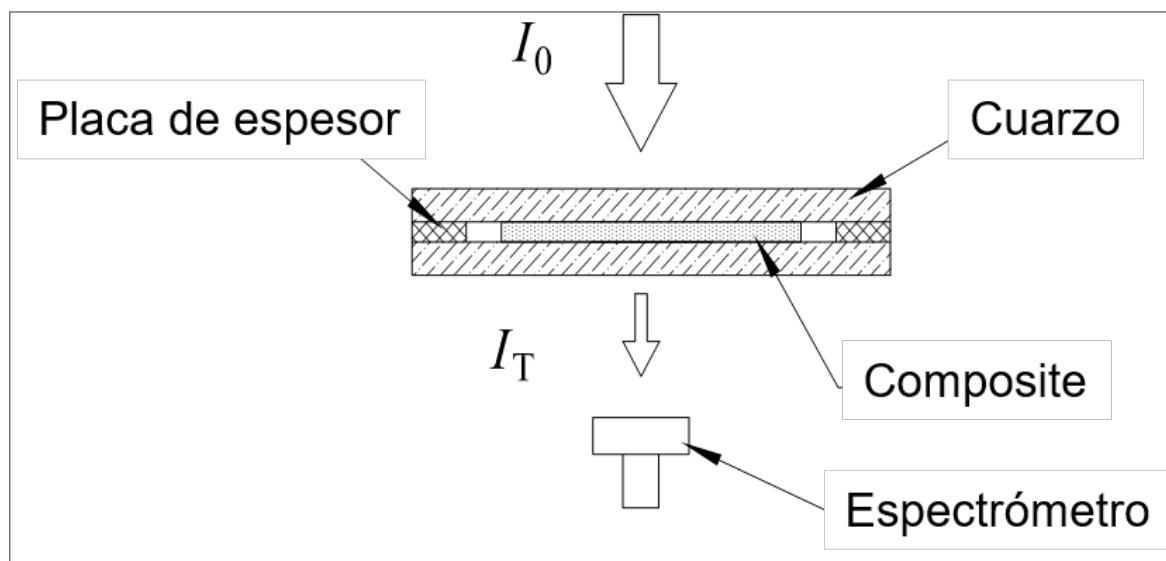


Figura 1. Diagrama de los utilajes de análisis del cuadro.

La distancia entre la fuente UV y la placa fue de 124 mm. La fuente UV utilizada fue una fuente Phoseon FireFlex UV LED, con una ventana de emisión de $75 \times 50 \text{ mm}^2$. Su intensidad máxima es de 80000 W/m^2 y el pico de emisión de esta fuente UV se encuentra en 395 nm. Es necesario mencionar que las placas sólo fueron irradiadas por un lado con una intensidad de 700 W/m^2 , la cual fue previamente medida mediante espectrometría.

2.2 Fabricación material compuesto

2.2.1 Light-RTM

Las pruebas preliminares de fabricación de una pieza de $150 \times \text{mm} \times 40 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ se ha realizado mediante el proceso de light-RTM. El refuerzo consiste en una banda cuasi-unidireccional de vidrio E de 300 g/m^2 y 50 mm de ancho. En la fabricación de la probeta se han empleado 8 capas. En cuanto a la resina, se ha utilizado como formulación base una viniléster fotocurable suministrado por Irurena Group (IRUVIOL GFR-17 LED). El sistema fotoiniciador seleccionado es una combinación de óxido de bis (2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina (BAPO) y 2-dimetilamino-2-(4-metil-bencil)-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-butan-1-ona (α -aminocetona). Este material se ha curado con éxito en el proceso de pultrusión con curado fuera del molde [9].

En primer lugar se ha fabricado el molde que se muestra en la [Figura 2](#). A continuación, se ha realizado la comprobación del sellado, para lo que se ha generado el vacío a través del orificio izquierdo del molde de impresión 3D con el refuerzo ya dentro del molde. Por otro lado, se han medido las deformaciones generadas en el vacío con un reloj comparador cuya resolución es de 0,01 mm. En cuanto a la inyección, se ha realizado por el extremo derecho del molde y se ha asegurado una correcta impregnación de la resina.

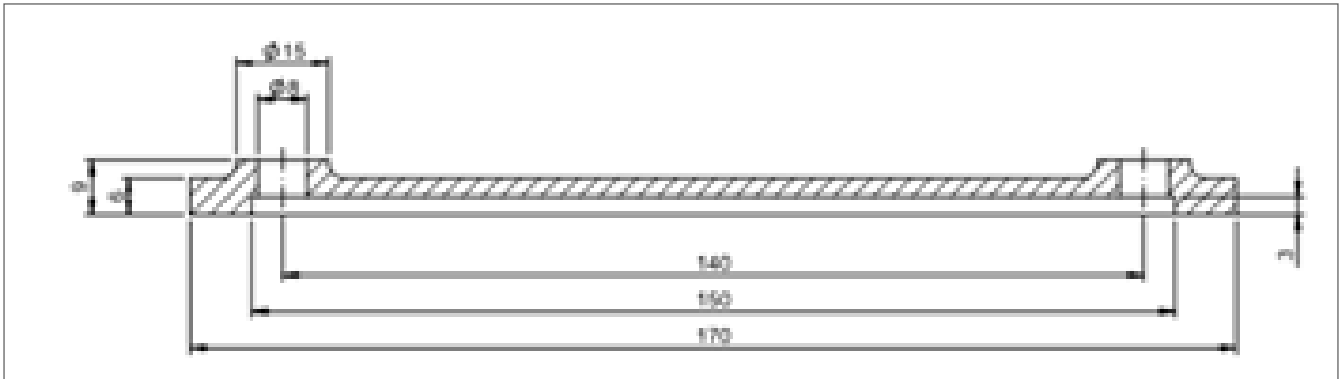


Figura 2. Vista frontal del molde.

