

3D printing of heterogeneous architected materials

Doctoral Thesis

Author(s):

Kokkinis, Dimitri Roger

Publication date:

2018

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-b-000271511>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

DISS. ETH NO. 25095

3D printing of heterogeneous architected materials

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by
DIMITRI ROGER KOKKINIS

Master of Science ETH in Materials Science
born on 01.08.1988
citizen of Rorschach SG

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. André R. Studart, examiner
Prof. Dr. Christoph Weder, co-examiner
Prof. Dr. Lucio Isa, co-examiner

2018

Summary

Nature exhibits fascinating heterogeneous materials architectures that are constructed based on design principles often unexplored in synthetic materials systems. By changing the local materials architecture while relying on a limited number of base materials, biological systems combine locally tuned materials response with a globally optimized component behavior. A prominent example is the transition from tendon to bone. Despite being based on the same fundamental constituents, hydroxyapatite and collagen, tendon and bone show elastic moduli that differ by more than an order of magnitude. Since a sharp mismatch in elastic modulus would promptly lead to interfacial mechanical failure, the materials architecture between tendon and bone changes continuously. This ensures creating a reliable connection between the two tissues. Thereby, tendon and bone form a heterogeneous material that can be cycled mechanically millions of times without failure. The fabrication of such heterogeneous materials using state-of-the-art manufacturing technologies is still very challenging. Interfaces between synthetic materials are therefore a common source of failure. The lack of fabrication tools has not only hindered the application of such material systems in practice, but also the understanding of the basic design principles of heterogeneous architected materials found in nature. Here, we develop new processing tools and materials that allow for the fabrication of heterogeneous architected materials that cover a wide range of mechanical properties. Three strategies are pursued to control the architecture of the resulting bioinspired heterogeneous materials. In a first approach, different photopolymerizable resins reinforced by alumina microplatelets are developed and used as inks for 3D printing. Magnetic fields are utilized to manipulate the orientation of these platelets and thus tune the local texture of the polymerized printed materials. By controlling the chemical composition of the resin as well as the volume fraction and orientation of the functional alumina filler, textured materials are fabricated with deliberately tunable local properties. 3D printing by direct ink writing is used to shape these architected materials into intricate 3D geometries. These heterogeneous architected materials show global functional properties that arise from controlled local chemical composition and texture of its constituents. In a second approach, the range of local materials properties accessible with this fabrication platform is significantly extended by creating a library of inks covering elastic moduli that span several orders of magnitude. This large range of properties is achieved by controlling the mixing ratio of two base resins with

highly different mechanical properties. Local tuning of the mixing ratio of the base resins in a 3D printing process enables the fabrication of objects with graded heterogeneous architectures. Varying the design of these mechanical gradients allows us to control the failure behavior of heterogeneous objects. We are thus able to investigate the role of mechanical gradients typically found in biological materials. In the third and last part of the thesis, the focus is again directed towards the fabrication of materials based on inorganic particles. Because the concentration of particles that can be incorporated in 3D printing inks is limited, a new consolidation route is developed that can be used to increase the volume fraction of colloidal systems and potentially also of 3D printed composites. In this approach, an isostatic pressure is applied to nanoparticle suspensions to transfer part of their liquid phase into a porous substrate. A simple model system consisting of water-based colloidal silica nanoparticles is used to illustrate the potential of the approach. Using isostatic pressures up to 350 MPa, this process enables the consolidation of nanoparticles as small as 8 nm. Nanoparticle-based materials with an exceptionally high volume fraction of 56.9% of silica are thus produced. Overall, the fabrication toolbox presented in this thesis will accelerate the development of manmade heterogeneous architected materials. These will potentially exhibit higher reliability and performance compared to conventional systems. Moreover, the insights gained in this work provide new guidelines for bioinspired designs and will lead to improved structures in mechanically demanding applications found in the biomedical industry or robotics.

