



**Ilaria Forno<sup>1,2</sup>, Marco Actis Grande<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Politecnico di Torino, Sede di Alessandria – Dipartimento di Scienza dei Materiali ed Ingegneria Chimica

<sup>2</sup>Consorzio Prometeo, Valenza

Ilaria Forno ha conseguito il titolo di Ingegnere dei Materiali al Politecnico di Torino. Sta ora svolgendo un Dottorato di Ricerca in Sistemi di Produzione e Design Industriale, sviluppando una tesi sponsorizzata dal Consorzio Prometeo, riguardante la microfusione dei metalli preziosi con una analisi di materiali e metodi.

*L'industria orafa, negli ultimi anni, ha mostrato un interesse via via crescente verso le tecniche di prototipazione rapida quale elemento in grado di rispondere alle richieste sempre più "spinte" del design.*

*Nonostante la prototipazione rapida consenta già la produzione di modelli per fusione diretta, questa opportunità non è al momento sfruttata appieno. La ragione può essere ricercata nella mancanza di informazioni esaustive sui materiali e sulle corrette tecniche di processo e di trattamento dell'oggetto prototipato. La comprensione delle caratteristiche dei materiali infatti costituisce l'elemento critico per il raggiungimento di elevate qualità di prodotto.*

*In passato sono stati condotti molti studi riguardanti i parametri di produzione, lo sviluppo di materiali in grado di adattarsi alle caratteristiche delle resine e la ricerca di "trucchi" e indicazioni pratiche di processo. Risulta tuttavia necessario valutare approfonditamente quali siano le criticità nella fase di produzione del modello in resina (slicing ed orientazione del modello, accuratezza, reticolazione UV) nonché durante l'intero ciclo produttivo (in particolare relativamente alla "fornitura" di ossigeno durante la cottura del cilindro ed all'evacuazione del residuo).*

*Inoltre vanno tenuti in considerazione anche altri fattori esterni che possono avere un ruolo nella risposta delle resine, come l'invecchiamento, il confezionamento, la pulitura, il maneggiamento, ecc... un ulteriore aspetto da non dimenticare risulta infine quello legato alla dilatazione della resina durante la fase di cottura del cilindro. Le resine si distinguono le une dalle altre principalmente per la loro composizione chimica: il mercato offre prodotti che spaziano da resine molto simili alle cere fino a prodotti interamente plastici. Tipicamente, a seconda delle caratteristiche del prodotto, le resine si contraddistinguono per una maggiore o minore propensione alla fusione diretta.*

*Risulta pertanto necessaria la valutazione delle caratteristiche chimico-fisiche del materiale utilizzato, in quanto le stesse influenzano considerevolmente i risultati finali in termini di qualità della fusione.*

*Scopo del lavoro è quello di analizzare alcune resine per prototipazione rapida con un approccio scientifico, in primo luogo ricavando informazioni relative al comportamento termico, fisico e meccanico del materiale e quindi trasferire queste conoscenze in applicazioni pratiche, correlando tra loro le caratteristiche del materiale e le corrette procedure di utilizzo*

# Il processo di fusione diretta di resine da prototipazione rapida: importanza di un approccio scientifico per la realizzazione di prodotti di qualità

## Introduzione

Le tecniche di prototipazione rapida sono attualmente ampiamente diffuse, anche grazie ai notevoli vantaggi che apportano in termini di riduzione di costo di progettazione e modellazione. Esse inoltre permettono la realizzazione con relativa facilità di geometrie complesse e di ridurre i tempi di produzione<sup>1,2</sup>.

L'industria orafa è quindi un perfetto campo di applicazione per questo tipo di applicazioni, proprio per la sua costante necessità in termini di tempi di realizzazione per la produzione di oggetti innovativi, fortemente personalizzati e dal design unico<sup>3</sup>.

La fusione diretta delle resine da prototipazione potrebbe quindi essere la risposta a queste esigenze. La prototipazione rapida ha un grande potenziale innovativo che non è ancora sfruttato appieno dalle applicazioni in campo orafa. La ricerca delle giuste condizioni di processo per la fusione diretta delle resine può quindi significare la possibilità di realizzare prodotti di elevata qualità con un design unico e fortemente personalizzato. Sono quindi stati condotti nel passato diversi studi per comprendere l'influenza delle resine da prototipazione sul risultato finale della microfusione, in modo da superare le problematiche legate all'eliminazione del modello in resina dallo stampo e ottenere una buona qualità superficiale dei pezzi fusi e lucidati<sup>5,6</sup>.

Da queste considerazioni hanno origine i diversi studi per permettere l'utilizzo delle resine da prototipazione rapida all'interno del tradizionale processo di microfusione<sup>7,8,9</sup>. In passato diverse modifiche del processo tradizionale sono state operate per adattarlo all'uso delle resine. Nonostante l'efficacia di alcune di queste prove, l'uso di resine da prototipazione non ha ancora raggiunto la necessaria diffusione, principalmente perché è opportuno non apportare modificazioni troppo drastiche al processo in modo che le aziende possano facilmente sfruttare i vantaggi dell'uso di resine e cere nello stesso frangente. Per ottenere questo è però necessaria una comprensione del comportamento dei vari materiali coinvolti nel processo e dei loro rapporti di interazione. Lo scopo di questo lavoro è fornire informazioni da un punto di vista scientifico sul comportamento termico e chimico delle resine e sfruttare queste conoscenze per trarne benefici nelle reali prove di fusione.

## Definizione delle analisi termo-chimiche condotte

Per poter condurre una analisi il più possibile esaustiva, sono state eseguite, nell'ambito del presente lavoro di ricerca, sia caratterizzazioni sui materiali coinvolti nel processo, che vere e proprie prove di colata: le informazioni di natura termica e fisica sulla natura dei materiali consentono di comprendere i meccanismi che hanno luogo durante il processo<sup>10</sup>, mentre le prove sperimentali di colata hanno come scopo quello di tradurre a livello macroscopico quanto osservato nell'analisi scientifica.

Sono state esaminate differenti resine per prototipazione rapida provenienti da diversi produttori.



Fig. 1 Esempio di oggetti prodotti in resina tramite processi di prototipazione rapida con metodologie differenti

Le proprietà dei materiali polimerici, quali le resine, ma anche le più tradizionali cere, sono fortemente correlate alla natura chimica del materiale; solitamente l'analisi chimica del materiale viene condotta mediante tecniche di natura spettroscopica<sup>11</sup>.

La spettroscopia all'infrarosso sfrutta il principio di assorbimento, da parte delle molecole, di frequenze specifiche, che sono caratteristiche ed identificative della natura delle stesse. L'analisi fornisce, in particolare, i vari spettri all'infrarosso dei polimeri; questi sono poi confrontati con database di spettri, al fine di identificare i differenti componenti polimerici del materiale analizzato.

Un altro punto chiave per ottenere la completa caratterizzazione di una resina è l'analisi del suo comportamento termico. L'analisi termica valuta l'effetto della temperatura sulle proprietà intrinseche del polimero, consentendo la determinazione della temperatura di lavoro, della temperatura di transizione vetrosa, del punto di rammollimento (o di fusione, a seconda del grado di cristallinità del materiale) e del comportamento alla degradazione. Risulta pertanto possibile, mediante un'analisi calorimetrica, riuscire a comprendere la natura termo-indurente o termo-plastica di un polimero.

La Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC) è una tecnica termo-analitica che misura la differenza di calore necessaria per analizzare, in un dato intervallo di temperature, un campione di materiale eseguendo un confronto con un materiale di riferimento. Quando il campione subisce una trasformazione fisica (ad esempio una transizione di fase), sullo strumento si registra una differenza tra il calore che viene richiesto dal campione in esame e quello che interessa il materiale di riferimento. Il processo viene definito esotermico o endotermico a seconda della differenza di flusso di calore tra il campione in esame ed il materiale di riferimento per il mantenimento della stessa temperatura sui due prodotti: se si realizza un flusso di calore inferiore sul campione rispetto al materiale di riferimento, allora il processo è esotermico, viceversa endotermico.

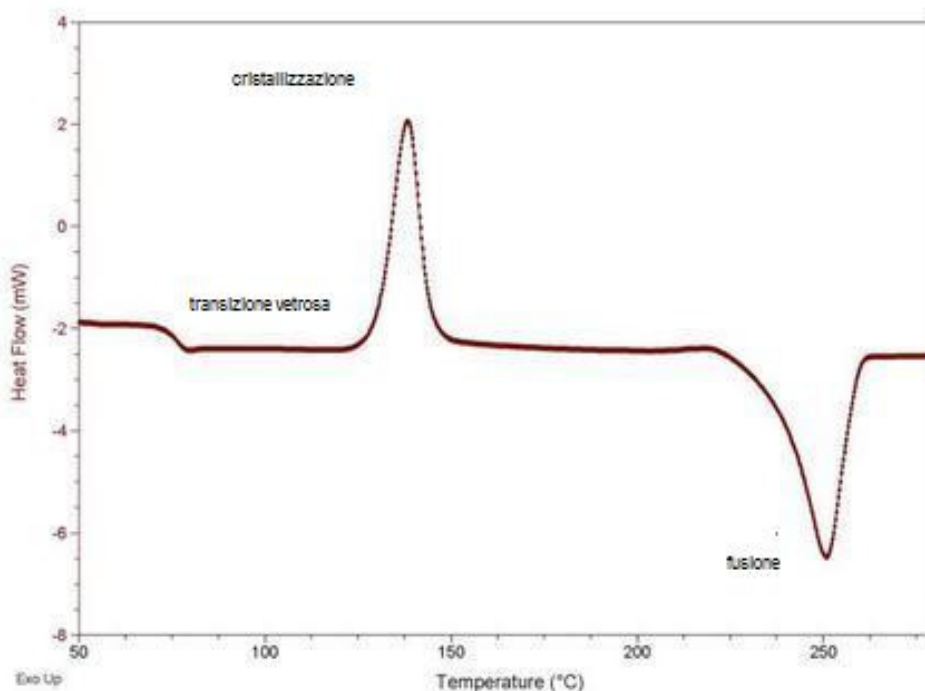


Fig. 2 Tipica analisi DSC di un materiale plastico, contenente un esempio di picco esotermico di cristallizzazione, picco endotermico di fusione e cambiamento di pendenza per la transizione vetrosa

L'applicazione principale dell'analisi DSC è la determinazione del punto di fusione, della temperatura di transizione vetrosa, del calore specifico e delle cinetiche di cristallizzazione

Un altro importante processo è la perdita di peso in temperatura, tipica dei polimeri in seguito alla degradazione ed alla perdita di solventi e monomeri residui. Il fenomeno viene analizzato mediante analisi termo-gravimetrica (TGA), una prova che determina i cambiamenti in peso correlati alla variazione di temperatura. La tecnica viene

utilizzata principalmente per determinare le temperature di degradazione, il contenuto di umidità assorbita ed il rapporto tra fase organica e fase inorganica.

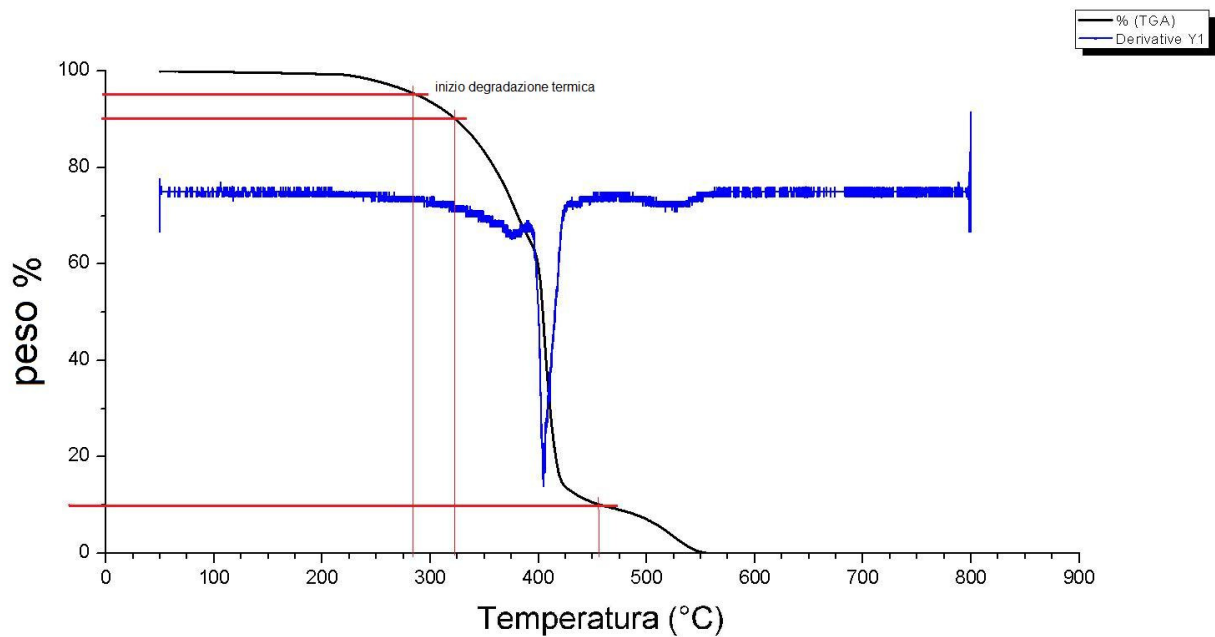


Fig. 3 Tipico grafico derivante da analisi TGA. Convenzionalmente si stabilisce che la degradazione termica ha inizio quando si ha una perdita in peso pari al 10%. Il grafico in blu di derivata identifica il picco di perdita in peso.