2.2.2 Caracterización curado UV

La cinética de curado se ha caracterizado en la medición de la

resistencia eléctrica del material compuesto (siguiendo el procedimiento descrito en [9]) en la superficie no expuesta (que es la última zona en ser curada) del compuesto a través de un sensor DC [10]. Para ello se ha empleado un utillaje similar a la que se muestra en la [Figura 3](#), donde el cuarzo ha sido sustituido por una placa de 40 mm × 40 mm × 3 mm impresa por SLA. La fuente y la intensidad de luz UV utilizadas han sido los mismos que se han utilizado en la caracterización óptica.

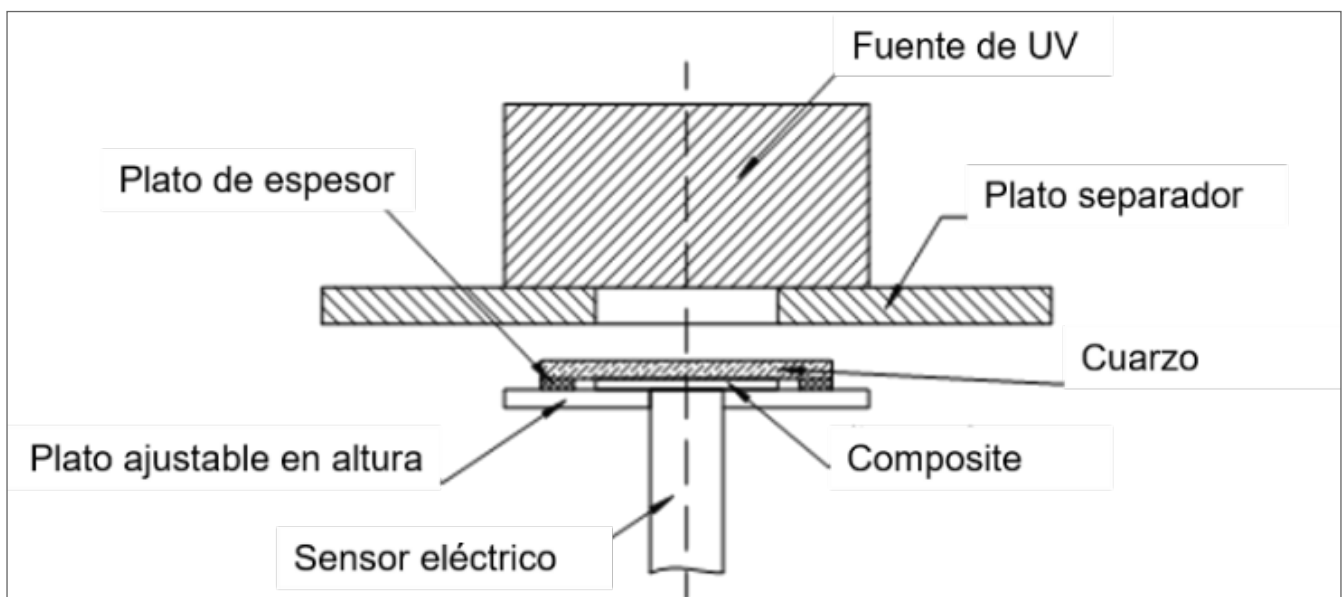
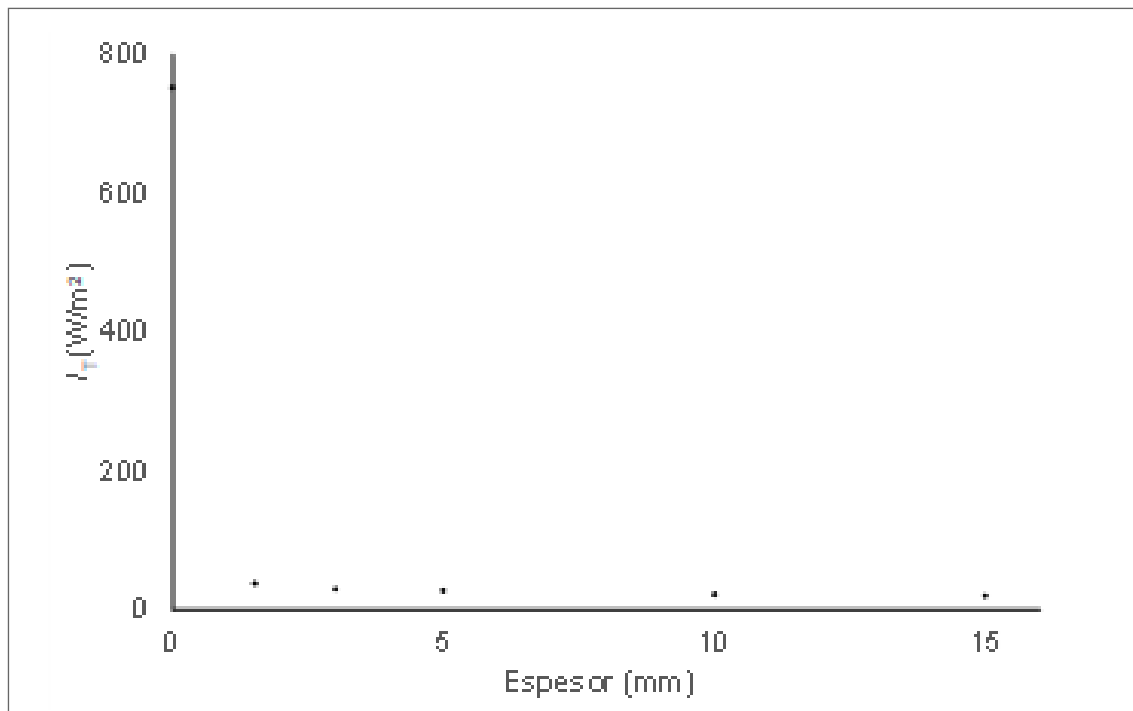