Zusammenfassung

In der Natur finden sich faszinierende heterogene Materialarchitekturen welche auf Designprinzipien basieren, die in synthetischen Materialsystemen oft nicht ausgeschöpft werden. Trotz der Verwendung einer limitierten Anzahl an Grundbausteinen, können biologische Systeme eine lokal angepasste Materialantwort mit einem global optimierten Komponentenverhalten kombinieren. Dies wird durch eine Änderung der lokalen Materialarchitektur erreicht. Ein prominentes Beispiel dafür ist der Übergang zwischen Sehnen und Knochen: Obwohl beide auf den gleichen Bausteinen basieren, nämlich Hydroxyapatit und Kollagen, unterscheiden sich die Elastizitätsmoduli von Sehnen und Knochen um mehr als eine Grössenordnung. Da ein scharfer Übergang zwischen Materialien von so unterschiedlicher Steifigkeit in kürzester Zeit zu einem mechanischen Versagen an ihrer Grenzfläche führen würde, ändert sich die Materialarchitektur zwischen Sehnen und Knochen kontinuierlich. Dadurch bilden Sehnen und Knochen ein heterogenes Material, das Millionen mechanischer Belastungszyklen ohne Versagen standhält. Die Herstellung von solch heterogenen Materialien ist auch mit modernen Methoden immer noch sehr anspruchsvoll, weshalb Grenzflächen zwischen synthetischen Materialien oft der Grund für ein Versagen sind. Der Mangel an Herstellungsprozessen hat nicht nur die Anwendung solcher Materialsysteme in der industriellen Praxis verhindert, sondern erschwert auch die Erforschung der grundlegenden Designkriterien von natürlich-vorkommenden heterogenen Materialarchitekturen. In dieser Arbeit entwickeln wir neue Herstellungsprozesse und Materialien, die es erlauben heterogene Materialarchitekturen zu fertigen, die eine grosse Spannweite an mechanischen Eigenschaften zeigen. Dabei werden drei verschiedene Ansätze verfolgt um die Architektur von heterogenen Materialien zu kontrollieren. In einem ersten Ansatz werden mit Aluminiumoxidmikroplättchen verstärkte photopolymerisierbare Harze entwickelt, die per 3D-Druck verarbeitet werden können. Magnetische Felder werden verwendet um die Orientierung der Plättchen und damit die lokale Textur des polymerisierten Materials zu beeinflussen. Durch die Kontrolle der chemischen Zusammensetzung des Harzes sowie des Volumenanteils und der Orientierung der funktionalen Aluminiumoxidmikroplättchen, werden texturierte Materialarchitekturen mit lokal optimierten Eigenschaften hergestellt. Das «direct ink writing» 3D-Druckverfahren wird verwendet um aus diesen Materialien komplexe 3D-Geometrien zu drucken. Diese

heterogenen Materialarchitekturen zeigen global funktionale Eigenschaften, die aus der lokalen Optimierung der chemischen Zusammensetzung und Materialtextur resultieren. In einem zweiten Ansatz wird die Spannweite an druckbaren Eigenschaften deutlich erweitert, indem eine Bibliothek von Materialien entwickelt wird, deren Elastizitätsmodule mehrere Größenordnungen umfassen. Dieser grosse Bereich an Eigenschaften wird durch die Kontrolle des Mischungsverhältnisses zweier Grundharze ermöglicht, die grundlegend unterschiedliche Steifigkeiten besitzen. Die lokale Anpassung des Mischungsverhältnisses in einem 3D-Druckprozess erlaubt die Herstellung von heterogenen Materialarchitekturen mit Steifigkeitsgradienten. Durch Variation des Gradientendesigns kann das Bruchverhalten von heterogenen Objekten kontrolliert und die Rolle von mechanischen Gradienten untersucht werden, wie sie typischerweise in der Natur zu finden sind. In einem dritten und letzten Teil der Arbeit ist der Fokus wieder auf die Herstellung von Materialien gerichtet, die auf anorganischen Partikeln basieren. Da die Partikelkonzentrationen, die im 3D-Druck verarbeitet werden können, limitiert sind, wird eine neue Verdichtungsmethode entwickelt. Diese ermöglicht die Erhöhung des Volumenanteils kolloidaler Systeme und potentiell auch 3D-gedruckter Verbundwerkstoffe. In diesem Ansatz wird isostatischer Druck auf eine Nanopartikelsuspension angewendet um Teil der Flüssigphase in ein poröses Substrat zu pressen. Ein einfaches Modellsystem bestehend aus wasserbasierten, kolloidalen Siliziumoxid-Nanopartikeln wird verwendet um das Potential des Prozesses aufzuzeigen. Die Verwendung von isostatischen Drücken von bis zu 350 MPa erlaubt die Verdichtung von Nanopartikeln einer Grösse von nur 8 nm. Dadurch werden nanopartikelbasierte Materialien hergestellt, die einen aussergewöhnlich hohen Volumenanteil von 56.9% Siliziumoxid besitzen. Es wird erwartet, dass die Fertigungsprozesse, die in dieser Arbeit gezeigt werden, die Entwicklung von künstlichen heterogenen Materialarchitekturen beschleunigen werden. Diese Materialarchitekturen werden eine, verglichen mit konventionellen Lösungen, potentiell erhöhte Zuverlässigkeit und Leistung besitzen. Zusätzlich zeigen die Erkenntnisse dieser Arbeit neue Leitlinien für bioinspirierte Designs auf und werden so zu verbesserten Strukturen in mechanisch anspruchsvollen Anwendungen in der biomedizinischen Industrie oder der Robotik führen.