Per la completa caratterizzazione delle proprietà termiche è ulteriormente necessario esaminare anche la variazione dimensionale al variare della temperatura. La tendenza del materiale ad espandere al crescere della temperatura può essere misurata derivando un coefficiente di espansione termica ottenuto tramite il rapporto tra variazione volumica e temperatura. La prova fornisce come risultato il parametro  $\alpha_l$ , definito come il coefficiente lineare di espansione termica [ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ]:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_l \cdot \Delta T$$

$l_0$  e  $l_f$  rappresentano, rispettivamente, le lunghezze iniziali e finali alla variazione di temperatura da  $T_0$  a  $T_f$ .

Il riscaldamento (o il raffreddamento) influenzano tutte le dimensioni di un oggetto, con un cambiamento di volume risultante pari a:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_v \cdot \Delta T$$

Assumendo che il materiale sia isotropo,  $\alpha_v = 3\alpha_l$ .

Sono state condotte prove di espansione termica sulle resine sia in direzione longitudinale che in direzione trasversa rispetto all'orientazione di costruzione, al fine di valutare eventuali comportamenti anisotropi del materiale o del processo di realizzazione del modello.

### Risultati delle analisi termochimiche

L'utilizzo di un approccio scientifico alle caratteristiche fisiche e chimiche dei materiali polimerici permette di ottenere informazioni sulle loro proprietà e quindi porta ad una migliore comprensione dei fenomeni che avvengono nella fusione diretta delle resine.

In primo luogo è opportuno definire le caratteristiche chimiche dei materiali in esame, per questo sono state condotte analisi della composizione e del comportamento termico e fisico di vari materiali

In particolare, nell'ottica di comprendere come le resine possano adattarsi ai processi che tradizionalmente sono stati studiati per l'utilizzo di cere, è necessario analizzare sia cere che resine e procedere ad un confronto delle caratteristiche chimiche e fisiche dei due materiali.

In prima istanza sono state condotte analisi IR ottenendo uno spettro che permette l'identificazione dei gruppi funzionali contenuti nel materiale.

Dall'analisi micro ATR condotta su diverse cere commerciali si nota come lo spettro IR ottenuto sia sostanzialmente analogo. Nel caso in esempio vengono riportati gli spettri relativi a due cere commerciali studiate per pezzi filigranati (linea rosa) e per uso generico (linea blu). Si può osservare presenza di bande intense a  $2950\text{ cm}^{-1}$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$  e di una banda di media intensità intorno a  $725\text{ cm}^{-1}$ .

I picchi a  $2950\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  sono dovuti alle vibrazioni di stretching dei gruppi  $\text{CH}_2$  (rispettivamente stretching simmetrico e asimmetrico), una banda di minore intensità a lunghezze d'onda più elevate mostra la presenza di una piccola quantità di gruppi  $\text{CH}_3$ . La banda a  $1460\text{ cm}^{-1}$  è dovuta alla vibrazione di bending dei gruppi  $\text{CH}_2$ .

Si tratta di spettri tipici di paraffine polietileniche e non ci sono differenze significative dal punto di vista composizionale tra materiali differenti.

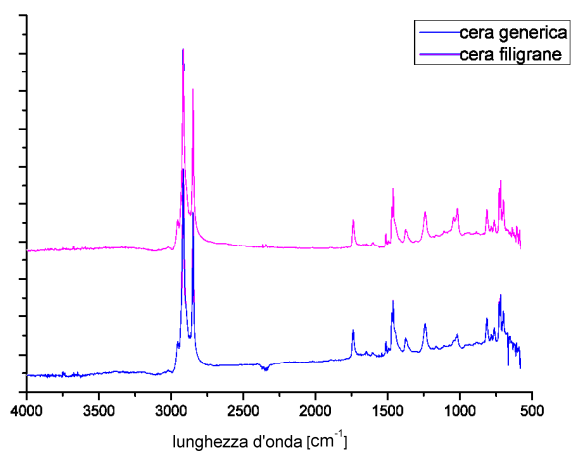


Fig. 4 Spettro IR di cere commerciali, confronto tra cera generica (blu) e cera specifica per oggetti filigranati (rosa).

Parallelamente la stessa analisi è stata condotta su resine per prototipazione. In linea generica lo spettro IR delle resine mostra una struttura più complessa. Nell'esempio riportato in figura 5 si notano bande di medio-alta intensità nella regione  $1810\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  e  $1100\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$  tipiche dello spettro di resine epossidiche. La presenza di bande corrispondenti ai gruppi  $\text{CH}_2$  è legata alla presenza di strutture ramificate.

Dal confronto tra i due spettri è possibile notare come, resine della stessa famiglia, possano mostrare spettri leggermente differenti.

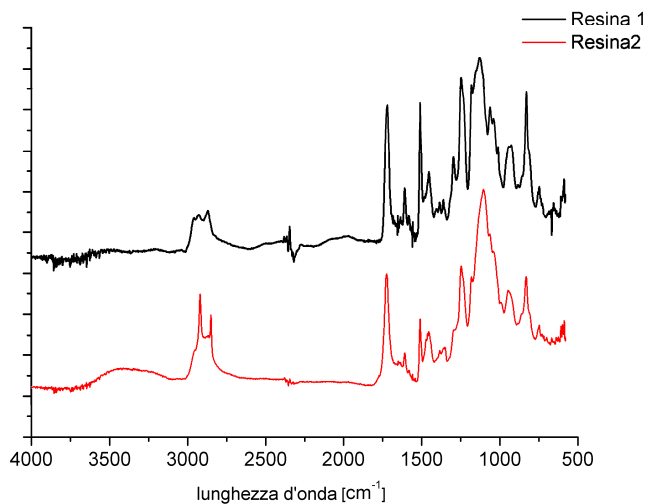


Fig. 5 Spettro IR di resine commerciali appartenenti alla stessa famiglia di polimeri.

Diverse cere e resine commerciali sono state analizzate attraverso analisi TGA condotta in aria con una rampa termica di 10°C/min da 50 a 800°C.

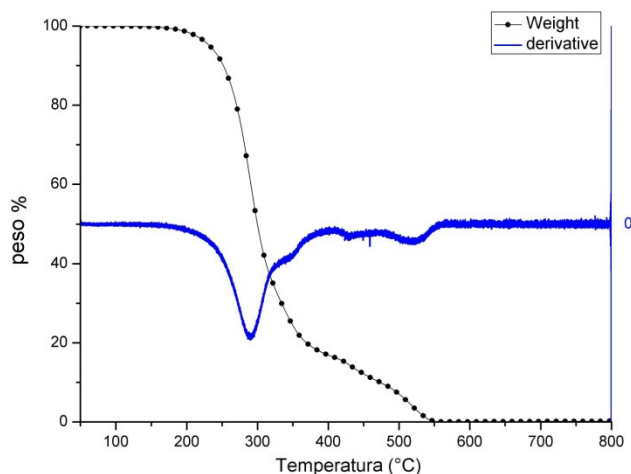


Fig. 6 Analisi TGA di una cera commerciale

L'analisi termogravimetrica condotta sulle cere mostra come la loro degradazione termica non risulti in alcun residuo solido. La perdita in peso conseguente alla decomposizione termica inizia a 150°C. A 350°C circa l'80% del peso iniziale è già stato perso. Questa informazione dà un quadro esaustivo del comportamento del materiale e aiuta nella comprensione dei fenomeni che intercorrono quando non avvenga una decaratura ottimale, ad esempio se il processo è ostacolato da una alimentazione delle parti non opportuna.

Le analisi TGA condotte sulle resine mostrano, in linea generale, una maggiore resistenza termica rispetto alle cere; la degradazione (90% di peso residuo) inizia in un range tra i 300° e i 375°C e finisce intorno ai 425-550°C. Per la maggior parte dei materiali il grafico mostra una rapida perdita di peso attorno a 450°C. La completa degradazione del materiale avviene a 580-600°C.

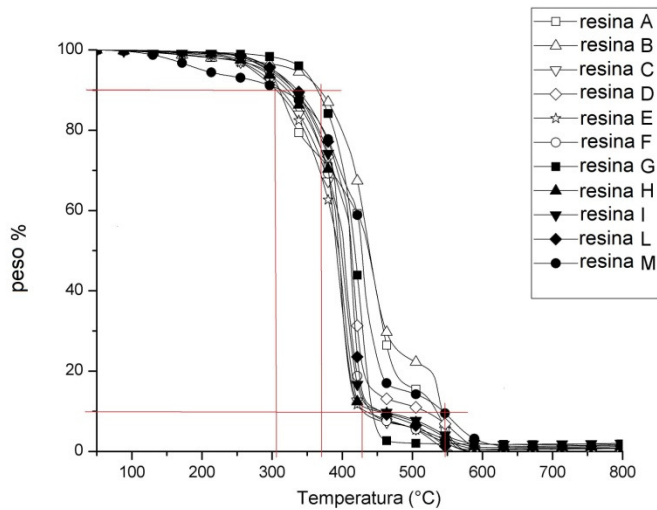


Fig. 7 Analisi TGA di una serie di resine da prototipazione rapida.

Parallelamente all'analisi TGA, diverse cere e resine commerciali sono state analizzate con apparecchiatura DSC per verificare la presenza di comportamento a fusione ed eventualmente caratterizzare l'intervallo di temperature in cui questo fenomeno avviene.

L'analisi DSC delle cere mostra la presenza di un picco di fusione intorno ai 60°C con valori leggermente differenti per i due materiali. Il diverso comportamento si può spiegare con diversa proporzione degli elementi costitutivi comuni, evidenziati nello spettro IR.

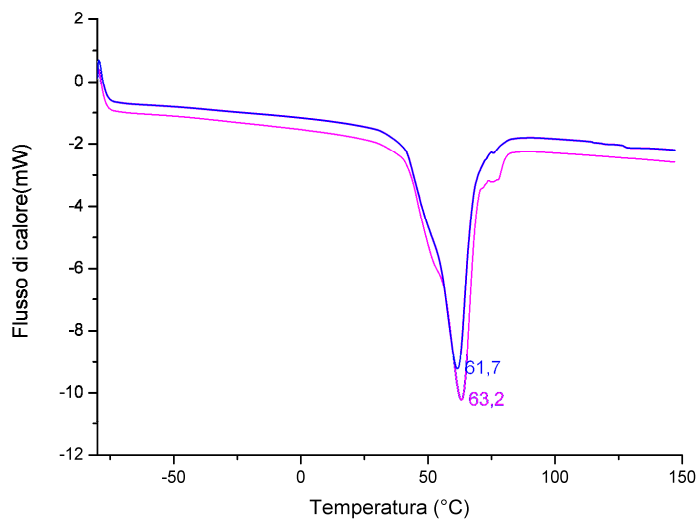


Fig. 8 Analisi DSC di cere commerciali, confronto tra cera generica (blu) e cera specifica per oggetti filigranati (rosa).

Le analisi DSC condotte su svariate resine mostrano diversi comportamenti dovuti alle caratteristiche proprie di ogni materiale. Ad esempio la resina F presenta due picchi parzialmente sovrapposti dovuti alla fusione di due distinte fasi cristalline a 90 e 115°C, mentre sulla resina M non sono visibili picchi ed è invece osservabile una variazione di pendenza del grafico dovuta a una transizione vetrosa da solido a liquido intorno ai 60°C.

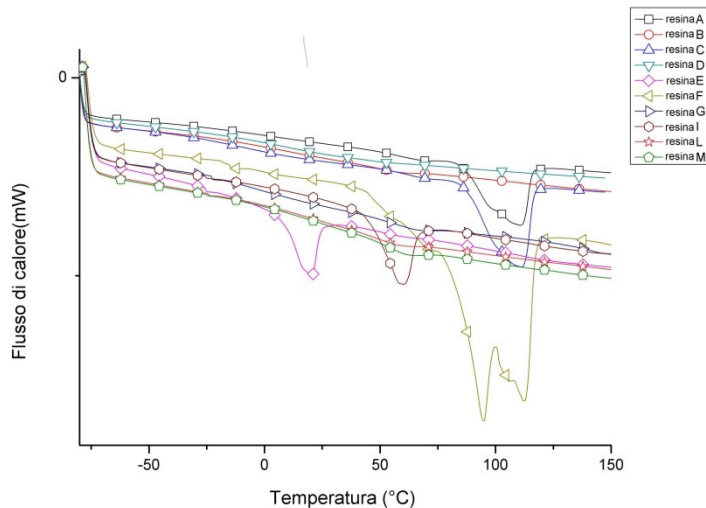


Fig. 9 analisi DSC di diverse resine commerciali.

