ماەنامە علمى پژوھشى

مهندسی ساخت و تولید ایران www.smeir.org



## بهینه سازی خواص فیزیکی مکانیکی رزینهای پخت نوری برای استفاده در چاپ سهبعدی توسط افزودنیهای میکرو و نانو جهت کاربردهای صنعتی

### مرتضی بهزادنسب \*\*، مطهره حسینی ۲

۱- استادیار، مهندسی صنایع پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران ۲- کارشناس ارشد، مهندسی صنایع پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران \* تهران، صندوق پستی n.behzadnasab@ippi.ac.ir ،۱۴۹۷۵/۱۱۲

اطلاعات مقاله	چکیدہ
مقاله پژوهشی کامل دریافت: ۲۰ اسفند ۱۳۹۷ پذیرش: ۲۸ اردیبهشت ۱۳۹۸ ارائه در سایت: دی ۱۳۹۸	چاپگرهای سهبعدی در دهه اخیر کاربرد گستردهای در صنعت پیدا کردهاند به نحوی که از این تکنولوژی گاهاً بهعنوان انقلاب چهارم صنعتی یاد میشود. استریو لیتوگرافی یکی از قدیمیترین و در عین حال دقیقترین روشهای مورد استفاده در این صنعت است. باوجود مطالعات فراوان در زمینههای مختلف تشکیل دهنده این تکنولوژی در زمینهٔ تقویت خواص مکانیکی رزینهای مورد استفاده در این روش حمت کاربرد بهعنوان قطعه نمایی و بدون فرایندهای اضافه بسایخت، به خصوص در حایگرهای صفحه متح ک به سمت بالا (اغلب
<b>کلیدواژگان:</b> چاپ سەبعدی استریو لیتوگرافی خواص فیزیکی مکانیکی اصلاح سطح	بیک عربر به عربی حصر می یی و بعری عربت کی معله پسپ عناب به عمر می در په رایی عناب استر عاب سنام و به سنام به را پرینترهای رومیزی)، مطالعات کمی شده است. در این مقاله سعی شده با استفاده از افزودن میکرو و نانو ذرات ساده و اصلاح سطح شده کربنات کلسیم به یک رزین صنعتی با همزن مکانیکی خواص فیزیکی مکانیکی آنها تقویت گشته و همزمان محدودیتها و تاثیرات میزان افزایش ذرات بر سایر خواص مطالعه گردد. مشاهده شد که ویسکوزیته بهینه برای استفاده در این چاپگرها ۱۸۰تا ۳۰۰ سانتی پواز می بشد. همچنین مشاهده شد که افزودن ذرات کربنات کلسیم موجب کاهش جمع شدگی حاصل از پخت شده و با افزایش میکرو و نانو ذرات خواص مکانیکی تا ۲۰ درصد بهبود می یابد. علاوه بر آن مشاهده شد که انجام فرایند پسا پخت بر روی نمونههای تهیه شده به این روش حیاتی می باشد.

# **Optimization of Physical-Mechanical Properties of light cure Resins for use in 3D printing by micro and nano additives for industrial applications**

#### Morteza Behzadnasab\*, Motahare Hosseini

Polymer Processing Faculty, Iran polymer and petrochemical institute, Tehran, Iran \* P.O.B. 14975/112 Tehran, Iran, m.behzadnasab@ippi.ac.ir

Article Information Abstract Original Research Paper 3D printers have become widely used in the industry in the last decade so that this technology is sometimes Received 10 March 2019 referred to as the fourth industrial revolution. Stereolithography is one of the oldest and, at the same time, the Accepted 18 May 2019 most accurate method used in this industry. Despite numerous studies in various fields involved in this Available December 2019 technology, there is a lack of quantitative studies on strengthening the mechanical properties of resins used in this method for application as the final piece and without post-processing, especially in button-up printers **Keywords:** 3D printing (mainly used in desktop printers). In this paper, the physical and mechanical properties of an industrial grade Stereolithography resin were improved via addition of calcium carbonate micro and nanoparticles, with and without surface Physical & mechanical properties modification with a mechanical stirrer, at the same time the limitations and effects of adding this filler on Nanotechnology other properties such as printability have been studied. It was found that optimal viscosity for use in these Surface modification printers is ranged between 180 to 300 centipoise. It was also observed that the addition of calcium carbonate

other properties such as printability have been studied. It was found that optimal viscosity for use in these printers is ranged between 180 to 300 centipoise. It was also observed that the addition of calcium carbonate particles reduced the curing induced shrinkage and improved the mechanical properties up to 70% with the increase of micro and nanoparticles. In addition, it was observed that the post-curing process is critical to achieving the optimal properties.

راستای تولید قطعات با هرگونه هندسه فضایی در کمترین زمان و با کمترین هزینه به کار گرفته می شود، ساخت افزایشی (Additive manufacturing) است. در این فرایند یک قطعه جامد، مستقیماً از دادههای هندسی سطوح آن که به کمک کامپیوتر طراحی شده است، به صورت لایه به لایه ساخته ۱– مقدمه

زمان در زندگی امروز بشر نقش تعیینکنندهای دارد، ازاینرو، کوتاه نمودن زمان توسعه و تکوین یک محصول از طراحی تا تولید، رمز موفقیت یک سازمان تولیدکننده در دنیای رقابتی امروز به شمار میآید. یکی از فناوریهای نسبتاً جدیدی که در

#### Please cite this article using:

#### برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

M. Behzadnasab, M. Hosseini, Optimization of Physical-Mechanical Properties of light cure Resins for use in 3D printing by micro and nano additives for industrial applications, Iranian Journal of Manufacturing Engineering, Vol. 6, No. 8, pp. 33-42, 2019 (in Persian)

می شود. برای این منظور مدل سه بعدی رایانه ای به ده ها و یا هزاران لایه دو بعدی با ضخامت چند ده میکرومتر تقسیم شده و هر لایه به صورت مجزا ایجاد و سپس با افزودن لایه های متعدد بر روی یکدیگر قطعه نهایی تولید می شود. از دیگر مزایای این روش می توان به تولید قطعات با هندسی فضایی بسیار پیچیده که با سایر روش ها قابل دسترسی نیستند اشاره کرد. علاوه بر آن در این روش نیازی به شمار بالای تولید برای به صرفه شدن نبوده و می توان به صورت کاملاً هدفمند قطعات با هندسه منحصر به فرد را ایجاد نمود [۱، ۲].