Figura 3. Diagrama de los utillajes de análisis del curado.

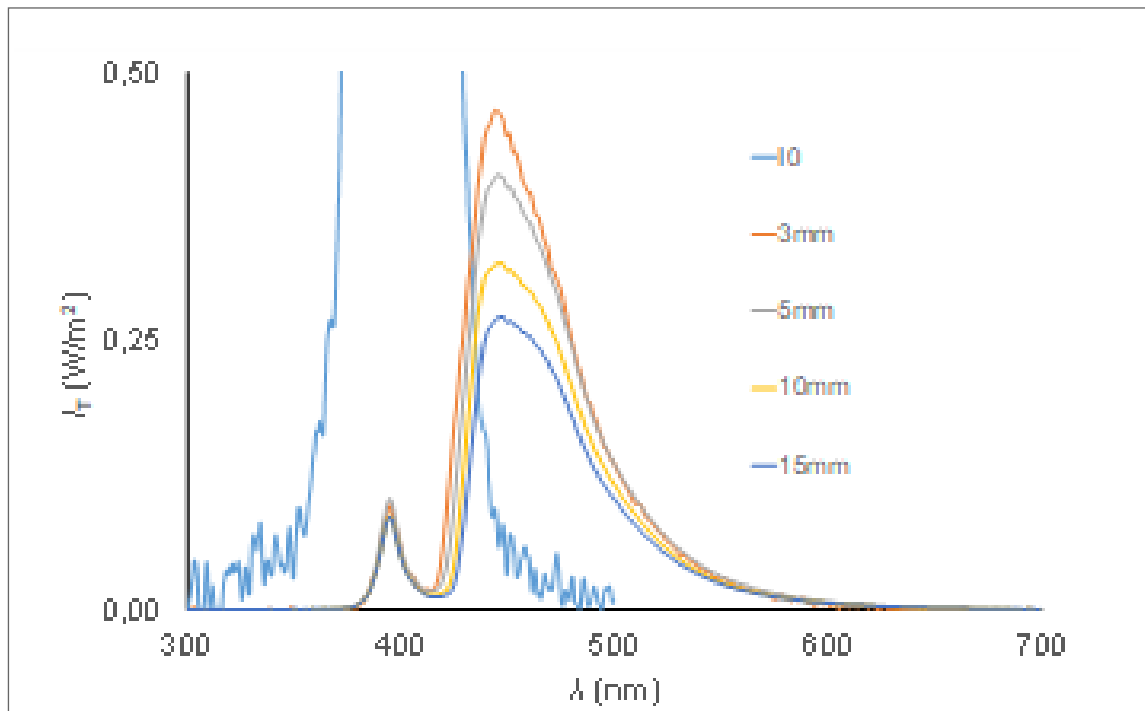
3 Resultados y discusión

3.1 Caracterización óptica

La Figura 4a muestra la intensidad transmitida (I_T) para diferentes espesores de las placas. Se puede observar que un porcentaje elevado de la luz incidente es absorbida en la pared de la placa siendo esta absorción mayor a medida que aumenta el espesor. Por otro lado, aparece una banda sobre 475 nm que corresponde a la región azul y no a la radiación UV que se sitúa entre los 100 nm y los 400 nm (Figura 4b).



(a)



(b)

Figura 5. Evolución de la intensidad transmitida (I_T) en función del espesor de la placa (a), y espectro de transmisión en función del espesor (b).

Este espectro de transmisión no coincide con el espectro de absorción del sistema fotoiniciador como se puede observar en la [Figura 5](#). De hecho, de todo la radiación que atraviesa la pared del molde solo el pico a 395 nm es útil, y de los dos tipos de fotoiniciador, solo el BAPO se activa.