Dalla valutazione di questi dati si possono ottenere alcune indicazioni sul comportamento delle resine. Le resine possono essere divise sostanzialmente in due gruppi principale: alcuni materiali da prototipazione rapida mostrano picchi di fusione relativi a componenti cristalline di origine cerosa, che appaiono tra i 30 e i 100°C in funzione del grado di polimerizzazione. L'altro comportamento osservabile è dovuto ad una composizione totalmente amorfa, che porta all'assenza di picchi di fusione. Inoltre è possibile fare alcune considerazioni riguardo alla decomposizione termica: in termini generali questi materiali non sono soggetti a degradazione termica fino a 150°C e sono completamente degradati per temperature maggiori di 600°C. Le seguenti immagini riportano nel dettaglio il comportamento di alcuni sistemi modello.

La seguente figura 10.A mostra le analisi TGA e DSC di un materiale con inizio della degradazione termica a 340°C, con una perdita del 10% del peso iniziale a 360°C e che a 450°C ha raggiunto il 90% di perdita per degradazione senza presenza di residuo inorganico a degradazione ultimata.

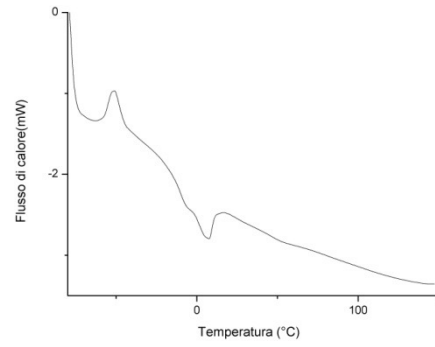
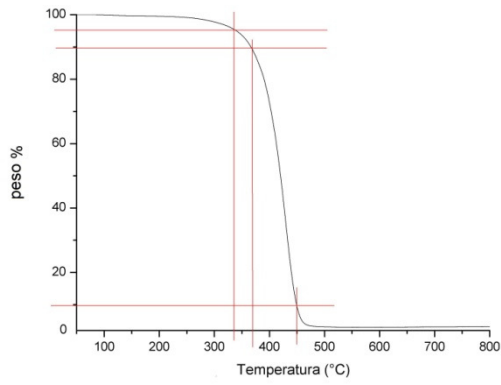
Da un punto di vista di comportamento al riscaldamento la sua analisi DSC mostra la formazione di una fase cristallina stabile sopra i -20°C e un picco di fusione di composti oleosi basso fondenti a 15-20°C.

Altri tipi di comportamento possono essere osservati, il materiale B, ad esempio, presenta una degradazione a più stadi dovuta all'eterogeneità del materiale con una perdita di peso inizialmente lenta che inizia a 350°C, mentre da un punto di vista di comportamento a riscaldamento presenta una variazione di pendenza dovuta a transizione vetrosa (comportamento amorfo) intorno ai 60°C.

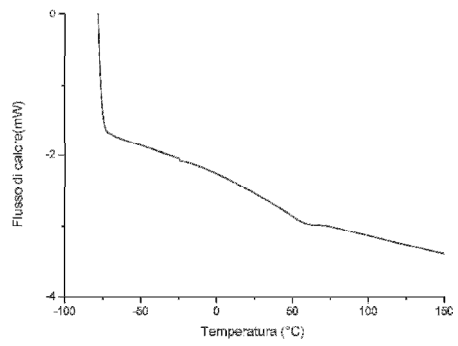
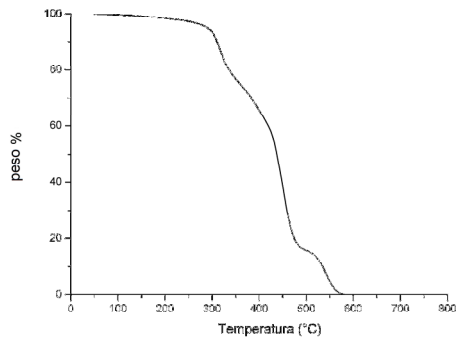
Il materiale C mostra un netto picco di fusione di composti basso fondenti a 25°C e una curva di degradazione termica regolare con perdita in peso a partire da 200°C che raggiunge il 90% a 420°C, mostrando un comportamento più sensibile al calore rispetto ad altri materiali.

Il materiale D infine mostra una minore resistenza termica se confrontato con altri materiali, con una degradazione termica che inizia a 150°C e con una rapida perdita di peso che porta il materiale ad aver perso il 90% del peso iniziale a 300°C. L'analisi DSC evidenzia la presenza di due differenti frazioni cristalline con picchi di fusione a 90°C e 115°C parzialmente sovrapposti.

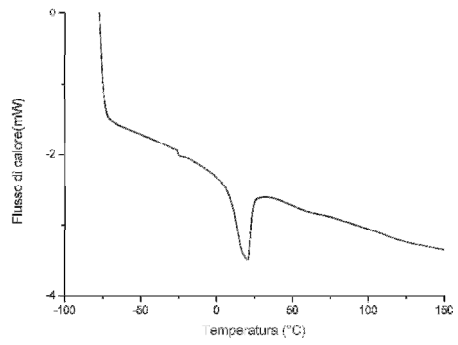
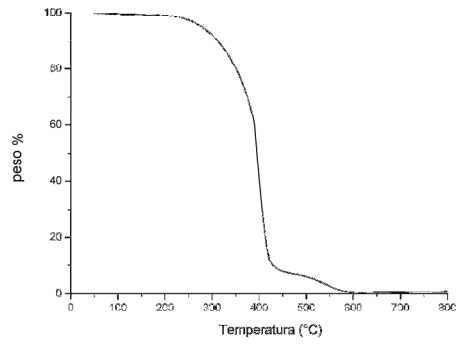
A



B



C



D

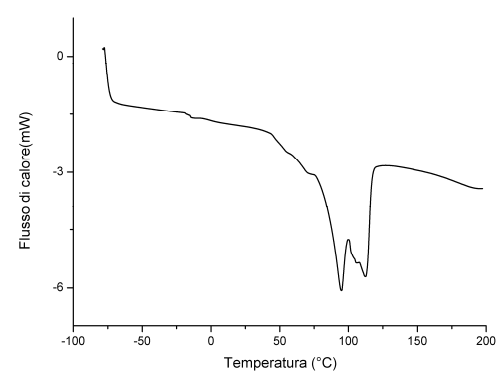
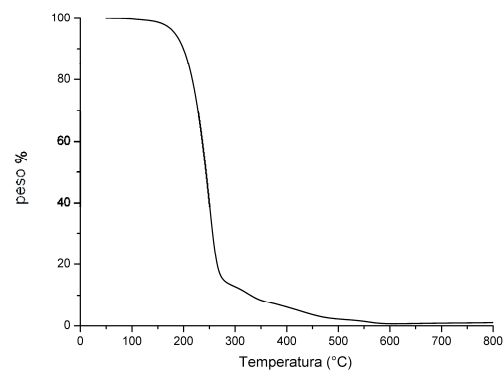


Fig. 10 analisi TGA e DSC condotte su diverse resine commerciali.


## Prove di colata

Per meglio interpretare le informazioni ottenute dall'analisi dei materiali sono state in seguito eseguite vere e proprie prove di colata. E' stata quindi studiata e realizzata una configurazione di alberello standard, contenente oggetti di tipo massivo e tipo-filigrana, con sezioni spesse e sottili e superfici curve e piane.

I pezzi consistono di tre differenti ciondoli, che riproducono oggetti filigranati (ciondolo a cuore), superfici piate (ciondolo dogtag) ed a sezioni variabili (ciondolo dropper), nonché cinque anelli variabili da sezioni molto fini (anello cage) fino a modelli massivi (anello rect-signett)

La seguente tabella riporta le caratteristiche di alcuni degli oggetti summenzionati, caratterizzati in termini di indice Area/volume.

Tab 1 Identificazione degli oggetti e indice Area/volume per i principali modelli utilizzati.

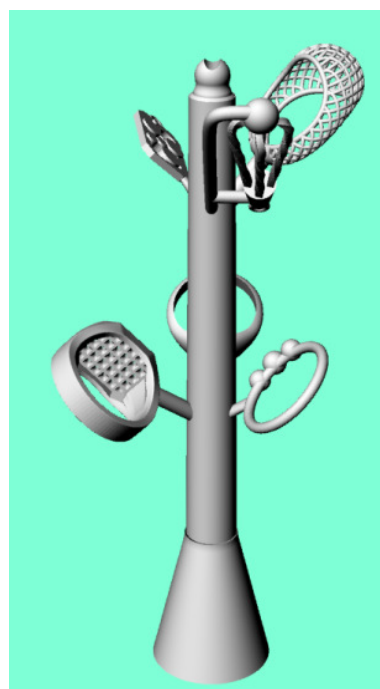


indice A/V	3.45	2.05	1.76	1.64	1.59	1.48
ID	Cage ring	Dogtag	Dropper	Anello a sfera	Oval signet	Rect signett

L'alberello standard è composto dai sei oggetti riportati in tabella 1, con i modelli sottili (ad elevato rapporto A/V) posizionati nella parte superiore e gli oggetti massivi (basso indice A/V) nella parte inferiore dell'alberello.



a)



b)

Fig. 11 Esempio di resine utilizzate nella valutazione della fondibilità delle resine (a) e configurazione di alberello standard (b)

L'attività di simulazione di colata svolta preventivamente ha fornito le conoscenze per l'ottimizzazione del sistema di colata e dei parametri di processo ( in termini di temperatura dello stampo e del metallo)<sup>12,13</sup>.

Le fusioni sono state effettuate utilizzando forni di colata statica, con sistema di vuoto-pressione. Gli alberelli sono stati prodotti in argento 925, con temperature di stampo e di colata pari rispettivamente a 500°C e 985°C. Diversi parametri sono stati considerati nello svolgimento dell'intero progetto, quali le condizioni delle resine, le caratteristiche del rivestimento, i cicli di calcinazione etc...

Sono stati preparati dei cilindri 100x150 mm utilizzando un miscelatore sottovuoto per la preparazione del rivestimento.

Due diverse polveri di rivestimento sono state utilizzate, un rivestimento specifico per la fusione delle resine, progettato in modo da avere una elevata espansione e grande resistenza (rivestimento A) e un rivestimento per uso generale (rivestimento B). I materiali sono stati testati a differenti rapporti acqua/polvere: 36:100, 38:100 e 40:100. Diverse condizioni di calcinazione sono state analizzate e confrontate con le analisi termiche condotte sulle resine.

Ciclo 0 : consiste in tre diversi step a 150°C, 400°C e 750°C, raggiunti con una velocità media di circa 1.9 °C/min e mantenimento per 4 ore. I cilindri sono quindi fatti raffreddare fino a temperatura ambiente e, due ora prima della fusione, capovolti.

Ciclo 1 : consiste in tre diversi step a 150°C, 270°C e 730°C , con una velocità media di 1.75 °C/min e mantenimento per 4 ore.

Ciclo 2: ciclo più lungo, consiste in quattro diversi step a 150°C, 315°C, 480°C e 730°C, con una velocità media di 1.1 °C/min e mantenimento per 4 ore.

Ciclo 3: ciclo rapido che prevede che i cilindri siano posti in forno direttamente a 600°C, dopo 40 minuti la temperatura del forno è portata a 730°C . In questo caso la velocità di riscaldamento media è di 18,25°C/min.

I grafici seguenti riassumono di diversi cicli di calcinazione.

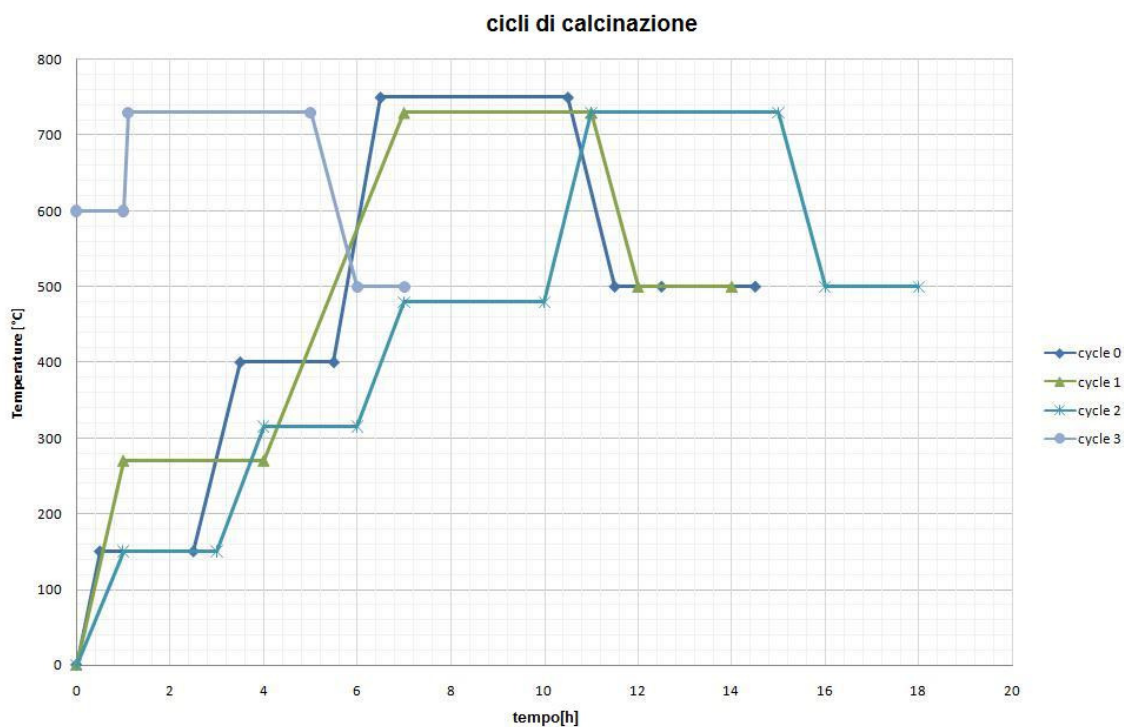


Fig. 12 Grafico relativo ai cicli di calcinazione analizzati

Sia forni statici che ventilati sono stati utilizzati in modo da valutarne la possibile influenza sulla qualità finale delle parti.