روشهای متفاوتی برای این منظور تابه حال به کار برده شده است. مهم ترین فرایندهای AM که در سالهای اخیر معرفی شدهاند عبارتاند از نمونه سازی با رزینهای حساس به نور، مدل سازی چند افشانه، مدل سازی به روش لایه گذاری هم جوش، هم جوشی انتخابی لیزری، ساخت اشیا به روش لایه ای، نمونه سازی انجمادی سریع، نمونه سازی پخت زمینه جامد، نمونه سازی شبکه لیزری و نمونه سازی افشانه گرمایی. [۱، ۳].

هرچند مرسومترین روشهای تولید در حال حاضر روش لايه گذاري هم جوش (FDM) است، وليکن به دليل وضوح يايين (حداکثر دقت ۲۰۰ میکرومتر) و سرعت پایین تولید به دلیل نیاز به حرکت در سه جهت y ، x و z در کنار محدودیت انتخاب مواد ترموپلاست با شرایط رئولوزیک ویژه و محدودیت دمایی افزودنیها و زیرآیند (عدم امکان استفاده از موادی با دمای تخریب کمتر از دمای اکستروژن) موجب کاهش رغبت صنایع به این روش شده است [۱]. روش متداول دیگر استریو لیتوگرافی نام دارد. نخستین بار در اواسط دهه ۸۰ میلادی چارلزهال یلیمرهای با قابلیت پخت نوری را در معرض تابش لیزر اسکن کننده، همانند مکانیسم به کار رفته در پرینترهای لیزری، قرار داد و توانست یک لایه جامد ایجاد کند. با تکرار این عمل و یخت لایههای بعدی بر روی لایه قبلی، قطعات سهبعدی تولید شد [1]. در این روش صفحه متحرک در محور Z در حمامی آکنده از رزین حساس به نور غوطهور بوده و منبع نور به آن تابیده می شود. هر نقطه از رزین که در معرض تابش قرار گیرد پلیمریزه و جامد شده و باقی قسمتهای رزین بهصورت مونومر

مایع باقی می مانند. در این روش نور لیزر UV با کمک آینههایی که قابلیت تحرک کنترل شده را داشته و زاویه قرارگیری آن توسط کامپیوتر کنترل می شود بر روی سطح رزین تابیده شده و با حرکت آینهها همانند حرکت نازل در روش قبل در محورهای x و y موجب ایجاد لایه اول بر روی صفحه متحرک شده و سپس با حرکت صفحه در راستای محور Z امکان ایجاد لایه بعدی بر روی لایه پرینت شده قبلی مهیا شده و بدین ترتیب قطعه نهایی لایه به لایه ایجاد می شود [۴].

زمان مورد نیاز برای تهیه هر لایه به سرعت روبش منبع نوری همچون لیزر در راستای X و Y وابسته است که خود تابع دو عامل سرعت حرکت لیزر و سرعت پخت رزین و یا به عبارتی حداقل زمان مورد نیاز تابش نور فرابنفش برای تکمیل واکنش پخت است. عمق نفوذ پخت نیز با کنترل عمق نفوذ نور توسط افزودن مواد معدنی همچون پرکننده، رنگدانه و یا مواد جاذب نور و یا کنترل میزان رادیکال آزاد ایجاد شده با استفاده از جاذب رادیکال در فرمولاسیون رزین قابل کنترل است به نحوی که درصورتی که قرار باشد در قطعه ای حفره ای ایجاد شود (مطابق شکل ۱)، در اثر عملیات پخت سقف حفره، رزین داخل حفره در اثر تابش نور در هنگام پخت ناحیه سقف، پخت نشود [۴].

در این روش پارامترهای رزینی همچون سرعت پخت، میزان حرارت ایجاد شده در اثر پخت و یا ویسکوزیته رزین نقش بسزایی در کیفیت و سرعت تهیه محصول دارند[۵، ۶].

دقت ابعادی و وضوح در این روش تا ۲۰ میکرومتر قابل بهینهسازی است ولیکن نیاز به حرکت در سه محور موجب کاهش سرعت تولید در قطعات بزرگ میشود. در مکانیسمی جدیدتر کل منبع نوری به صورت یکنواخت مساحتی به ابعاد کل سطح صفحه ساخت را نوردهی کرده و با قرار دادن یک ماسک در مقابل نور تنها در محلهایی که قرار است در آنجا عملیات پلیمریزاسیون انجام شود به نور اجازه عبور داده شده و در سایر نواحی که نور به آنها تابیده نمیشود پلیمریزاسیون رخ نمیدهد.



Fig. 1 The reason for the need to control the depth of light penetration to keep the areas in the arc (pale areas) fluid while curing the wall and the hollow part's roof (bold areas).

**شکل ۱** دلیل لزوم کنترل عمق نفوذ نور برای مایع ماندن نواحی داخل قوس (نواحی کمرنگ) در هنگام پخت دیواره و سقف قطعه تو خالی (نواحی پررنگ)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Stereo lithography

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Multi jet modeling

 <sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Fused deposition modeling (FDM)
 <sup>4</sup> Selective laser sintering

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Laminated object manufacturing

<sup>6</sup> Rapid freeze prototyping

<sup>7</sup> Solid ground curing

<sup>8</sup> Laser engineered net shaping

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Thermojet

در این روش منبع تابش بهجای نور لیزر یک ویدئو پروژکتور با رزولوشن بسیار بالا میباشد و بهجای حرکت نور در راستای محورها، هر قطعه سهبعدی به صدها عکس دوبعدی تبدیل شده و هر بار تصویر یک لایه بر روی صفحه متحرک تابیده شده سپس صفحه در راستای محور Z حرکت کرده و تصویر لایه بعدی تابیده میشود [۷].