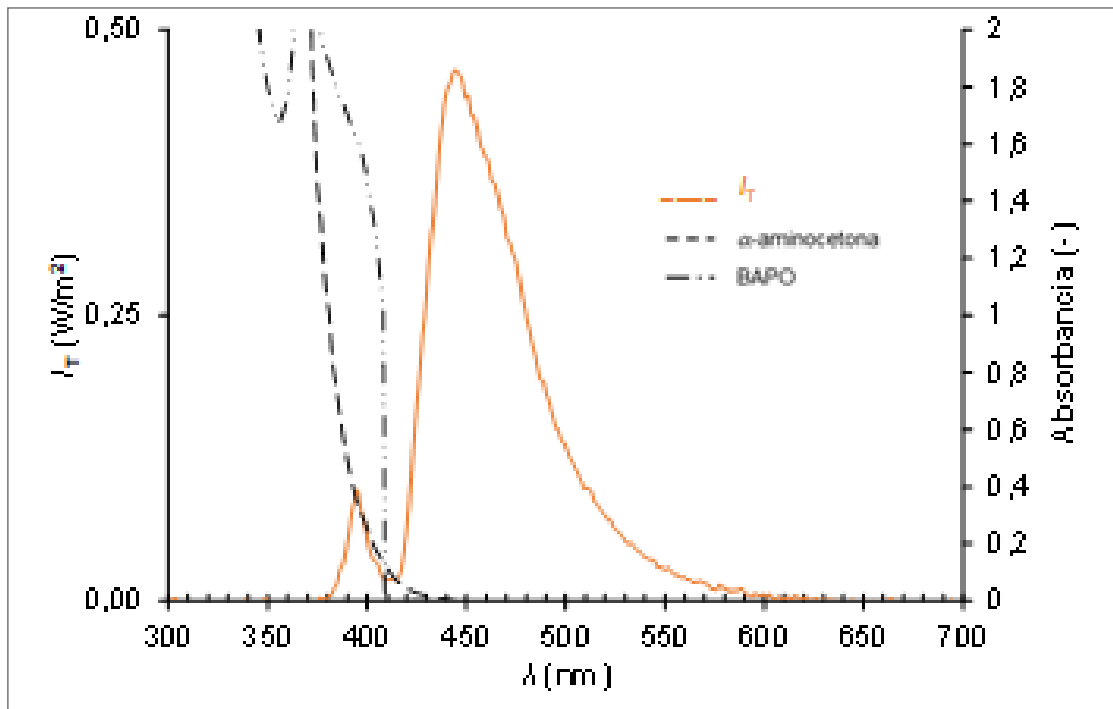


Figura 6. Correlación de la radiación transmitida y el espectro de absorción de los fotoiniciadores.

Por lo tanto, las primeras evidencias recogidas en la caracterización óptica de las diferentes placas impresas concluyen que el espesor del molde debe ser mínimo para asegurar suficiente transmisión de la luz para a posteriori dar lugar a un curado eficaz. Cabe decir que el análisis del desplazamiento a mayores longitudes de onda de la luz transmitida será objeto de futuros estudios.

En cuanto al proceso de envejecimiento, la Figura 6 recoge la intensidad relativa transmitida a través de una placa de 3 mm de espesor a diferentes tiempos de exposición.

Se observa que para un tiempo de exposición de 15 minutos la intensidad de la luz transmitida disminuye aproximadamente un 13%. Resultado que se constata en diversos estudios que recoge la literatura en los que demuestran que la radiación UV genera el mayor deterioro del material y, a su vez, amarilleamiento del mismo [11]. Sin embargo, no se ha visualizado amarilleamiento alguno en la placa analizada. Cabe mencionar que en este ensayo preliminar de envejecimiento no se considera el calor que se desprende durante el proceso de curado (reacción exotérmica).