Altre caratteristiche delle resine quali tempo di vita, grado di reticolazione UV ed effetto della pulizia superficiale sono state prese in considerazione.

È noto che i materiali polimerici hanno una tendenza ad invecchiare, in altre parole tendono a modificare le loro proprietà in un dato periodo di tempo. Questi cambiamenti possono dipendere da diversi fattori, ad esempio chimici come nel caso della progressiva reticolazione di un materiale termoindurente o possono risultare dall'interazione con l'ambiente come nel caso di ossidazione e termo-ossidazione<sup>14,15</sup>.

L'utilizzo di campioni di resina con proprietà modificate può portare a risultati inaspettati. Sono quindi state effettuate prove di fusione su componenti super-reticolati o termo-ossidati per avere riscontro sulla qualità degli oggetti finali.

Le diverse parti fuse sono poi state analizzate facendo ricorso ad indagini di osservazione superficiale, usando uno stereo-microscopio LEICA ME5 con ingrandimento 6.3X .

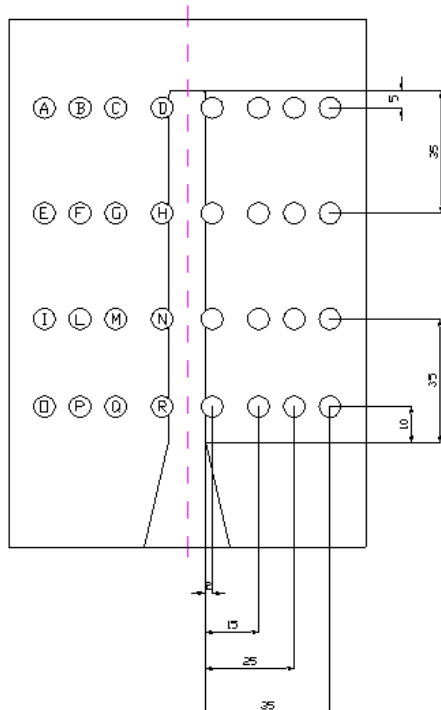
### **Analisi del ciclo di calcinazione**

Considerando le reali condizioni di calcinazione e le interazioni tra resina e rivestimento sono state messe a punto alcune analisi pratiche che permettessero un approfondimento della conoscenza del processo.

Il trasferimento di calore attraverso il rivestimento sia durante il ciclo di calcinazione che durante la fusione riveste una grande importanza, come confermato in diversi studi precedenti<sup>16,17</sup>.

Un prova empirica è quindi stata realizzata introducendo nel forno un cilindro di test strumentato con termocoppie in modo da mappare il forno e ottenere informazioni sul ciclo che il materiali di rivestimento stava realmente subendo.

I sensori di temperatura sono stati posizionati in modo da acquisire informazioni relative a diverse posizioni sull'alberello sia in termini di livello che di distanza radiale dal piantone principale.



*Fig. 13 Posizionamento delle termocoppie all'interno del cilindro. Tutti i sensori sono stati posti 4 mm. in profondità nel rivestimento.*

Il primo set di prove è stato condotto su di un alberello standardizzato costituito da 4 diversi livelli e 4 diverse distanze radiale dal piantone centrale in modo da ottenere informazioni sulla temperatura a tempi differenti e in diverse posizioni. Alcune prove di misura sono state effettuate anche confrontando le temperature all'interno di un pezzo di cera e del corrispondente pezzo in resina.

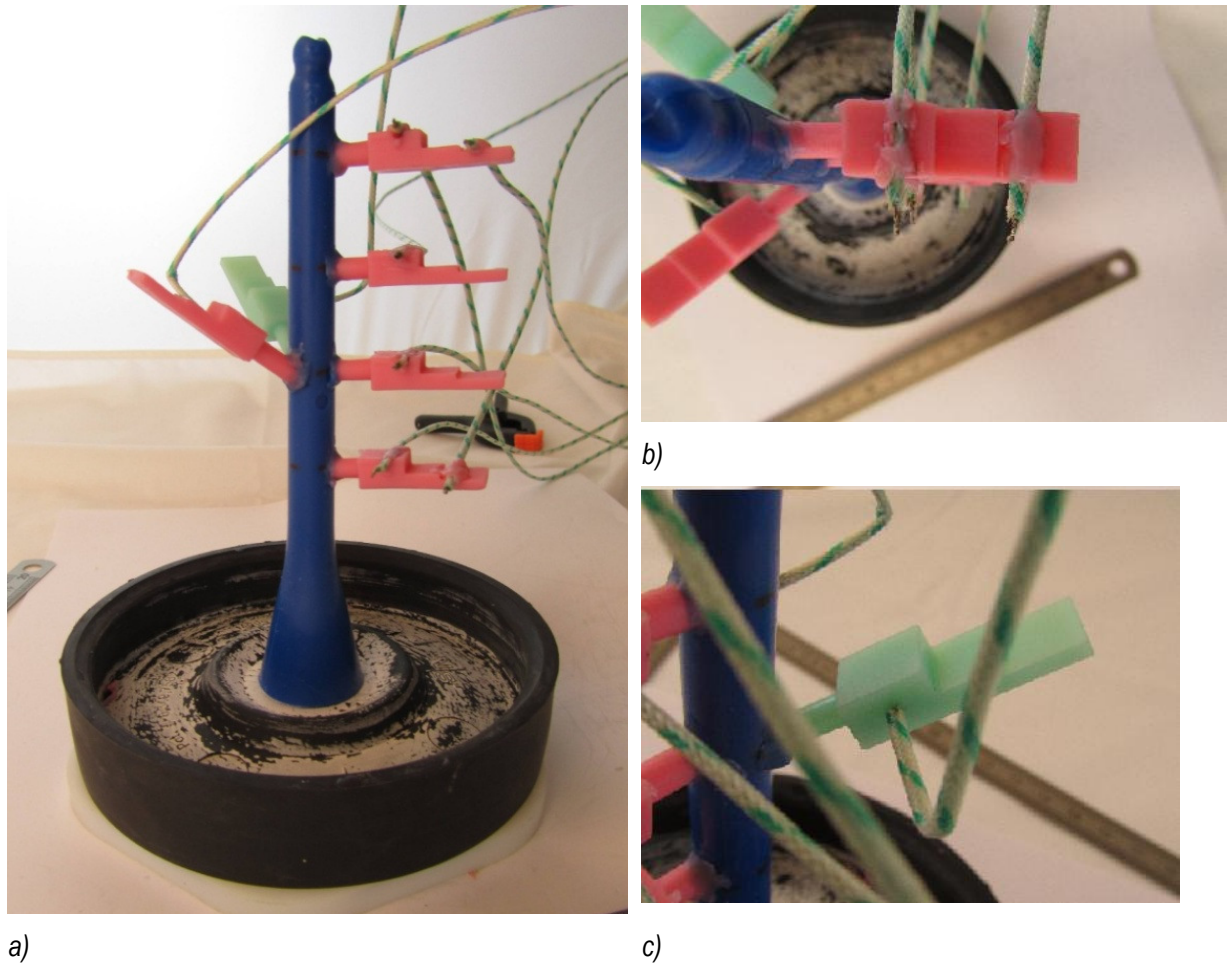


Fig. 14 Alberello campione con termocoppie nel rivestimento (a) (b) e nella resina (c).

Le misurazioni di temperature sono state effettuate sia durante il ciclo di cottura che durante il successivo raffreddamento in aria con acquisizioni di dati ogni 20 secondi.

Questo set di informazioni si è rivelato essere un prezioso strumento per capire il comportamento del rivestimento e ottenere informazioni sulla reale sollecitazione termica dei materiali a diversi cicli di calcinazione impostati.

Un altro passo importante è la comprensione dei fenomeni di interazione reciproca che intercorrono tra resina e rivestimento. Per questo scopo è stata condotta una prova di tipo sperimentale: dopo il ciclo di calcinazione alcuni cilindri sono stati fatti raffreddare e poi tagliati in modo da portare alla luce le cavità lasciate dai modelli in cera e in resina. Queste cavità sono state poi analizzate al microscopio a scansione elettronica SEM con analisi microsonda EDS.



a)



b)

Fig. 15 Apertura del rivestimento dopo calcinazione (a) ed esempio di cavità (b).

Questo tipo di analisi ha permesso, in alcuni casi, l'osservazione di uno strato di rivestimento fortemente interessato da fenomeni di reazione chimica, segno di un meccanismo di degradazione.

Lo spessore di questo strato alterato ha raggiunto, in funzione delle condizioni specifiche, spessori fino a 150 $\mu$ m.

## Risultati

### ***Analisi della qualità superficiale delle resine***

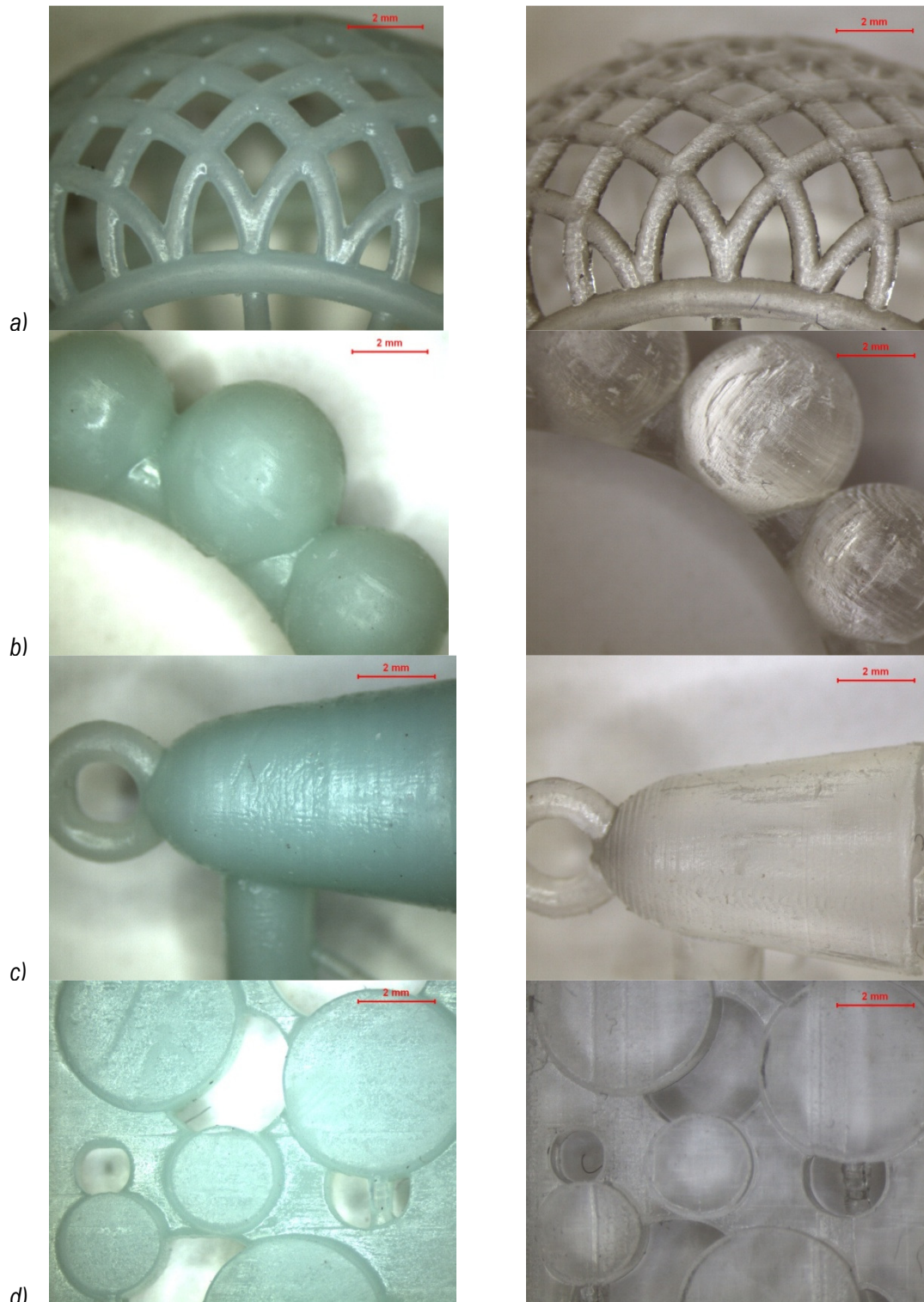
La ricerca ha preso in esame diverse resine da prototipazione rapida, realizzate con tecnologie commerciali differenti. Queste sono state analizzate, utilizzate per la fusione e osservate in termini di qualità del pezzo finale.