با حذف حرکت در راستای محور X و Y سرعت پرینت در این روش بسیار زیادتر شده و دقت نیز افزایش می یابد. تنها عامل محدودکننده در این روش وضوح تصویر و ابعاد تصویر پروژکتور به کار رفته بوده و در صورت استفاده از پروژکتور مناسب می توان قطعات با ابعاد بزرگ را تهیه نمود. با حذف شدن حرکت در راستای X و Y، عامل محدود کننده سرعت تعداد لایههای موجود در راستای محور Z و سرعت پخت هر لایه می باشد. یکی دیگر از نقاط قوت این روش نسبت به روش FDM می توان به یکنواخت تر بودن خواص در سه جهت و وابستگی بسیار کمتر به جهت پرینت اشاره کرد [۸–۱۲].

در بدو ابداع این روش به دلیل گران بودن مواد اولیه و فرایند تولید بیشتر مطالعات بر روی تهیه قالبهای ریختگری و تهیه قطعات سرامیکی متمرکز بوده و کمتر مطالعهای درزمینه خواص فیزیکی مکانیکی قطعات حاصل از رزینهای فاقد و یا با مقادیر کم پرکننده جهت استفاده در سایر زمینهها انجام پذیرفته است [۴، ۱۳]. با اتمام مدت زمان حق انحصاری ثبت مطالعه بیشتر بر روی پارامترهای مؤثر در خواص قطعات تهیه شده با اینگونه پرینترها احساس میشود. رزینها به خاطر ذات شده با اینگونه پرینترها احساس میشود. رزینها به خاطر ذات نبوده و اغلب نیازمند اصلاح توسط افزودنیهای معدنی می باشند (۱۴، ۱۵]. تفاوت فاحش قیمت پرکنندههای معدنی با بستر رزینی نیز عامل محرک دیگری برای استفاده حداکثری از پرکنندهها می باشد.

متأسفانه مطالعات کمی در راستای مطالعه تأثیر افزودنیهای معدنی بر خواص رزینهای مورد استفاده در استریولیتوگرافی به عمل آمده است. در این مطالعه سعی شده تأثیر افزودن میکرو و نانو ذرات کربنات کلسیم بهعنوان یک پرکننده معدنی مرسوم بر خواص یک نمونه رزین صنعتی مرسوم برای استفاده در چاپگرهای سهبعدی استریو لیتوگرافی با صفحه متحرک به سمت بالا مورد مطالعه قرار گیرد.

#### ۲-۱-۲- پرکننده معدنی کربنات کلسیم (CaCO<sub>3</sub>)

برای بهبود خواص مکانیکی نمونههای چاپ شده از پرکننده معدنی کربنات کلسیم با دو نوع اندازه ذرات استفاده شد. میکروذرات کربنات کلسیم رسوبی با میانگین اندازه ذرات ۲ میکرومتر با کد Barin 132 از شرکت شیمی معدنی همدان و نانو ذرات کربنات کلسیم با میانگین اندازه ذرات ۱۵–۳۰ نانومتر از شرکت اومیا<sup>۳</sup>تهیه شده است.

#### ۳-۱-۲- عامل پراکنش

۲- بخش تجربی

بهمنظور ترشوندگی بهتر ذرات پرکننده در رزین و پایداری آنها و همچنین جلوگیری از تجمع مجدد احتمالی پس از پخش کردن در رزین، از عامل پراکنش کننده با نام تجاری AS7074 محصول شرکت آنا شیمی<sup>4</sup>ستفاده شده است.

#### ۴–۱–۲– عامل اصلاح سطحی

در آمادهسازی نمونههای اصلاح شده، برای اصلاح سطح نانو ذرات کربنات کلسیم از سیلان با نام ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات شرکت سیگما آلدریچ با درصد خلوص ۹۸ درصد استفاده شده است.

#### ۲-۲- روش آماده سازی نمونهها

نمونههای شامل میکرو ذرات کربنات کلسیم با مقادیر ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی و نمونههای دارای نانو ذرات کربنات کلسیم با مقادیر ۵ و ۱۰ درصد، آماده شدند. پس از چاپ قطعات با ضخامت لایه ۵۰ میکرومتر و پساپخت قطعات در زمان بهینه برای هر نمونه (برای هر نمونه روبش از ۱ الی ۴۰ دقیقه انجام شده و زمان بهینه بر اساس خواص فیزیکی مکانیکی مشخص شد)، آزمونهای موردنظر بر روی قطعات چاپ شده انجام شد. فرمولبندی و کد اختصاری نمونههای مورد مطالعه در جدول ۱ ارائه شده است.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Maan polymer Co.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Chemie Madani Hamadan Co. (Iran)

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Omya

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Dispersing agent <sup>5</sup> Ana chemie (Iran)

ری نمونههای مورد مطالعه	کد اختصار	۱ فرمولبندی و	جدول
Table 1 Formulation and abbreviation of	f the studi	ed samples	

نانو كربنات كلسيم	نانو كربنات	كربنات	رزين	
اصلاح شدہ ( %)	کلسيم (%)	کلسیم (%)	تجاري (%)	ىمونە
•	•	•	۱۰۰	Neat
•	•	۱۵	٨۵	15M
•	•	۲.	٨٠	20M
•	۵	•	٩۵	5N
•	۱.	•	٩٠	10N
۵	•	•	٩۵	5TN
١.	•	•	٩٠	10TN

الف - در نمونههای حاوی پرکننده میکرو و نانو ذرات کربنات کلسیم، برای اطمینان از پراکنش مناسب ذرات پرکننده، مقدار مشخص از کربنات کلسیم را به مخلوط اضافه نموده و مخلوط به HG-15D مدت ۱۰ دقیقه و به کمک دستگاه هموژنایزر مدل HG-15D شرکت DAIHAN Scientific Co ساخت کشور کره با سرعت شرکت ۱۲۰۰۰ rpm همزده شد. به منظور اطمینان از پخش ذرات در اندازه مناسب برای چاپ قطعات، پس از زمانهای ۵ و ۱۰ دقیقه اندازه مناسب برای چاپ قطعات، پس از زمانهای ۵ و ۱۰ دقیقه اختلاط به وسیله هموژنایزر، دانه بندی رزین به وسیله آزمون دانه بندی کنترل شد که اندازه ذرات کمتر از ۲۰ میکرون بود. برای جلوگیری از افزایش دمای آمیزه در هنگام اختلاط توسط هموژنایزر و یکسان بودن شرایط دمایی برای همهی نمونه ها، بشر حاوی مواد درون حمام آب یخ قرار داده شد.