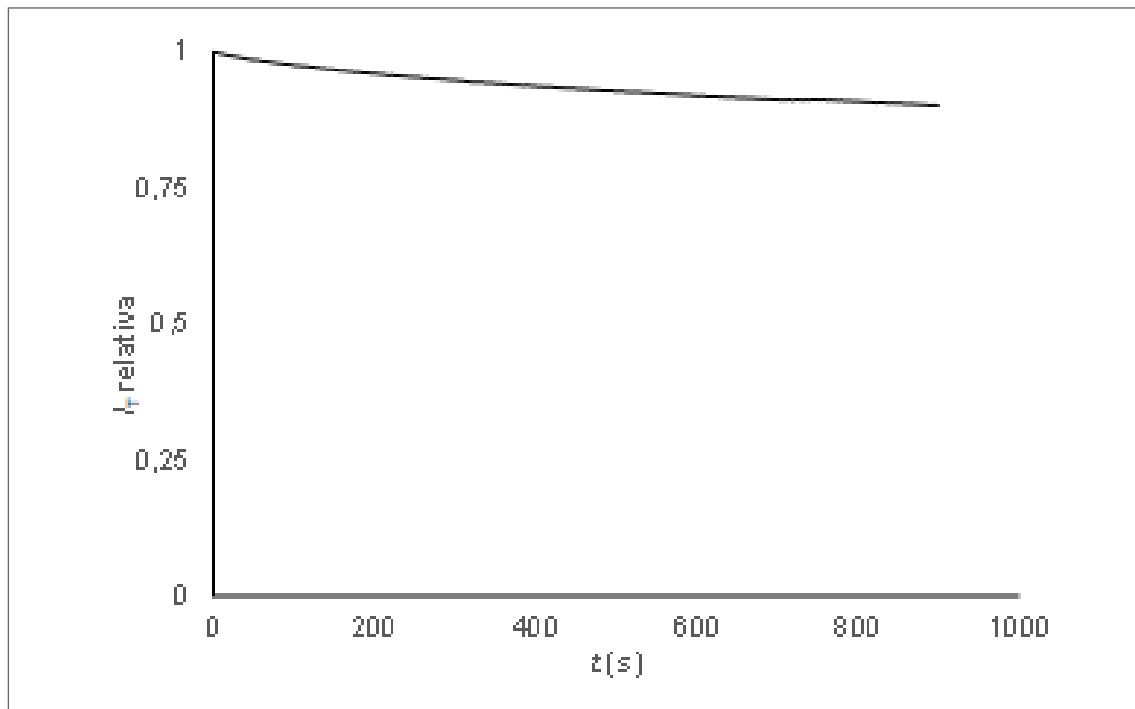


Figura 7. Proceso de envejecimiento para una placa de 3 mm de espesor.

Con estos resultados, en este estudio preliminar, se ha fijado en 3 mm el espesor de la pared del molde.

3.2 Condiciones de curado

En cuanto a la caracterización de curado UV la Figura 7 muestra el análisis de la evolución del grado de curado basado en la resistencia eléctrica. Analizando la curva, se puede determinar que el proceso de curado está muy ralentizado, obteniendo un grado de curado 100 % en 2 minutos y medio. Esto puede ser debido a dos razones; por un lado, debido a la reducción de la transmisión de luz UV a través de la pared del molde obtenida por SLA y a través del composite, que hace que la luz incidente tarde más en alcanzar la cara no expuesta del composite. Por otro lado, el desplazamiento del espectro de transmisión a través de la pared del molde a mayores longitudes de onda hace que los fotoiniciadores empleados en este estudio no aprovechan esa parte de intensidad de la luz, con lo que el comienzo del proceso de curado se ve ralentizado en las condiciones analizadas.

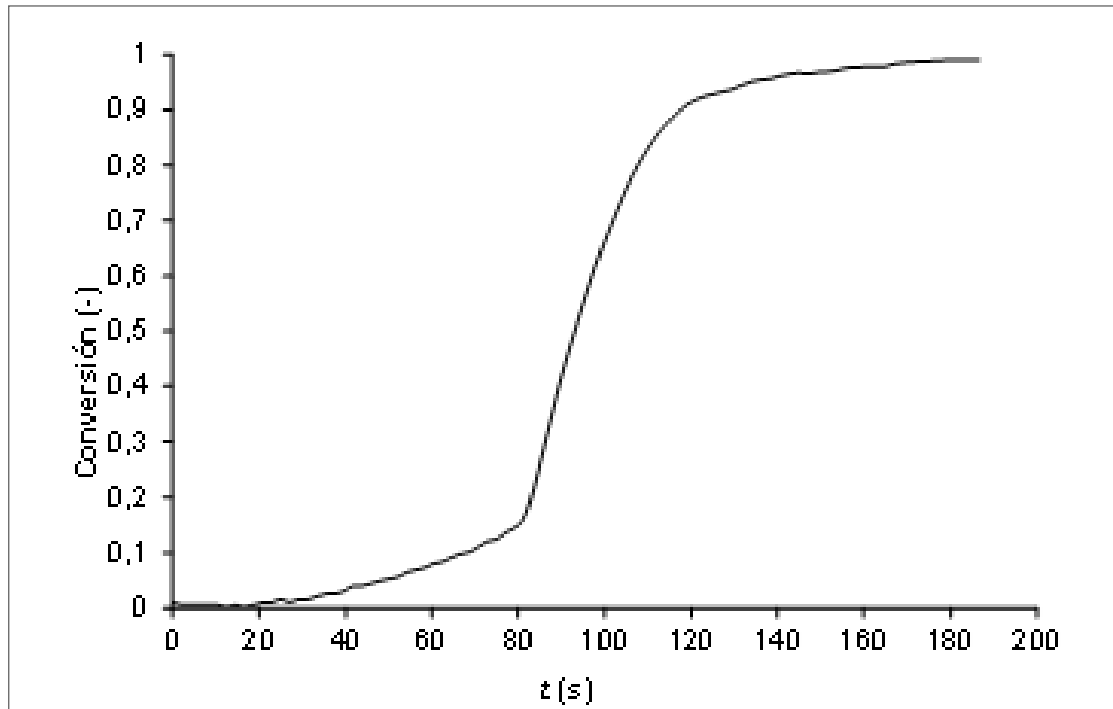
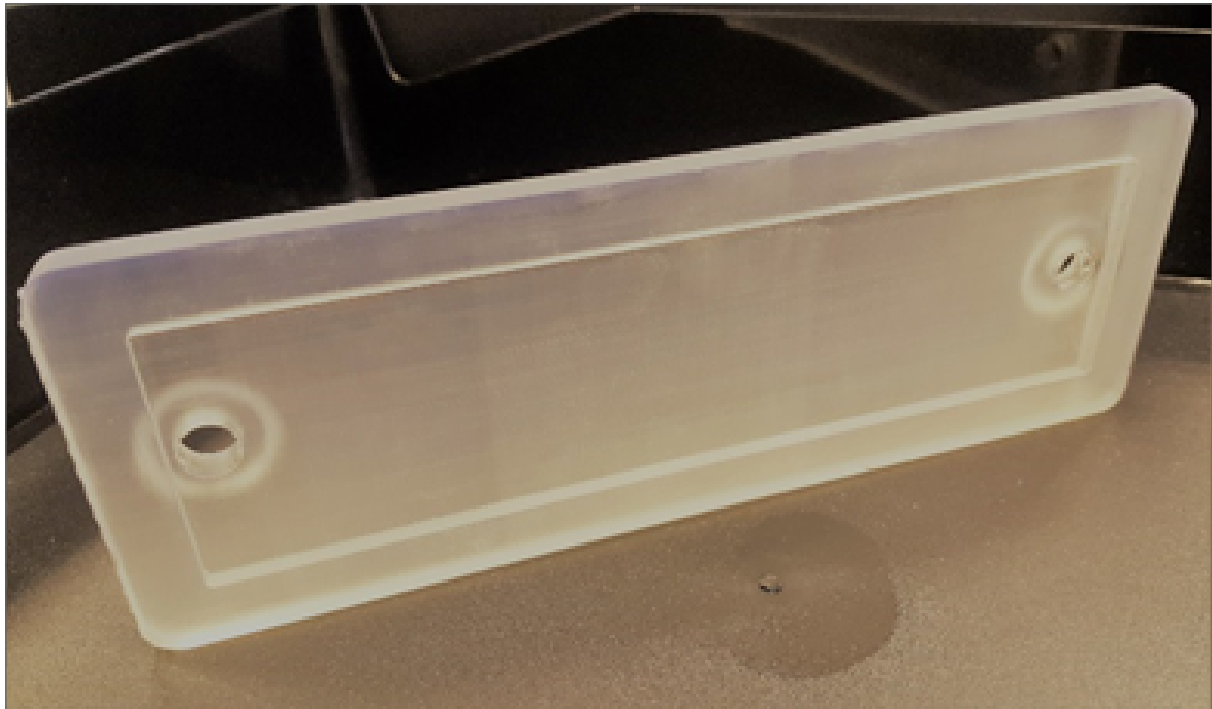