Con le diverse tecnologie a disposizione sono stati realizzati gli stessi modelli, utilizzando parametri costruttivi che permettessero di ottenere dei componenti il più possibile confrontabili tra loro.

In particolare gli oggetti sono stati ottenuti cercando di mantenere il miglior compromesso tra precisione dimensionale e velocità di realizzazione. Per brevità in questa sede vengono riportati esclusivamente gli esempi più indicativi delle diverse problematiche/opportunità legate all'uso delle resine in fusione diretta.

In primo luogo è stato necessario effettuare una valutazione della qualità superficiale del pezzo prototipato, facendo particolare attenzione alla regolarità della superficie, all'accuratezza di riproduzione dei dettagli e alla presenza di difettologie.

Nelle seguenti immagini vengono riportati i risultati in termini di qualità superficiale di alcune tipologie di resine con lo scopo di mettere in evidenza come, geometrie e tecniche di costruzione differenti possono portare a superfici di partenza diverse che ovviamente influenzeranno la qualità superficiale del pezzo finito.



*Fig. 16 dettaglio superficiale per diverse resine commerciali effettuato su oggetti filigranati (a) che su superfici curve (b) e (c) o piane (d).*

Osservando la qualità del pezzo fuso è quindi opportuno valutare con attenzione l'origine delle caratteristiche superficiali distinguendo tra quelle imputabili al processo e quelle relative alle proprietà del modello di partenza. Occorre infatti ricordare che materiali differenti e processi differenti possono portare a oggetti con caratteristiche differenti.

Nell'esempio riportato in figura 17 si nota come materiali differenti rispondano in maniera diversa al processo di realizzazione del modello , riportando segni di slicing più o meno marcati.

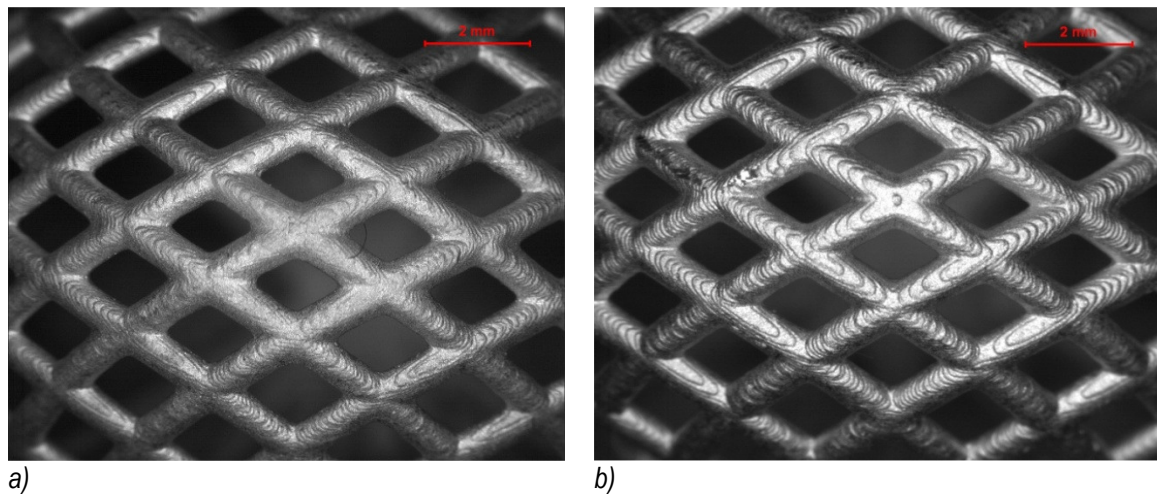


Fig. 17 Dettaglio superficiale di parti fuse derivanti da resine in materiali differente.

### Caratteristiche derivanti dalle condizioni di utilizzo della resina

È noto come le caratteristiche dell'oggetto finale siano strettamente dipendenti da quelle della resina da cui esso è stato ottenuto. In particolare le condizioni di conservazione e trattamento dell'oggetto in resina possono influenzare in maniera significativa la qualità finale dell'oggetto fuso. Tra i fattori legati al trattamento preliminare dell'oggetto prototipato si possono annoverare la rimozione dei supporti costruttivi, il tempo intercorso tra la produzione dell'oggetto e il suo utilizzo e la pulizia superficiale della resina stessa.

Per alcuni tipi di resina i produttori raccomandano di porre particolare attenzione alla pulizia dei modelli prima di effettuare il montaggio dell'alberello. Per alcuni materiali la permanenza in ambienti caldi può comportare la formazione di una patina oleosa sulla superficie del campione. Per ovviare a questo problema viene consigliato un lavaggio in alcol seguito da asciugatura del campione.

Nella seguente figura 18 si evidenzia l'effetto del lavaggio, si può notare come questo trattamento dia luogo ad una superficie più liscia e alla contemporanea rimozione della patina oleosa che può dare negativi effetti di interazione con il rivestimento in fase di calcinazione che dà luogo ad un effetto di punteggiatura sulla superficie dell'oggetto finale.

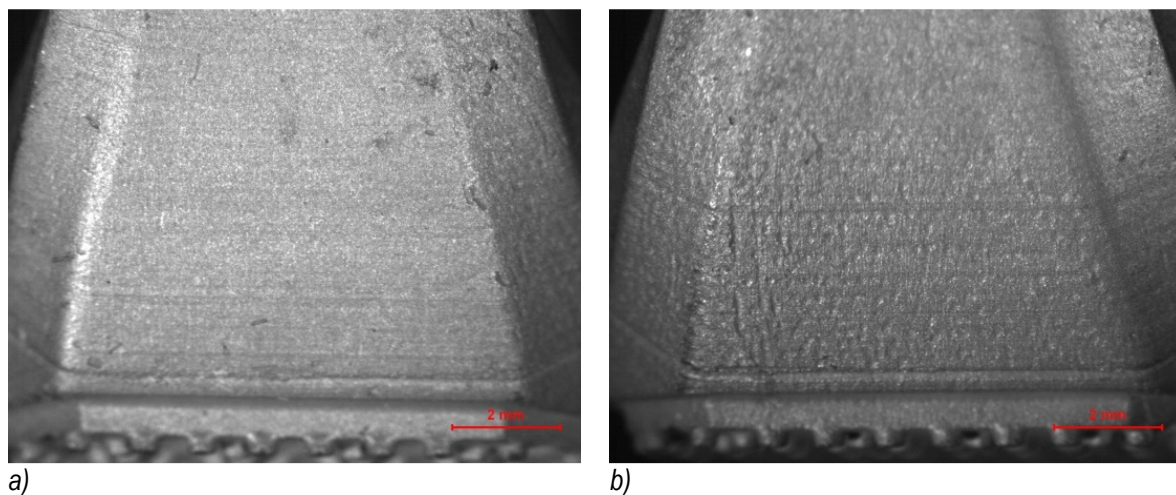


Fig. 18 Dettaglio superficiale di parti fuse su cui sia stato effettuato (a) o non (b) il trattamento di pulizia superficiale.

Parallelamente particolare attenzione deve essere posta nelle fasi di rimozione dei supporti e alimentazione della resina. L'alimentazione è tradizionalmente uno dei punti critici del processo di microfusione, dato il suo ruolo fondamentale sia in fase di eliminazione della cera sia durante la fase di colaggio del metallo fuso. La sua funzione diventa ancora più importante quando si va a considerare il caso della fusione diretta delle resine da prototipazione rapida. L'alimentazione delle geometrie oggetto del progetto è stata ottimizzata attraverso simulazione di colata. Nonostante questo alcune geometrie hanno mostrato la necessità di un'alimentazione ulteriore per migliorare la fase di smaltimento della resina

La seguente figura 19 mette a confronto l'utilizzo dello stesso sistema di alimentazione per un modello in resina (a) e in cera (b), evidenziando come, limitandosi a sole considerazioni di natura termo-fluidodinamica, il sistema di alimentazione scelto funzioni.

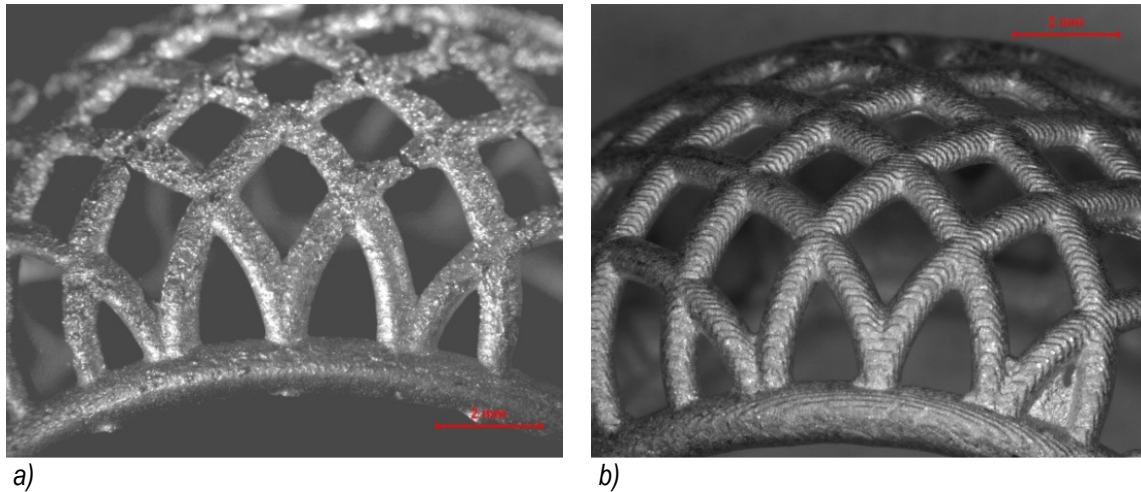


Fig. 19 dettaglio superficiale della fusione dell'anello Cage ring partendo da modello in resina (a) e in cera (b)

Appare evidente come lo stesso sistema di alimentazione lavori in modo differente per i due casi. Per il componente in resina si è quindi pensato di fornire un'ulteriore canale di alimentazione mantenendo i supporti all'interno dell'anello, il risultato è mostrato nella seguente figura.

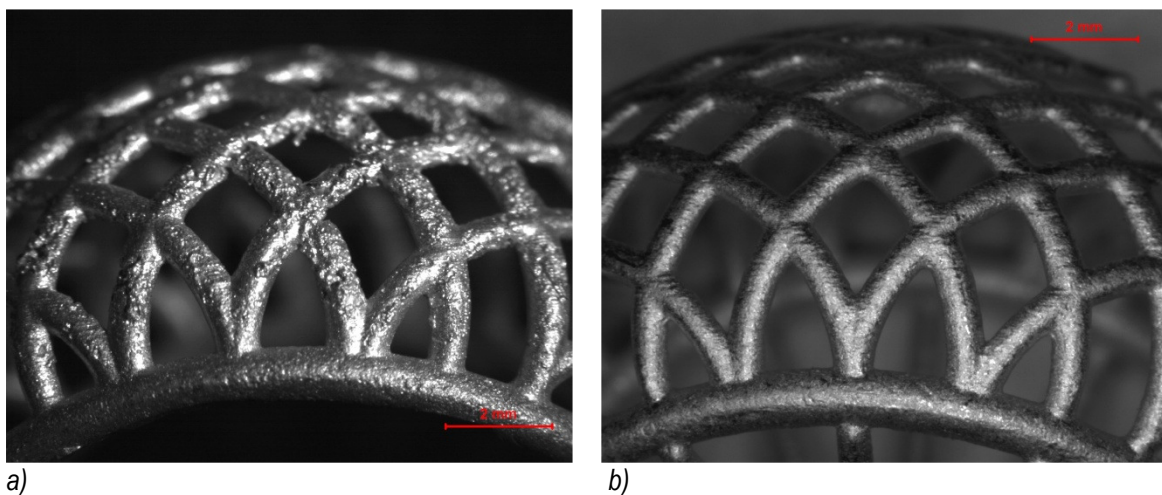


Fig. 20 dettaglio superficiale del component cage ring fuso rimuovendo (a) o mantenendo (b) I supporti interni originali.