ب- به منظور اصلاح سطح نانو ذرات کربنات کلسیم، به ازای هر یک گرم از نانو ذرات مقدار ۲۰ سی سی استون تولید شرکت مرک آلمان درون بشر ریخته و به مدت ۱۰ دقیقه در دو روشن- ۲/۳ثانیه خاموش پخش شدن ذرات بهوسیلهی همگن کننده فراصوت میلهای مدل HD3200 ساخت شرکت وزن نانو ذرات، سیلان - (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات اضافه شد و درب و اطراف بشر کاملاً با فویل آلومینیومی پوشیده شده و به مدت ۲۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس مجدداً ۱۰ دقیقه مطابق شرایط زرین تجاری به نمونهی مذکور اضافه و بهوسیله همزن مغناطیسی در دمای ۲۰-۶ درجه سانتی گراد حذف حلال استون انجام شد [۱۶]. در تمام مراحل اطراف ظرف نمونه کاملاً

با فویل آلومینیومی پوشیده شده بود و در فضای با حداقل نور حذف استون از نمونه انجام شد تا از پیشرفت واکنش و پخت آن جلوگیری گردد.

۳–۲– تجهیزات

1-۳-۲- دستگاه پرینترDLP<sup>۲</sup>

چاپ قطعات توسط یک چاپگر سه بعدی از نوع DLP با نام Parsa 3D ساخت ایران انجام شد. برای تعیین زمان بهینه ی تابش، زمان های مختلفی از تابش نور در محدوده ۲/۳ تا ۱/۵ ثانیه بر روی طرح تست پرینت بررسی شده و با توجه به نتایج حاصل زمان مناسب تابش انتخاب شد. معیار انتخاب حداقل زمان تابش برای پرینت کامل و بدون نقص نمونه بود. برای فرایند پسا پخت قطعات چاپ شده، از محفظه UV مجهز به ۱۲ فدد LED با قدرت ۳ وات با طول موج ۲۸۵ نانومتر و ۱۲ عدد نمونه تست پرینت در شکل ۲ نمایش داده شده است.

۴–۲– آزمونهای انجام شده و دستگاههای مورد استفاده ۱–۴–۲– آزمون گرماسنج روبشی تفاضلی نوری (Photo- DSC) گرماسنجی روبشی تفاضلی نوری نوع جدیدی از گرماسنجی است که به دلیل سادگی و سرعت زیاد، امکان مطالعه سینتیک و فعالیت پلیمریزاسیونهای آغاز شده با نور را در یک بازه زمانی کوتاه فراهم می کند. با استفاده از این آزمون می توان متغیرهایی مانند ساختار منومرها و آغازگرهای نوری در فرایند یلیمر شدن،

ترکیب فرمول بندی، دما و اثر اتمسفر (اکسیژن یا گازهای خنثی) را مورد مطالعه و ارزیابی قرار داد. اساس کار این روش مانند DSC معمولی است با این تفاوت که در این روش به جای اعمال گرما از یک منبع نور UV استفاده میشود. این آزمون در دمای اتاق تحت تابش نور فرابنفش (UV) انجام شد. دستگاه DSC مورد استفاده در این آزمون ساخت شرکت Toledo Mettler سوئیس و لامپ UV مدل Hamamatsu ساخت کشور ژاین است.



Fig. 2 Test print sample image

شکل ۲ تصویر نمونه تست پرینت

'Digital light projector based

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Homogenizer

مهندسی ساخت و تولید ایران، بهمن ۱۳۹۸، دوره ۶ شماره ۸

#### ۲-۴-۲- آزمون ویسکوزیته

یکی از پارامترهای مؤثر بر پرینت پذیری رزین، ویسکوزیتهی آن است که برای اندازه گیری ویسکوزیته از ویسکومتر Krebs مدل VK2000 ساخت شرکت VISCOTECH اسپانیا استفاده شد. اندازه گیری ویسکوزیته بر اساس استاندارد ASTM D562 در دمای ۲۵C ± ۱ <sup>0</sup> با استفاده از یک اسپیندل پرهای انجام شد.

#### ۲-۴-۳ آزمون سختی Shore D

در این تحقیق ارزیابی میزان پخت و زمان لازم پساپخت بهوسیله آزمون سختی D Shore انجام شد.

#### ۲-۴-۴ آزمون جمع شدگی (Shrinkage)

روش انجام آزمون: این آزمون با روش دیسک متصل که توسط واتس و کش [۱۷] توسعه یافته است، انجام شد. در این آزمون حلقهای برنجی به قطر تقریبی ۱۶ میلیمتر و ضخامت ۱ میلیمتر بر روی یک لام شیشهای (ضخامت ۰/۳ میلیمتر) بهگونهای که وسط لام شیشهای با مرکز حلقه یکسان باشد چسبانده شد. حلقه مومی (پارافینی) به قطر تقریبی ۷ میلیمتر تهیه شد و در وسط حلقه برنجی قرار گرفت. سپس از یک لام شیشهای بهمنظور اعمال فشار جهت چسباندن حلقه مومی به لام شیشهای زیرین استفاده شد. بعد از هم ارتفاع شدن حلقه مومی با حلقه برنجی، لام شیشهای رویی برداشته شد. نمونه در داخل حلقه مومی ریخته شد و یک لام شیشهای منعطف به گونهای که وسط لام با مرکز حلقه برنجی منطبق باشد بر روی حلقه برنجی قرار گرفت و با کمی فشار بر روی آن، رزین به صورت یکنواختی داخل حلقه پارافینی پخش شد. در مرحلهی بعد نوک تیز دستگاه به گونهای بر روی نمونه تنظیم شد که در وسط لام (كه با مركز حلقه برنجى و حلقه پارافينى يكسان است) قرار گیرد. سپس نمونهها با استفاده از دستگاه پخت نوری با شدت حدود<sup>e</sup>mw/cm<sup>2</sup> به مدت ۴۰ ثانیه و در معرض تابش نور فرابنفش با طول موج ۳۶۰ نانومتر قرارداده شدند. میزان کرنش حاصل ازجمع شدگی به طور پیوسته تا زمان ۱۰۰۰ ثانیه پس از آغاز نوردهی توسط یک Linear variable (LVDT) differential transduce اندازه گیری شد. با مشتق گیری عددی از دادههای کرنش حاصل از جمع شدگی بر حسب زمان منحنی سرعت کرنش جمع شدگی به دست آمد. این آزمون برای هر نمونه ۳ بار تکرار شد. در شکل ۳ شماتیکی از دستگاه فوق نشان داده شده است.