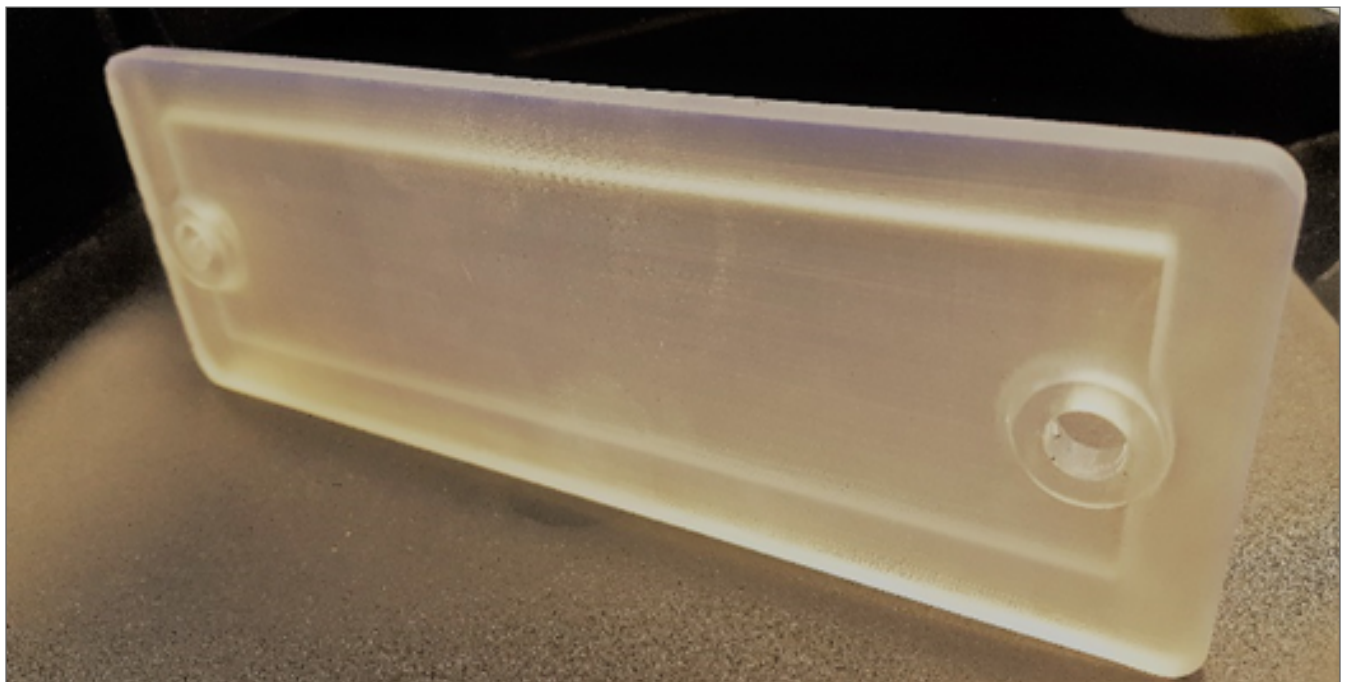
Figura 8. Resultados experimentales de la conversión vs. Tiempo.