Come mostrato in precedenza, il mantenimento dei supporti migliora l'alimentazione del componente, risulta però evidente come questa non possa essere la sola soluzione per l'ottenimento di una buona qualità finale.

Infine particolare attenzione deve essere posta alla conservazione degli oggetti in resina. Normalmente viene raccomandato l'uso dei componenti in resina entro 4 – 6 settimane dalla produzione, rivestendole con opportuno

spray a base acrilica e di conservarle lontano dalla luce e in contenitori deumidificati con silica-gel. La comune pratica industriale non sempre tiene conto di queste indicazioni, è quindi comune l'utilizzo di resina conservate più a lungo e quindi invecchiate.

I materiali polimerici, sono sensibili alle condizioni ambientali e cui sono esposti si in termini di esposizione all'atmosfera sia in termini di esposizione alla luce<sup>18</sup>.

I due fenomeni sono normalmente presenti quando si utilizzano oggetti non conservati in maniera opportuna o utilizzati troppo tempo dopo la loro produzione. Nelle immagini seguenti si nota come oggetti "freschi" mostrino migliori caratteristiche superficiali rispetto ai corrispettivi "invecchiati".

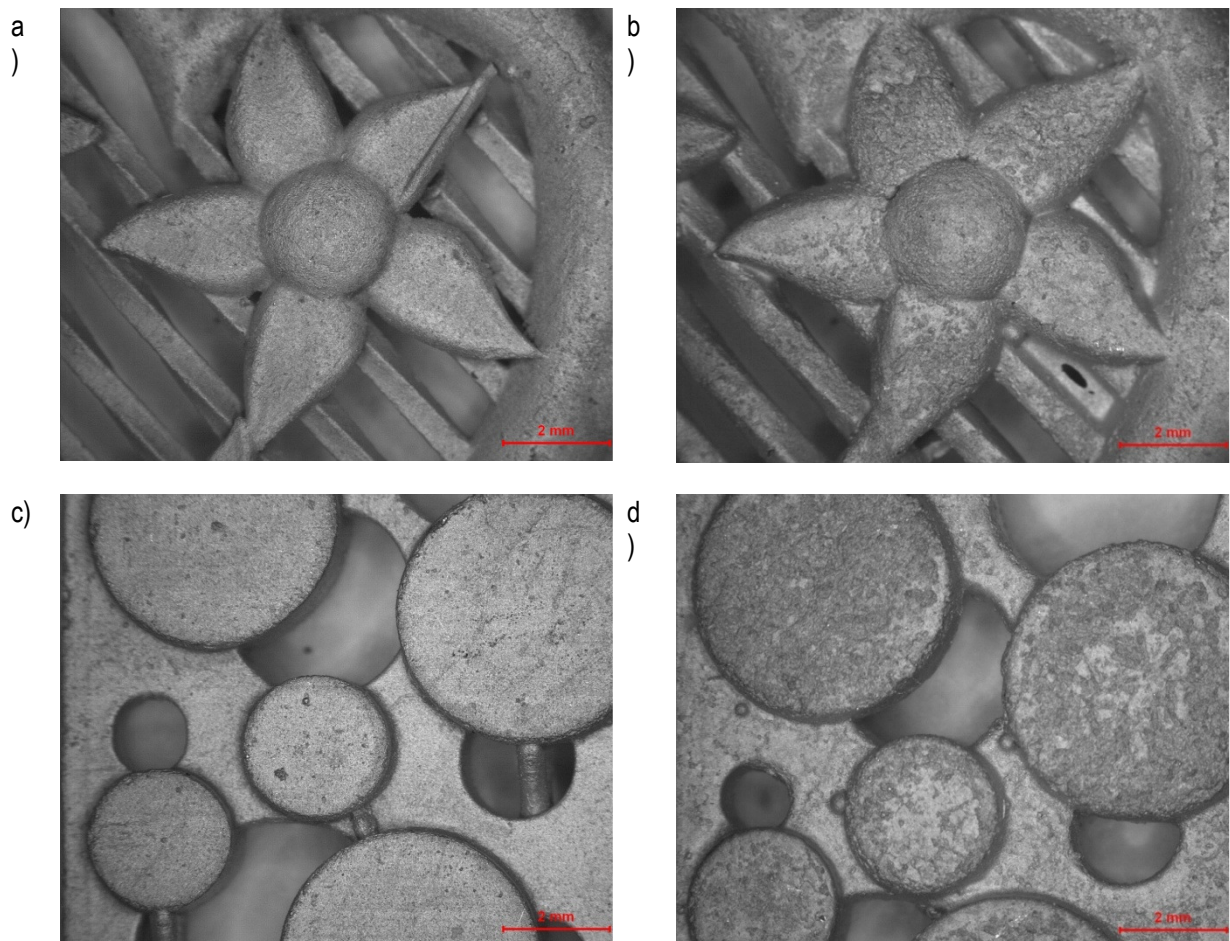


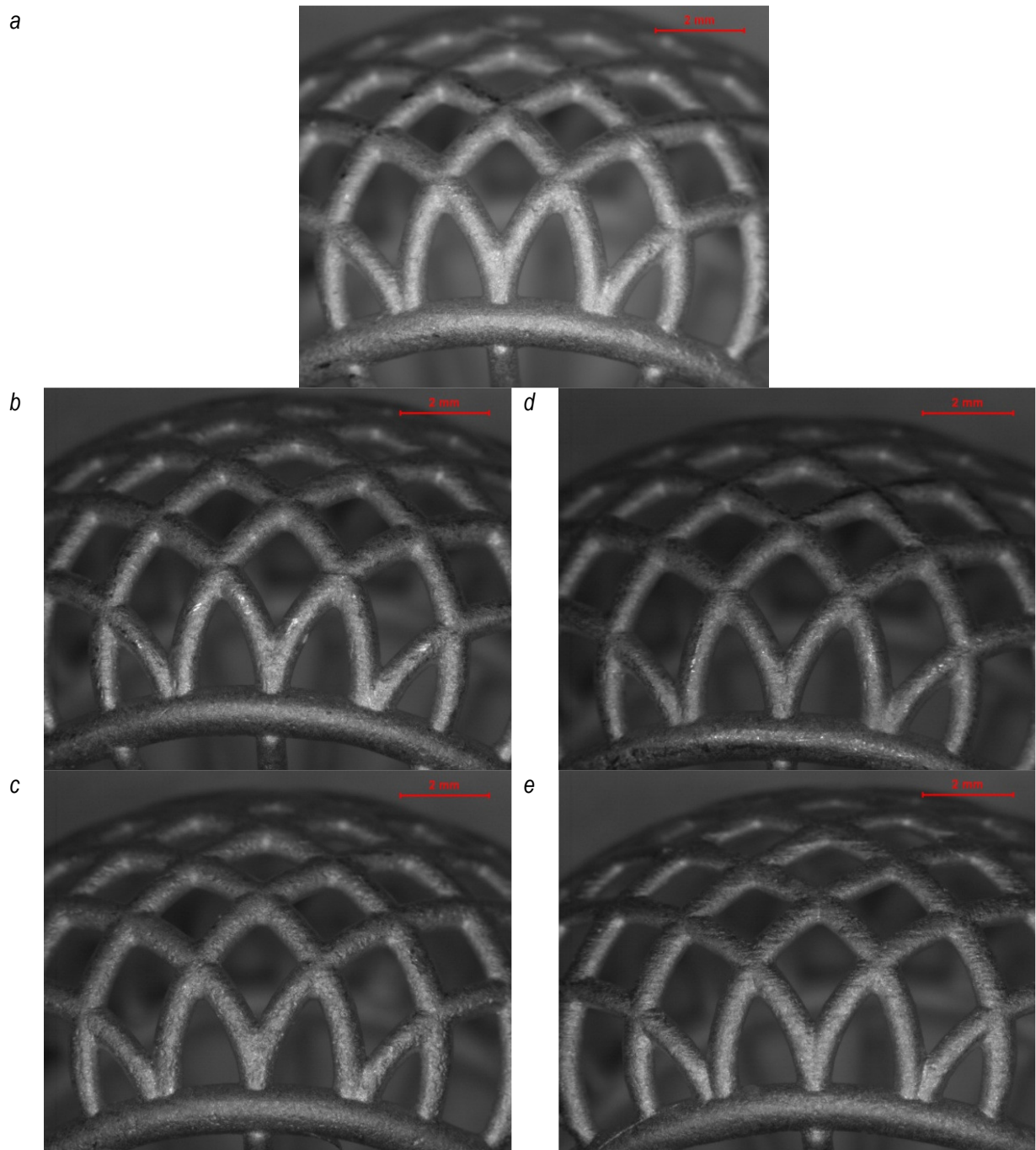
Fig. 21 dettaglio della qualità superficiale di diversi oggetti ottenuto con parametri ottimizzati in condizioni standard (a), (c) e dopo invecchiamento (b), (d).

Per analizzare l'effetto dei vari fenomeni sono state predisposte prove sperimentali atte a riprodurre le condizioni di invecchiamento naturale e analizzarne gli effetti in maniera disgiunta.

In primo luogo per valutare l'influenza di una sovraesposizione a raggi UV i diversi materiali sono quindi stati esposti a cicli di invecchiamento tramite UV per 15 e 30 minuti o sono poi stati utilizzati per la preparazione di alberelli "ottimizzati".

Parallelamente un invecchiamento termo-ossidativo accelerato è stato condotto su alcuni campioni per 24 e 72 h.

Le immagini seguenti mostrano come i due processi di invecchiamento artificiale influenzino la qualità del pezzo finale.



*Fig. 22 dettaglio della qualità superficiale dell'anello cage ring ottenuto con parametri ottimizzati in condizioni standard (a), dopo invecchiamento UV di 15 (b) e 30 minuti (c) e dopo invecchiamento termo-ossidativo di 24 (d) e 72 ore (e).*

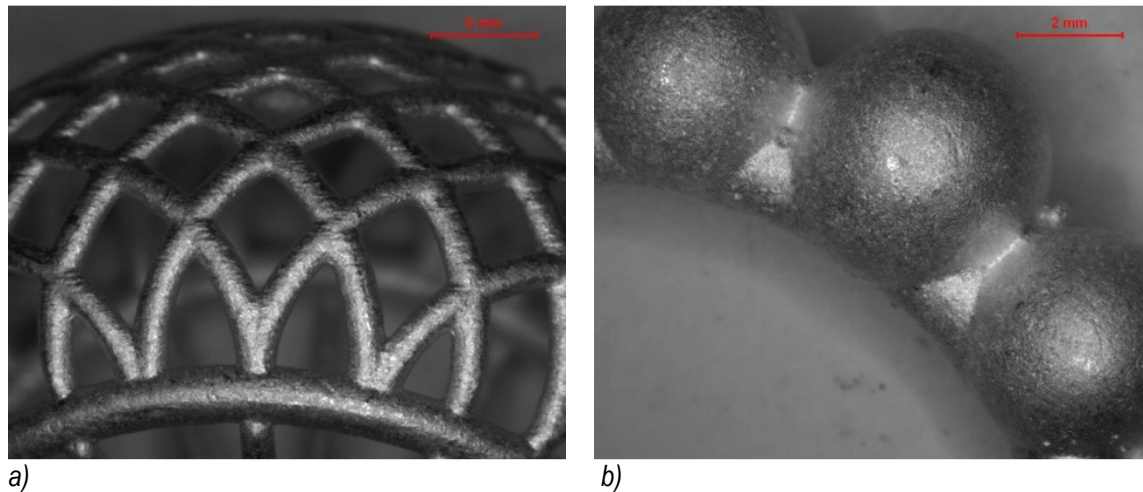
Si può osservare come un deterioramento superficiale sia evidente su campioni invecchiati, sia tramite raggi UV che tramite permanenza in atmosfera termo-ossidativa.

### **Rivestimento e rapporto acqua/polvere**

Il mercato offre diverse polveri di rivestimento, sia per uso generico che appositamente studiate per l'uso con resine. Testando diverse polveri nelle medesime condizioni è possibile capire come diversi parametri di processo possono influenzare diversi materiali.