مرتضى بهزادنسب، مطهره حسينى

Fig. 3 Schematic illustration of the shrinkage test device شکل ۳ شماتیکی از دستگاه آزمون جمع شدگی

#### 8-۵-۲- آزمون کشش

برای تعیین استحکام، مدول و ازدیاد طول در نقطه شکست، بر روی نمونهها آزمون کشش انجام شد. نمونههای دمبلی شکل مطابق استاندارد ISO-527 چاپ شده و پس از پساپخت با سرعت کشش Mm/min ۵ به کمک دستگاه 2000 Santam ساخت شرکت سنتام ایران مورد آزمون قرار گرفتند. نتایج گزارش شده میانگیندادههای پنج نمونه هستند.

#### ۳- نتایج و بحث

برای ارزیابی اثرات افزودن میکرو ذرات کربنات کلسیم در قابلیت چاپ رزین، مقادیر ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی کربنات کلسیم به رزین قبل از چاپ افزوده شد. تا ۱۵ درصد وزنی کربنات کلسیم، نمونههای پرینت شده در جهت z همگن نبودند و غلظت ذرات کربنات کلسیم در نمونهی پرینت شده با افزایش شماره لایه، کاهش می یافت. به نحوی که همان گونه که در شکل ۴- الف دیده می شود با افزایش ارتفاع چاپ رنگ نمونه تغییر کرده و از رنگ خاکستری به رنگ نارنجی که رنگ نمونه رزین خالص است تغییر می یافت. دلیل این ماجرا را میتوان درشرایط حاكم بر فرايند توليد جستجو كرد. از آنجا كه فرايند توليد شامل تكرار سيكل غوطه ورى-تابش- جدايش از سطح زيرين-افزايش ارتفاع-كاهش ارتفاع و غوطهورى مجدد به ارتفاع جديد است رزین به صورت مکرر در داخل حمام در راستای محورهای X و Y به جلو عقب رانده می شود. تکرار بسیار زیاد این فرایند (بهطور مثال برای چاپ قطعهای به ارتفاع ۱ سانتیمتر با دقت ابعادی ۵۰ میکرومتر فرایند فوق حداقل ۲۰۰ سیکل تکرار می گردد) موجب می شود به تدریج ذرات کربنات کلسیم تحت امواج ایجاد شده در رزین به سمت لبههای مخزن حرکت کرده و رزین زیرناحیه پخت به تدریج از پرکننده معدنی خالی شود. هرقدر خواص فیزیکی پرکننده با رزین متفاوت باشد تمایل به دوفاز شدن بیشتر شده و در نتیجه این اثر تشدید می شود. در درصدهای وزنی ۱۵ و ۲۰، افزایش ویسکوزیته برای خنثی کردن

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Bonded disk

**جدول ۲** نتایج ویسکوزیته فرمول بندیهای مختلف آماده شده Fold 2 The viscosity of prenered formulations

Table 2 The viscosity of prepared formulations						
10N	5N	20M	15M	خالص	تجارى	كد نمونه
۲۴۳	١٨١	۲۸۷	741	۱۵۰	۱۹۰	ویسکوزیته (سانتی پوآز)

همان طور که انتظار می رود با افزودن پرکننده و همچنین افزایش آن ویسکوزیته افزایش می یابد. میزان ویسکوزیته مطلوب برای چاپ با روش صفحه متحرک به سمت بالا بین ۱۸۰ تا ۳۰۰ سانتی پواز تعیین گردید. با افزایش ویسکوزیته به بیش از تقریباً ۳۰۰ سانتی پواز به دلیل سخت شدن جریان یابی مجدد پس از هر بار پرینت و گیر کردن حباب هوا، پرینت پذیری نمونه مشکل شده و امکان پذیر نیست.

#### ۲-۳- آزمون گرماسنج روبشی تفاضلی نوری

برای بررسی سینتیک پخت رزین اولیه از آزمون گرماسنج تفاضلی نوری استفاده شد. در این راستا ظرف نمونه و ظرف مرجع با استفاده از نور UV در دمای ثابت (دمای محیط) تابش دهی شده تا نمونه پخت شود. مشاهده شد که فرایند پخت به شدت وابسته به قدرت نور بوده و با افزایش قدرت لامپ (از ۵ به شدت وابسته به قدرت زمان مورد نیاز برای تکمیل پخت از ۲۰ درصد به ۱۰۰ درصد) زمان مورد نیاز برای تکمیل پخت از ۲۰ دقیقه به کمتر از ۱۵ ثانیه افت میکند. همچنین مشاهده شد که فرایند پخت به صورت دفعی و با آزادسازی انرژی قابل توجهی همراه بوده و حداکثر میزان پخت در لحظات اولیه تابش رخ می دهد. در شکل ۵ نمودارهای پخت در DSC نوری در دو توان

#### ۳-۳- آزمون سختی (Shore D)

برای بررسی میزان پخت اولیه و زمان لازم پساپخت، نمونههایی به شکل مکعب با ابعاد ۱ سانتیمتر چاپ شده و در زمانهای مختلف سختی آنها بهوسیله آزمون سختی اندازهگیری شده، اندازهگیری شد. با توجه به حداکثر سختی اندازهگیری شده، زمان نهایی پساپخت قطعات چاپ شده تعیین شد. نکتهی قابل توجه در مورد پخت و سختی قطعات چاپ شده، تفاوت سختی اولیه در سطح چسبیده به صفحه ساخت (لایهی اول) و سطح مقابل(لایهی آخر) آن است که دلیل آن نفوذ نور در تابشهای متوالی در لایههای اولیه چاپ شده است. در نمونههای فاقد پرکننده رزین شفاف است و با هر بار تابش قسمتی از نور به لایههای بالاتر میرود.