3.3 Fabricación material compuesto

Para la fabricación del material compuesto, la Figura 8 muestra el molde obtenido mediante SLA. El molde presenta un nivel de detalle y acabados superficiales muy finos y, por lo tanto, no se ha aplicado ningún tratamiento específico.



(a)



(b)

Figura 9 Molde obtenido mediante impresión 3D (a) vista del contra- molde (b) vista de la parte exterior.

Una vez con el montaje de light-RTM preparado, la comprobación del sellado con vacío ha constatado que no hay fugas y, a su vez, que las deformaciones locales con vacío son inferiores a 0,3 mm. Tras una fase de inyección correcta en la que se observaba el frente de flujo y un tiempo de curado de 2 minutos y medio, la viabilidad del proceso se ha demostrado

con la obtención de la pieza que se muestra Figura 9.

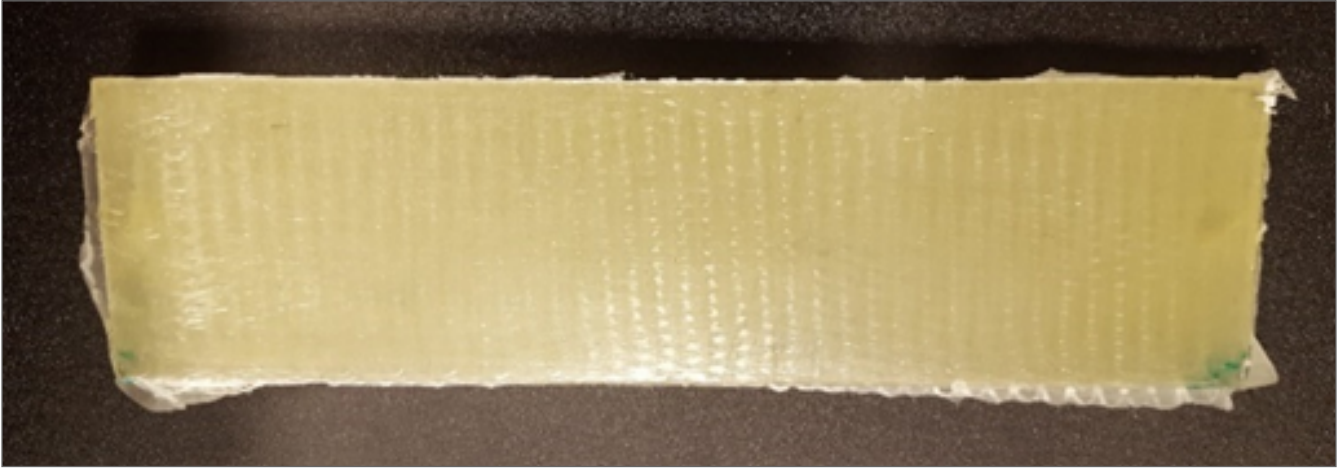


Figura 10. Prototipo de pieza de 150 mm × 40 mm × 2 mm.

Sin embargo, cabe destacar el amarilleamiento que sufre el molde como se puede observar en la parte derecha de la Figura 10. Este amarilleamiento puede ser consecuencia de la combinación de la radiación UV con el calor desprendido durante el proceso de curado. Esta combinación hace acelerar el proceso de envejecimiento del molde, llegando a fragilizar el material. Este efecto será objeto de futuros estudios para determinar la vida útil del molde.