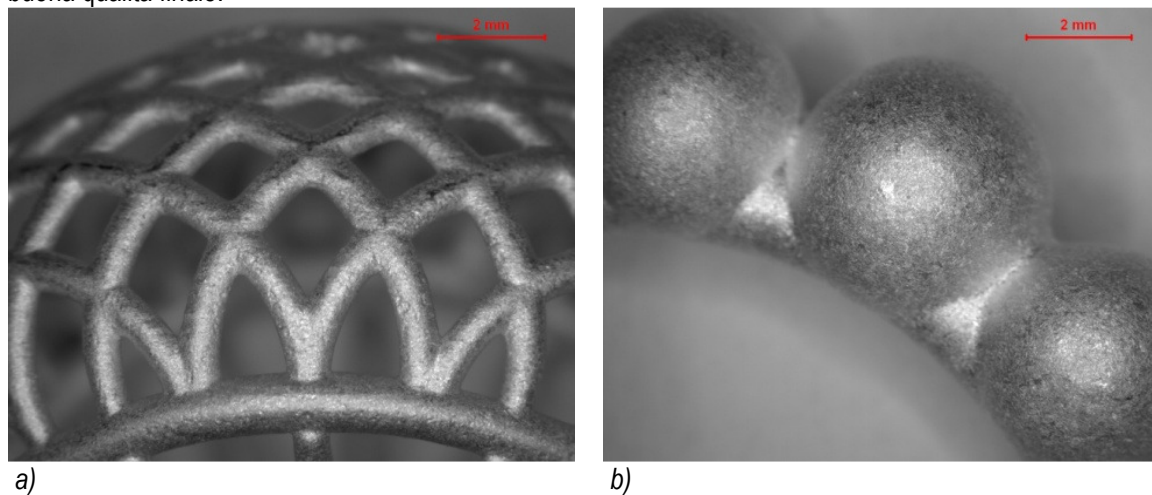
Nelle immagini seguenti vengono riportati i risultati di fusione in condizioni "ottimizzate" (in termini di ciclo di cottura e di rapporto acqua/polvere) sia per quanto riguarda un rivestimento specifico per la fusione con resina (rivestimento A) sia per un materiale per uso generico (rivestimento B).

La seguente figura 23 mostra i risultati di fusione utilizzando il rivestimento specifico sia per oggetti sottili che spessi. L'utilizzo di questo tipo di rivestimento con un rapporto acqua/polvere pari a 38:100 porta a buoni risultati su entrambe le tipologie di oggetto.



*Fig. 23 qualità superficiale di oggetti fusi utilizzando un rivestimento specifico per la fusione con resina con un rapporto acqua/polvere pari a 38:100, cage ring (a) e sphere ring (b).*

La seguente figura 24 mostra la qualità superficiale su un pezzo finale ottenuto utilizzando il rivestimento generico (materiale B): anche in questo caso si può notare come il ricorso a procedure ottimizzate porti una buona qualità finale.



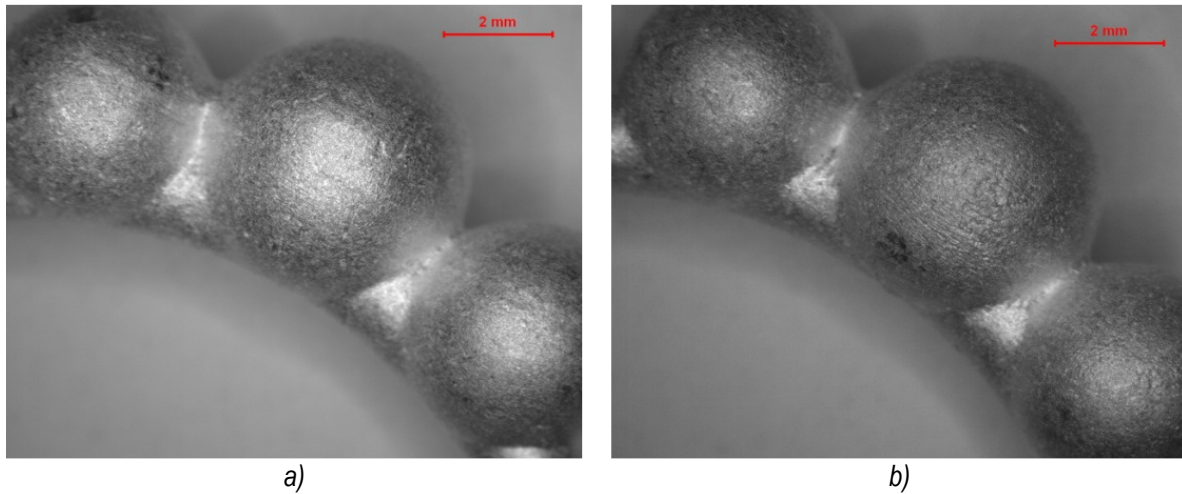
*Fig. 24 qualità superficiale di oggetti fusi utilizzando un rivestimento generico con un rapporto acqua/polvere pari a 36:100, cage ring (a) e sphere ring (b).*

Nonostante non ci siano evidenti differenze nel risultato finale si deve però tenere in conto una importante considerazione: il materiale non specifico risulta più severo nei confronti dei parametri di processo. In particolare con riferimento al rapporto acqua/polvere.

Questo parametro risulta tradizionalmente molto importante nel processo di microfusione<sup>19,20</sup> e diventa fondamentale considerando l'uso di resine da prototipazione rapida.

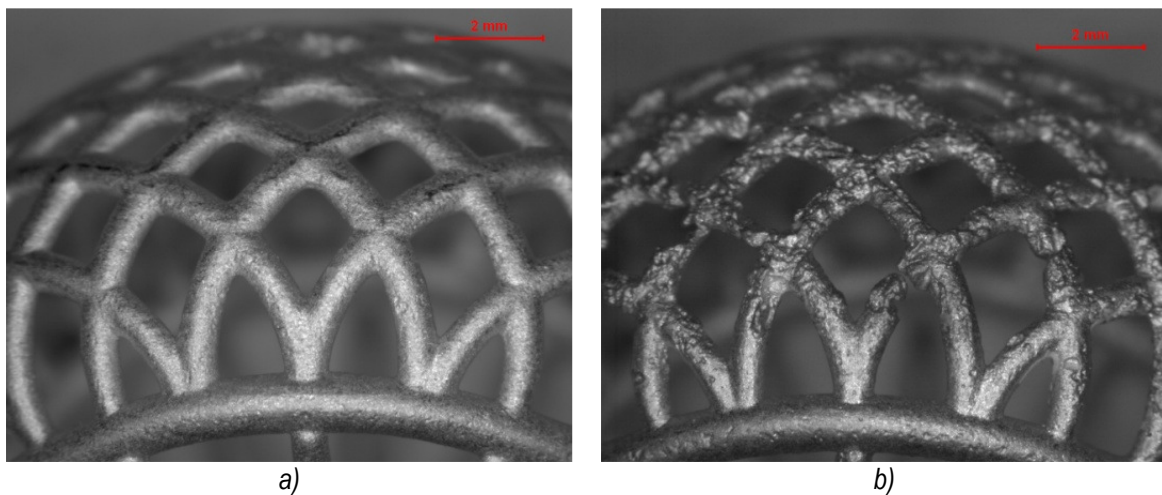
Sono state quindi effettuate diverse prove di fusione utilizzando cilindri con rapporto acqua/polvere differente, considerando valori compresi nell'intervallo tra quelli consigliati per oggetti leggeri e quelli consigliati per pezzi spessi.

Nella seguente figura 25 un confronto tra i risultati di fusione utilizzando rapporti acqua/polvere di 36:100 e 40:100 su un rivestimento per uso generico. Considerando pezzi di medie dimensioni si può notare come un aumento del contenuto d'acqua durante la preparazione del rivestimento risulti in una superficie più ruvida.



*Fig. 25 qualità superficiale di sphere ring realizzati utilizzando un rivestimento generico con un rapporto acqua/polvere pari a 36:100,(a) e 40:100 (b).*

Questo fenomeno è ulteriormente sottolineato quando di considerino oggetti sottili. L'anello cage ring mostrato nella seguente figura 26 rappresenta un pezzo particolarmente difficile a causa della sua elevata superficie specifica (elevato indice Area/Volume), gli oggetti sottili sono quindi più sensibili alle interazioni tra resina e rivestimento che avvengono sulla superficie.



*Fig. 26 qualità superficiale di cage ring realizzati utilizzando un rivestimento generico con un rapporto acqua/polvere pari a 36:100,(a) e 40:100 (b).*

L'effetto della variazione di rapporti acqua/polvere è stato analizzato sia per il rivestimento generico (B) che per quello specifico (A). Le seguenti immagini mostrano l'effetto dell'aumento del rapporto acqua/polvere a 40:100 per il rivestimento specifico (A).

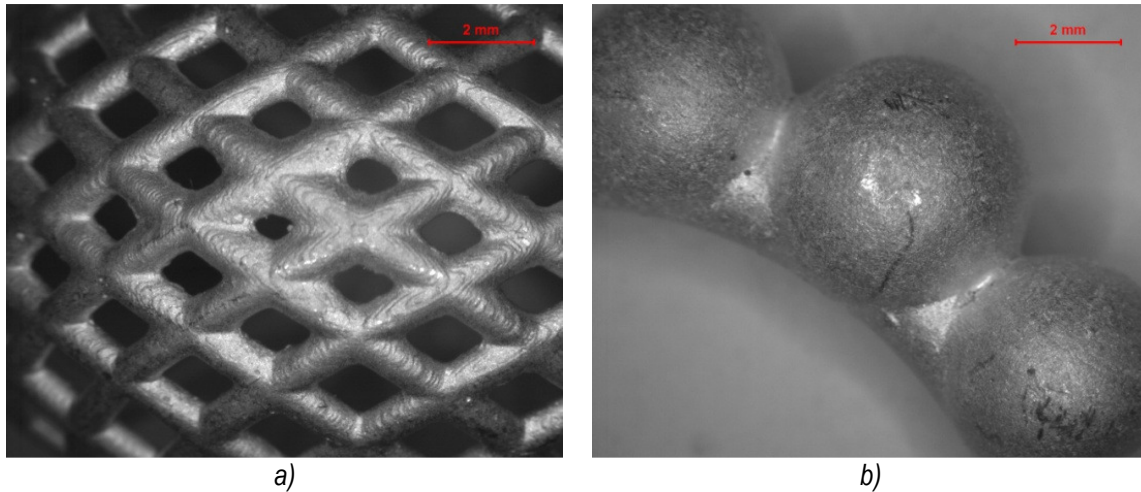


Fig. 27 Dettagli superficiali per anelli cage ring (a) e sphere ring (b) ottenuti con rivestimento specifico a 40:100

In questo caso la qualità superficiale del pezzo fuso è meno influenzata dall'alto rapporto acqua/polvere. Questo effetto è strettamente dipendente dalle caratteristiche di materiale di rivestimento e resina.

### Effetto del ciclo di calcinazione

I cicli di calcinazione svolgono un ruolo molto importante nel processo di microfusione<sup>21</sup>, in primo luogo per eliminare l'acqua contenuta all'interno del rivestimento e poi per cercare di eliminare le ceneri che si formano dalla decomposizione delle resine.

I cicli possono essere classificati in base alla loro durata in veloci (meno di 7 ore), rapidi (circa 11 ore) e lenti (più di 16 ore)<sup>22</sup>.

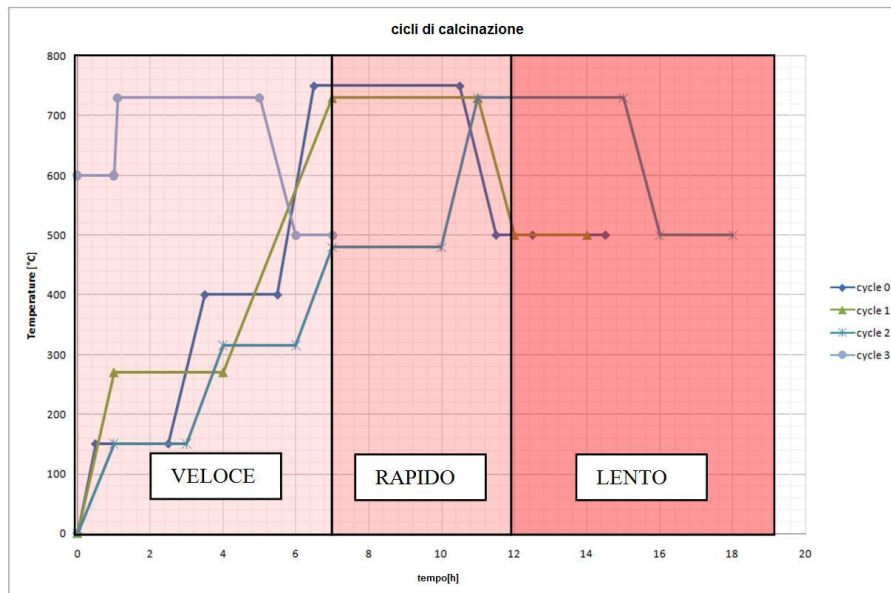


Fig. 28 Classificazione dei cicli di calcinazione presi in esame.

La scelta del ciclo di calcinazione deve tenere conto del tipo di componenti di cui l'alberello che si vuole ottenere è composto, trovando il giusto bilanciamento tra parti pesanti e leggere. La seguente figura 29 mostra l'effetto di cicli differenti su un oggetto sottile.