این اثر کافی بوده و شسته شدن ذرات به کناره مشاهده نگردید و همان گونه که در شکل ۴- ب مشاهده می شود قطعه رنگ یکنواختی داشت. با افزایش غلظت پرکننده به بالای ۲۰ درصد، قابلیت چاپ کاهش یافت. دلیل این امر را می توان در افزایش ویسکوزیته جستجو کرد. در فرایند چاپ برای ادامه فرایند در هر مرحله بايستى حداقل به ميزان ارتفاع لايه جديد رزين مايع جهت پلیمریزه شدن در ناحیه چاپ قرار گیرد. در دستگاههای با صفحه متحرک به سمت بالا این عمل تنها با جاری شدن رزین امکان پذیر است، به این ترتیب که پس از جدا شدن قطعه از سطح زیرین و در حین بالا رفتن صفحه متحرک، رزین جدید بایستی تحت نیروی جاذبه و جریانی که حاصل از حرکت صفحه متحرک به سمت بالا در حمام ایجاد می شود، در محل چاپ جاری شود تا پرینتر برای چاپ لایه جدید آمادگی لازم را پیدا کند. با افزایش ویسکوزیته در کنار کاهش توانایی رزین به جاری شدن امکان حبس حبابهای هوا در رزین افزایش یافته و بهصورت همزمان امکان خروج آنها نیز کاهش مییابد و به دلیل دقت بالای فرایند چاپ، حضور حبابهای هوا در نمونه موجب قطع شدن چاپ در مکانهای با ظرافت بالا شده و در سایر نقاط این حبابها به سان نقص عمل می کنند.

در نمونههای با نانو ذرات نانوکربنات کلسیم، غلظت مناسب برای چاپ بین ۵ تا ۱۰ درصد تعیین شده و در مقادیر کمتر و بیشتر اثر مشابه آنچه دربالا ذکر شد مشاهده گردید.

#### ۱-۳- ویسکوزیته

ویسکوزیته نمونههای آماده شده و یک نمونه رزین خالص تجاری مرجع با نام تجاری Cheri محصول شرکت B9 creator که در صنعت ریختگری دقیق استفاده می شود اندازه گیری و نتایج به دست آمده در جدول ۲ گزارش شده است.



Fig. 4 Images of samples containing:A - 5 wt % of carbonate calcium-B - 20 wt % of carbonate calcium
شکل ۴ تصاویری از نمونههای تهیه شده حاوی الف- ۵ درصد وزنی کربنات کلسیم و ب- ۲۰ درصد وزنی کربنات کلسیم مرتضى بهزادنسب، مطهره حسيني

Table 3 Hardness test result for diffrent post curing time					
سختي لايه أخر	سختي لايه اول	زمان پساپخت (دقیقه)	كد نمونه		
٨١	٨٣	•			
٨٢	٨۴	١.	خالص		
٨۴	٨۵	۲.			
٨۵	٨۵	٣٠			
٨٨	77	•			
٨٨	٨٩	١.			
٨٩	٨٩	۲.	20M		
٩٠	٩٠	٣.			
٩٠	٩٠	۴.			
٨١	٨٣	•			
٨٣	٨۴	١.			
٨۴	٨۵	۲.	10N		
٨۵	٨۶	٣.			
٨۶	٨۶	۴.			
٨٠	٨۴	•			
٨۴	۸۵	۱.			
٨۵	٨۵	۲.	5TN		
٨۶	٨۶	٣٠			
٨۶	٨۶	۴.			

جدول ۳ نتایج سختی با زمان های مختلف پساپخت.

نمونههای دارای ۲۰ درصد وزنی پرکنندههای سایز میکرو، سختی بیشتری از خود نشان میدهند که با توجه به حضور ۲۰ درصد وزنی پرکننده معدنی منطقی است. ولیکن نمونههای حاوی نانو ذرات سختی کمتری را در مقایسه با نمونه حاوی ذرات میکرو و تقریباً برابر نمونه خالص از خود نشان میدهند که می تواند به دلیل حضور مقدار کمتری از مواد در محصول باشد. با توجه به افزایش ویسکوزیته امکان افزودن نانو ذرات به مقادیر بیشتر نبوده و لذا امکان مقایسه نتایج در نمونههای حاوی ۲۰ درصد مهیا نبود. از آنجا که معیار زمان پساپخت ثابت شدن سختی قطعه طی دو اندازه گیری متوالی بود، مشاهده شد که نمونه های حاوی پرکننده فارق از ابعاد پرکننده پس از ۳۰ دقیقه قرارگیری در معرض فرایند پساپخت به حداکثر میزان سختی رسیده و نیازی به ادامه فرایند نیست. دلیل اینکه هر دو نمونه در یک زمان به حداکثر سختی رسیدهاند را میتوان به قالب بودن رفتار رزین به دلیل کم بودن نسبی ذرات پرکننده نسبت داد.

#### ۴–۳– جمع شدگی (Shrinkage)

رزینهای مورداستفاده در چاپ سهبعدی از خانواده آکریلات و متاکریلاتها متاکریلاتها هستند که واکنشپذیری بالایی داشته و از جمع





Fig. 5 Photo DSC results for neat resin in A:5% light intensity B:100% light intensity
 ۵ شکل ۵ الف- نتیجه آزمون گرما وزنسنجی تفاضلی نوری رزین خالص در د درصد توان لامپ ب- نتیجه آزمون گرما وزنسنجی تفاضلی نوری رزین خالص در ۲۰۰ درصد توان لامپ

هرچند میزان نفوذ نور بسیار کم است ولیکن به دلیل تعدد دفعات تابش، نور منتقل شده خود می تواند به عنوان منبعی برای ادامه هرچند کم پلیمریزاسیون بوده و به عبارتی همانند پساپخت عمل کرده لذا سختی لایههایی که اول ایجاد می شوند بالاتر خواهد بود. لایههای آخر در فرایند چاپ به دلیل اینکه به واسطه اتمام مرحله چاپ کمتر درمعرض تابش نور قرار می گیرند و در نتیجه همواره از سختی کمتری برخوردارند. بنابراین پس از خارج نمودن قطعه از پرینتر و شستشوی آن، قطعه بایستی به نحوی در کوره پساپخت نوری قرار گیرد که لایههای آخر چاپ شده رو به لامپ پساپخت بوده و بیشترین میزان نور را دریافت کنند تا بدین طریق تفاوت میزان پخت در دستگاه جبران شود. با توجه به این نکته، سختی از هر دو سطح مذکور گرفته شد که نتایج چند نمونه در جدول ۳ ارائه شده است. با توجه به این نتایج زمان ۴۰ – ۳۰ دقیقه بهعنوان زمان یسایخت برای نمونهها مختلف انتخاب شد. همان گونه که ملاحظه می شود پس از گذشت ۲۰ دقیقه از پساپخت سختی دو طرف نمونه فاقد پرکننده یکسان شده و با افزایش زمان تثبیت شده و بالاتر نمی رود.