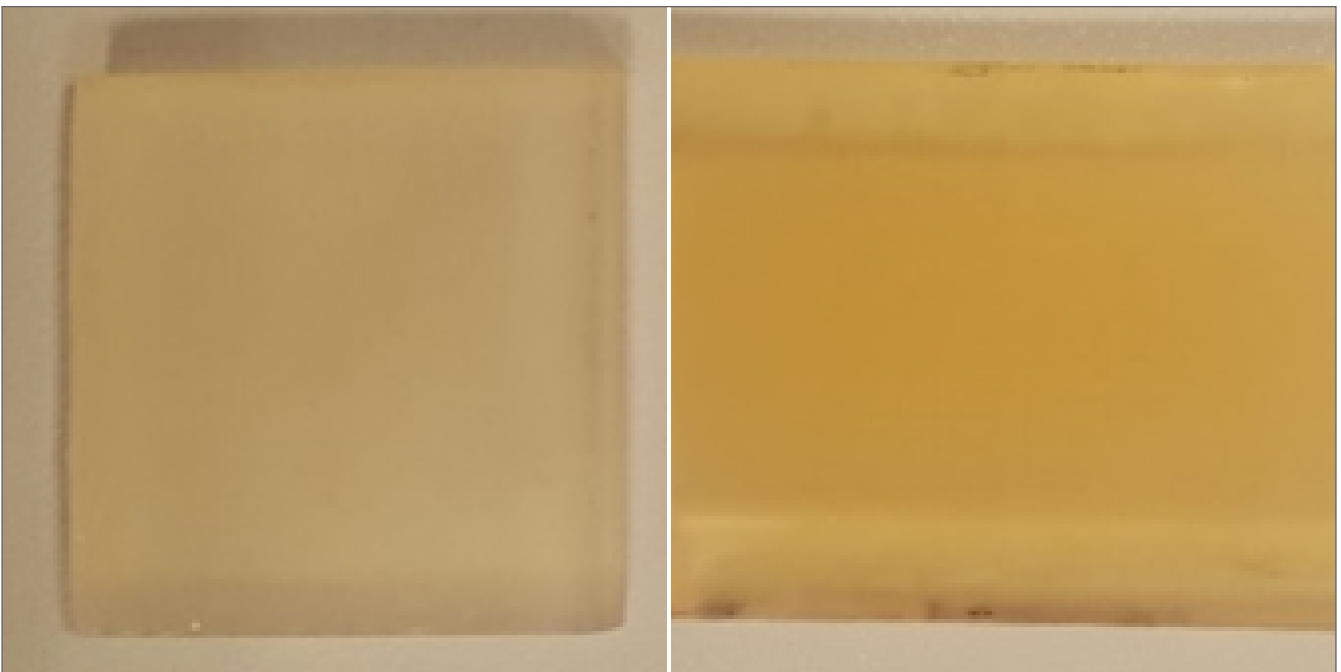


Figura 11. Placa inicial (izquierda) y degradada (derecha).

3.4 Conclusiones

Analizando los resultados expuestos en este estudio preliminar se puede concluir que es de gran interés analizar y profundizar en esta nueva tecnología de impresión 3D para imprimir el molde semi-rigido de light-RTM. Las principales conclusiones extraídas de este trabajo de investigación son las siguientes:

- La transmisión de luz UV a través de la pared del molde se ve afectada por el espesor de la pared del molde reduciendo la intensidad transmitida aproximadamente un 98%. Por lo tanto, el espesor del molde se ha fijado en 3 mm para asegurar suficiente transmisión de la luz para dar lugar a un curado eficaz.
- El comienzo del proceso de curado se ve ralentizado debido al desplazamiento del espectro de emisión a mayores longitudes de ondas y a la reducción de la transmisión de luz UV a través de la pared del molde obtenida por SLA y del composite. Por lo tanto, se obtiene un grado de curado de aproximadamente 100 % en un tiempo de 2 minutos y medio.
- Los ensayos de envejecimiento han demostrado que la intensidad de la luz UV transmitida a través de la pared del molde disminuye aproximadamente un 13 % para un tiempo de exposición de 15 minutos (6 piezas). Además, se ha observado que el proceso degradativo se ve acelerado debido a la reacción exotérmica del proceso de curado.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer la financiación del Gobierno Vasco (IT883-16, PI2017-49) para la realización de este proyecto.

Referencias

[1] MG. Bader. *Composites Part A*, **33**, 913-34 (2002)

[2] A. Endruweit, MS. Johnson, AC, Long. A review. *Polymer Composite*, **27**, 119-28 (2006)

- [3] P. Compston, J. Schiemer, A. Cvetanovska. *Composite Structure*, **86**, 22-6 (2008)
- [4] JM. Park, JW. Kong, DS. Kim JR. Lee. *Composite Science and Technology*, **64**, 25655-75 (2004)
- [5] W. Shi, B. Ranby. *Journal of Applied Polymer Science*, **51**, 1129-39 (1994)
- [6] X. Wang, M. Jiang, Z. Zhou, J. Gou, D. Hui, *Composites Part B*, 110 442-458 (2017).
- [7] S. Black. *Composite Word*, **1/7**, 22-31 (2015)
- [8] C. Williams, J. Summerscales, S. Grove, *Composites Part A*, **27** 517-524 (1996).
- [9] I. Tena, M. Sarrionandia, J. Torre, J. Aurrekoetxea. *Composites Part B: Engineering*, **89**, 9-17 (2016)
- [10] I. Saenz-Dominguez, I. Tena, M. Sarrionandia, J. Torre, J. Aurrekoetxea. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **109**, 280-289 (2018)
- [1] AE. Endrewit, MS. Johnson, AC. Long, *Polymer Composites*, **27** 119-128 (2006).
- [1] MG. Bader. *Composites Part A*, **33**, 913-34 (2002)
- [2] A. Endruweit, MS. Johnson, AC, Long. A review. *Polymer Composite*, **27**, 119-28 (2006)
- [3] P. Compston, J. Schiemer, A. Cvetanovska. *Composite Structure*, **86**, 22-6 (2008)
- [4] JM. Park, JW. Kong, DS. Kim JR. Lee. *Composite Science and Technology*, **64**, 25655-75 (2004)
- [5] W. Shi, B. Ranby. *Journal of Applied Polymer Science*, **51**, 1129-39 (1994)

[6] X. Wang, M. Jiang, Z. Zhou, J. Gou, D. Hui, *Composites Part B*, **110** 442-458 (2017).

[7] S. Black. *Composite Word*, **1/7**, 22-31 (2015)

[8] C. Williams, J. Summerscales, S. Grove, *Composites Part A*, **27** 517-524 (1996).

[9] I. Tena, M. Sarrionandia, J. Torre, J. Aurrekoetxea. *Composites Part B: Engineering*, **89**, 9-17 (2016)

[10] I. Saenz-Dominguez, I. Tena, M. Sarrionandia, J. Torre, J. Aurrekoetxea. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **109**, 280-289 (2018)

[11] AE. Andrewit, MS. Johnson, AC. Long, *Polymer Composites*, **27** 119-128 (2006).