بهینه سازی خواص فیزیکی مکانیکی رزینهای پخت نوری برای استفاده در چاپ سهبعدی توسط ...

مرتضی بہزادنسب، مطہرہ حسینی

شدگی نسبتاً بالایی برخوردار هستند. رزینهای مورد استفاده در هر بار روبش به دلیل زمان کمتر تابش نسبت به زمان مورد نیاز برای پخت کامل، تنها به مقداری در طی فرایند تابش نور پخت شده و پس از اینکه لایه جدید بر روی لایه قدیمی قرار می گرفت نور از آن عبور کرده موجب ادامه فرایند پخت در لایههای زیرین می شود. این اتفاق موجب از بین رفتن دقت مورد نیاز در قطعه نهایی و همچنین ایجاد تنش باقی مانده در اثر جمع شدگی اضافه و در نتیجه تغییر شکل قطعی نهایی می شود. یکی از محاسن افزودن کربنات کلسیم به این رزینها کاهش جمع شدگی و چاپ قطعات با دقت ابعادی بالاتر است. نتایج آزمون جمع شدگی در جدول ۴ ارائه شده است.

#### ۵-۳- آزمون کشش

از هر فرمولاسیون ۵ عدد دمبل مطابق استاندارد ISO-527 جهت آزمون کشش چاپ شد و پس از پساپخت بهوسیله دستگاه آزمون کشش یونیورسال (Santam 2000) مورد آزمون قرار گرفت. برای مقایسه بهتر نتایج آزمون کشش نمونههای مختلف، نموداری از هریک از فرمول بندیها در شکل ۶ قابل مشاهده است. همچنین نتایج این آزمون در جدول ۵ گزارش شده است.

**جدول ۴** نتایج آزمون جمع شدگی

		•••
Table 4 Results of shrinkage test		
درصد جمع شدگی	کد نمونه	
۶/۲	خالص	
۵/۸	20M	



Fig. 6 Tensile test diagrams of different formulations شکل ۶ مقایسه نمودارهای آزمون کشش فرمولبندیهای مختلف

		ج آزمون کشش	<b>جدول ۵</b> نتای
Table 5 Tensile test re	esults		
ازدیاد طول در نقطه	استحكام	مدول	dianist
شکست (./)	(MPa)	(GPa)	ى ھوت
۴/۷۸ • ±/۴۲	27/1 4±/22	۰/۸۸۸ ۰±/۰۳	Neat
۳/۴۲ • ±/۷۵	۳۱/۷۵ ۵±/۸۱	1/1۴を・±/1・	15M
۲/۱۹ •±/۱۸	24/82 1±/48	۱/۳۷۶ ۰±/۰۵	20M
٣/٩• •±/•٣	۳۰/۵۵ ·±/۹۷	•/\\\ •±/•۴٧	5N
4/+8 +====	36/14 44/18	۱/۱۲۱ •±/•۳۸	10N
٣/١۵ •±/٢۴	41/10 17/21	۱/۴۹۹ ·±/•۶۵	5TN
۲/۸۵ •±/۱۳	41/41 34/80	۱/۸۴۵ •±/•۴۳	10TN

با توجه به نتایج شکل ۶ و جدول مشاهده می شود که با افزودن میکرو و نانو ذرات کربنات کلسیم در مقادیر مختلف، بهطور کلی خواص مکانیکی بهبود یافته است. در میکروذرات کربنات کلسیم، می توان ۱۵ درصد را بهعنوان درصد بهینه انتخاب کرد زیرا با افزایش پرکننده به میزان ۲۰ درصد شاهد کاهش استحکام در نقطه شکست هستیم که می توان دلیل آن را نایکنواختی ذرات در هنگام چاپ شدن قطعات و تجمع ذرات در حین پخت دانست. یکی از اثراتی که باید مورد توجه قرار گیرد، تغییر رفتار پخت به دلیل پراکندگی نور با افزایش درصد پرکننده است که می تواند فرایند پخت را تحت تأثیر قرار دهد.

در نمونههای حاوی نانو ذرات کربنات کلسیم، خواص مکانیکی با افزایش نانو ذرات روند افزایشی دارد. در نمونهی 5N مقادیر مدول، مشابه نمونهی خالص شده است و نتایج نمونهی 10N به وضوح بهتر از نتایج نمونههای دارای میکروذرات کربنات کلسیم در مقادیر مختلف است.

همان گونه که از دادههای فوق به خوبی پیدا است، افزایش پرکنندههای معدنی به رزین مورد استفاده در چاپگرهای سهبعدی موجب افزایش خواص مکانیکی آنها میشود. ولیکن بایستی در نظر داشت که ذرات معدنی به دلیل تفاوتهای ذاتی با بستر رزینی از چسبندگی مناسبی در بستر رزین برخوردار نیستند و در صورت اصلاح سطحی میتوان خواص فیزیکی مکانیکی کامپوزیت نهایی را افزایش چشمگیری داد. برای این منظور اغلب از اصلاح کنندههای سطح سیلانی استفاده میشود. این اصلاح کنندههای سطحی با داشتن گروههای عاملی متفاوت بستر رزینی را فراهم کرده موجب افزایش استحکام آن می گردند [1]. از آنجا که بستر رزینی رزینهای مورد استفاده در استریو لیتوگرافی اغلب آکریلاتی و متاکریلاتی است [۱۹] از اصلاح

کننده سطحی (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات استفاده شد.

در ادامه با انجام اصلاح سطح نانو ذرات و افزودن آن به میزان ۵ درصد وزنی در رزین، استحکام تا ۳۶ درصد نسبت به نمونهی بدون اصلاح سطح (5N) و ۵۴ درصد نسبت به نمونهی خالص افزایش نشان داده است. نتایج مدول کششی نیز حدود ۰۷ درصد نسبت به نمونههای خالص و ۵ درصد بدون اصلاح سطح افزایش یافته است. با افزودن ۱۰ درصد وزنی نانو ذرات اصلاح شده میزان بهبود خواص نسبت به نمونه حاوی ۱۰ درصد وزنی نانو ذرات فاقد اصلاح سطحی استحکام ۳۱ درصد و نسبت به نمونه فاقد نانو ذرات ۷۵ درصد میباشد.

با هدف مطالعه تاثیر فرایند پساپخت بر روی خواص مکانیکی، از نمونههای چاپ شده با فرمول 5TN، بدون انجام مرحله پسا پخت(نمونه TN-WP) و پساپخت شده به مدت زمان ۴۰ دقیقه (نمونه TS%) آزمون کشش انجام شد. همان طور که در شکل ۷ مشاهده میشود با انجام مرحلهی پساپخت و کامل شدن واکنشها در نمونه TS%، مدول و استحکام کششی به ترتیب از ۸/۰ به GPa ۱/۴۹ و از ۳۳ به ۴۲ استحکام کششی یافته و ازدیاد طول تا نقطهی شکست از ۱۱/۸ به MPa افزایش یافته و ازدیاد طول تا نقطهی شکست از ۱۱/۸ به تغییرات سختی با زمان پساپخت است ضرورت مرحلهی پساپخت بر روی قطعات چاپ شده پس از اتمام مرحلهی چاپ را نشان میده.



 Fig. 7 Tensile test diagrams for samples containing 5wt% nano

 particles with (5% TN) and without (5% TN-WP) post curing

 شکل ۷ مقایسه نتایج آزمون کشش از نمونههای پساپخت شده 75% TN-WP

 بدون پساپخت با فرمول 75% TN-WP

۵- جمعبندی

این مطالعه برای بررسی امکان بهبود خواص رزینهای صنعتی به کار رفته در چاپگرهای سهبعدی استریو لیتوگرافی رومیزی با مکانیسم DLP و صفحه متحرک رو به بالا صورت پذیرفت. مشاهده شد که برای افزودن میکرو و نانو ذرات یک حد کف و سقف باید مورد توجه قرار گیرد که تابع ویسکوزیته رزین بوده و مابین ۱۸۰ تا ۳۰۰ سانتی پواز میباشد که بالاتر و یا پایین تر از آن، افزودن ذرات معدنی موجب عدم یکنواختی چاپ و یا عدم مکان چاپ میشود. همچنین مشاهده شد که افزودن ذرات معدنی میتواند موجب کاهش جمع شدگی ناشی از پخت به میزان ۱ درصد گردد. مشاهده شد که افزودن میکرو و نانو ذرات میزان ۱ درصد گردد. مشاهده شد که افزودن میکرو و نانو ذرات میزان ۱ درصد گردد. مشاهده شد که افزودن میکرو و نانو ذرات میزان ۱ میتواند خواص مکانیکی را تا ۲۰ درصد افزایش دهد. علاوه بر آن مشاهده شد که برای رسیدن به حداکثر میزان

#### 8- مراجع

- [1] Gibson, I., Additive Manufacturing Technologies 5: Springer, 2014.
- [2] Meboldt, M. and C. Klahn, Industrializing Additive Manufacturing - Proceedings of Additive Manufacturing in Products and Applications -AMPA2017, Springer International Publishing, 2017.
- [3] Wong, K.V. and A. Hernandez, *A review of additive manufacturing*. ISRN Mechanical Engineering, 2012.
- [4] Bártolo, P.J., *Stereolithography: Materials, Processes and Applications*, Springer US, 2011.
- [5] Jacobs, P.F., et al., *Rapid Prototyping & Manufacturing: Fundamentals of Stereolithography.* Society of Manufacturing Engineers, 1992.
- [6] Bikas, H., P. Stavropoulos, and G. Chryssolouris, Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 83(1-4): pp. 389-405, 2016.
- [7] Hatzenbichler, M., et al. Additive manufacturing of photopolymers using the Texas Instruments DLP lightcrafter. in Emerging Digital Micromirror Device Based Systems and Applications V. International Society for Optics and Photonics, 2013.
- [8] Fernandez-Vicente, M., et al., Effect of infill parameters on tensile mechanical behavior in desktop 3D printing. *3D printing and additive manufacturing*, **3**(3): pp. 183-192, 2016.
- [9] Wang, X., et al., 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Composites Part B: Engineering*, **110**. pp. 442-458, 2017.

Engineering. Springer New York, 2013:

- [16] Behzadnasab, M., et al., Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO2 nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution. *Corrosion Science*, **53**(1): pp. 89-98, 2011.
- [17] Watts, D. and A. Cash, Kinetic measurements of photo-polymerization contraction in resins and composites. *Measurement Science and Technology*,(8) pp. 788-794, 1991.
- [18] Plueddemann, E.P., *Silane Coupling Agents*. Springer US, 2013.
- [19] Ligon, S.C., et al., Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing. *Chemical reviews*, **117**(15): pp. 10212-10290, 2017.
- [10] Alaimo, G., et al., Influence of meso-structure and chemical composition on FDM 3D-printed parts. *Composites Part B: Engineering*, **113**: pp. 371-380, 2017.
- [11] Mohamed, O.A., et al., Effect of process parameters on dynamic mechanical performance of fdm PC/ABS printed parts through design of experiment. *Journal of Materials Engineering and Performance*, **25**(7): pp. 2922-2935, 2016.
- [12] Dizon, J.R.C , et al., Mechanical characterization of 3D-printed polymers. *Additive Manufacturing*, 2017.
- [13] Halloran, J.W., Ceramic stereolithography: additive manufacturing for ceramics by photopolymerization. *Annual Review of Materials Research*, **46**: pp. 19-40, 2016.
- [14] Campbell, F.C., *Structural Composite Materials*. 2010: ASM International.
- [15] Chawla, K.K., Composite Materials: Science and