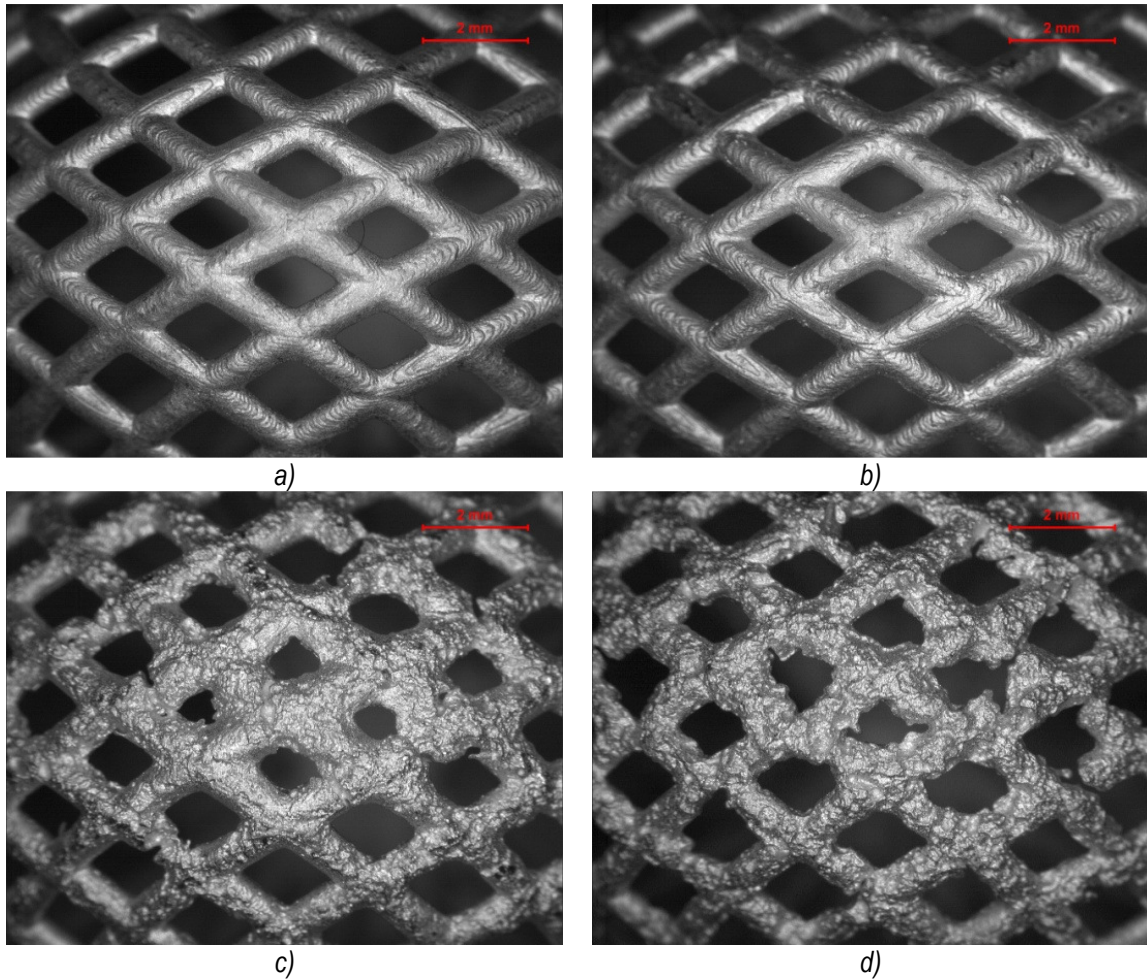


Fig. 29 Qualità superficiale per un cage ring ottenuto con il ciclo 0 (a) ciclo 3 (b) ciclo1 (c) e ciclo 2 (d), con rivestimento A al 38:100.

La qualità superficiale diminuisce per i cicli più lunghi: il ciclo 2 risulta essere quello che porta ai risultati peggiori. Dal confronto tra il ciclo 0 e il ciclo 3, caratterizzati dalla stessa velocità media di riscaldamento, si notano sensibili differenze: probabilmente questo è dovuto alla rotazione del cilindro alla fine del ciclo 0 che comporta un migliore ricambio d'aria nella camera del forno. Un simile approccio è stato utilizzato per individuare il ciclo migliore per parti pesanti e spesse.

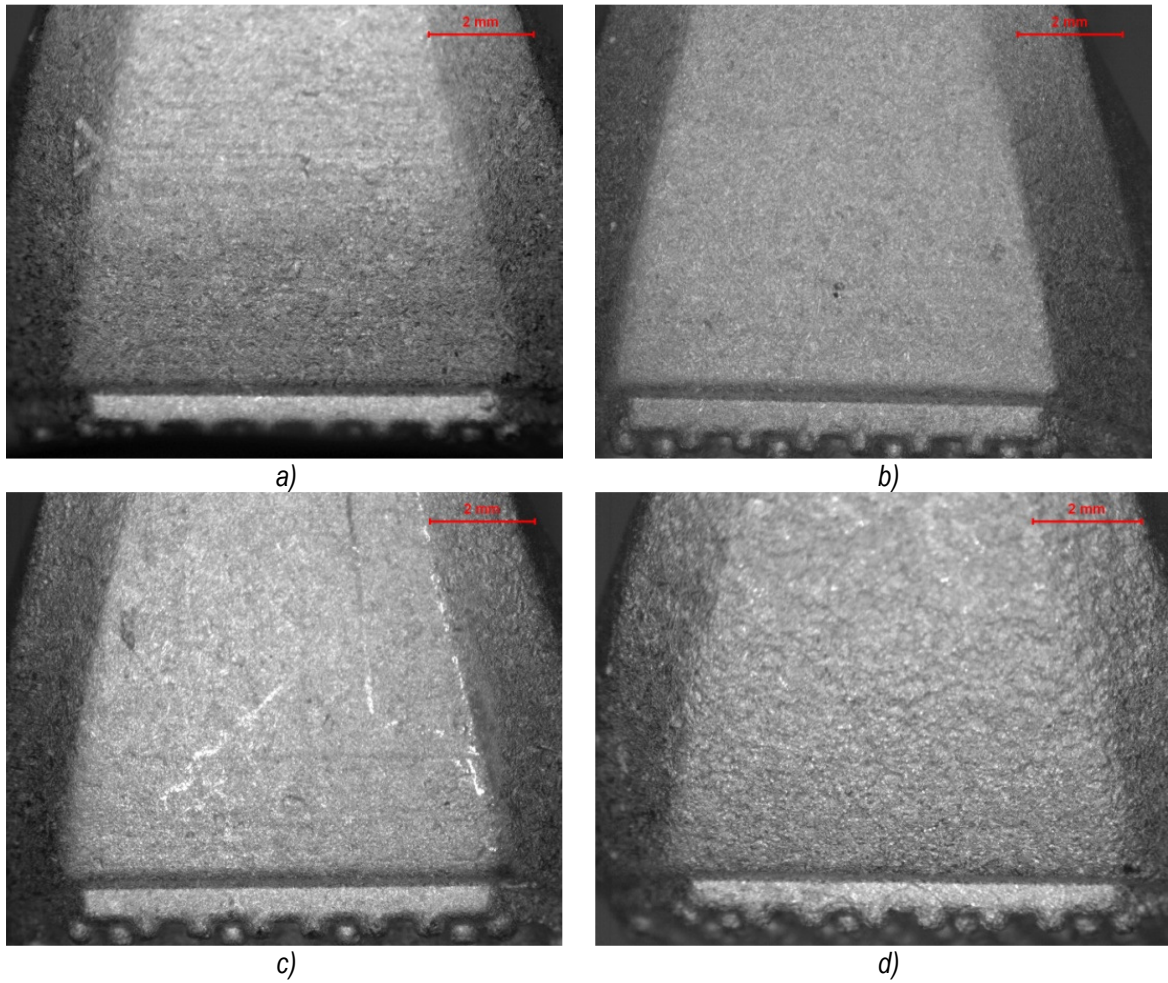


Fig. 30 Qualità superficiale per un signet ring ottenuto con il ciclo 0 (a) ciclo 3 (b) ciclo1 (c) e ciclo 2 (d), con rivestimento A al 38:100.

Per pezzi "pesanti" è possibile ottenere ottimi risultati in termini di qualità superficiale facendo ricorso a cicli rapidi o veloci. Ad una analisi più dettagliata dei risultati da cicli veloci si può notare come questi possano mostrare presenza di cricche superficiali dovute agli stress termici a cui il rivestimento è sottoposto.

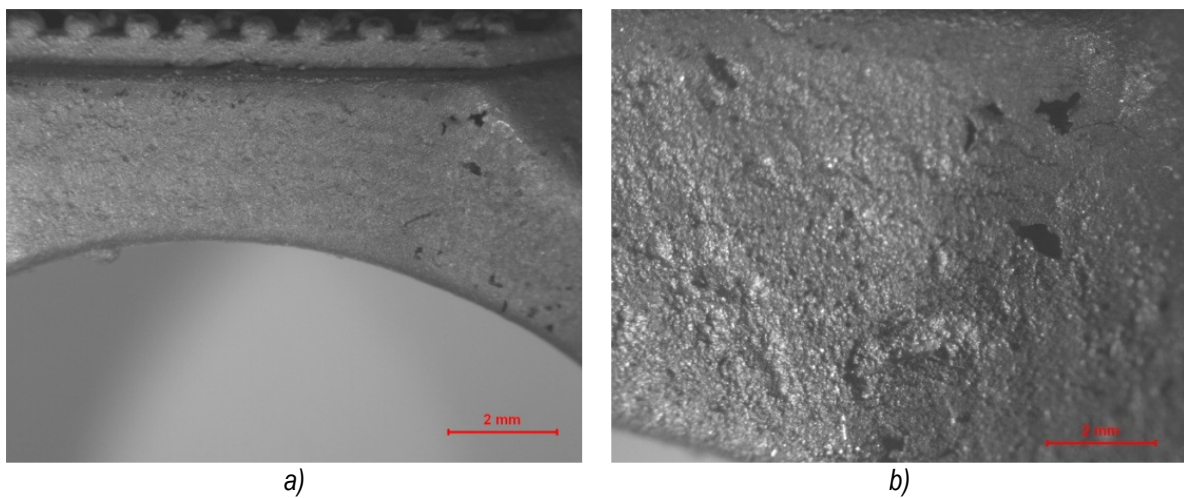


Fig. 31 Dettagli delle cricche superficiali su oggetti massivi ottenuti con ciclo veloce (ciclo3).

Il miglior compromesso è quindi rappresentato dall'utilizzo di cicli rapidi e in particolare dall'uso del ciclo 0.

## Caratteristiche del forno di calcinazione

L'utilizzo di forno di calcinazione equipaggiati con apparati di circolazione dell'aria all'interno della camera comporta una variazione del risultato in termini di qualità del componente finale. Questo avviene normalmente facendo riferimento al tradizionale processo di microfusione ma diventa un fattore chiave andando a considerare il caso specifico della fusione diretta di resine.

Durante il processo è stata analizzata l'influenza di questo fattore procedendo all'esecuzione del ciclo di calcinazione sia utilizzando tradizionali forni statici che facendo ricorso a forni ventilati.

Le immagini seguenti mostrano come questa scelta possa influenzare la qualità finale dell'oggetto.

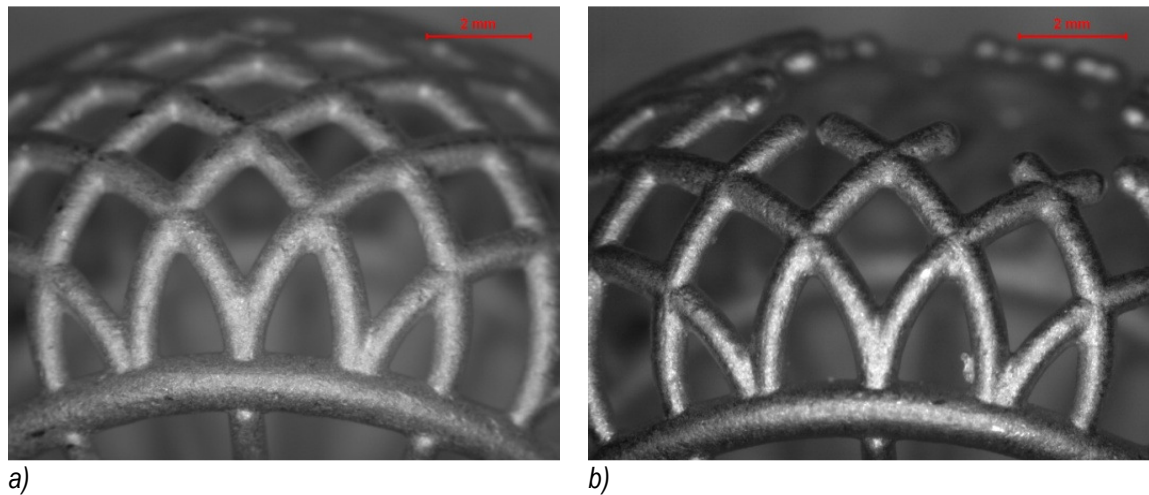


Fig. 32 Dettaglio di qualità superficiale di oggetti cage ring ottenuti con parametri ottimizzati in forno ventilato (a) o statico (b).

Sugli oggetti sottili è evidente un decremento della qualità superficiale. Questo problema può manifestarsi in maniere differenti: la presenza di residui può occludere il flusso del metallo all'interno delle cavità o può avvenire un'interazione chimica superficiale che porta a una ridotta qualità della superficie.

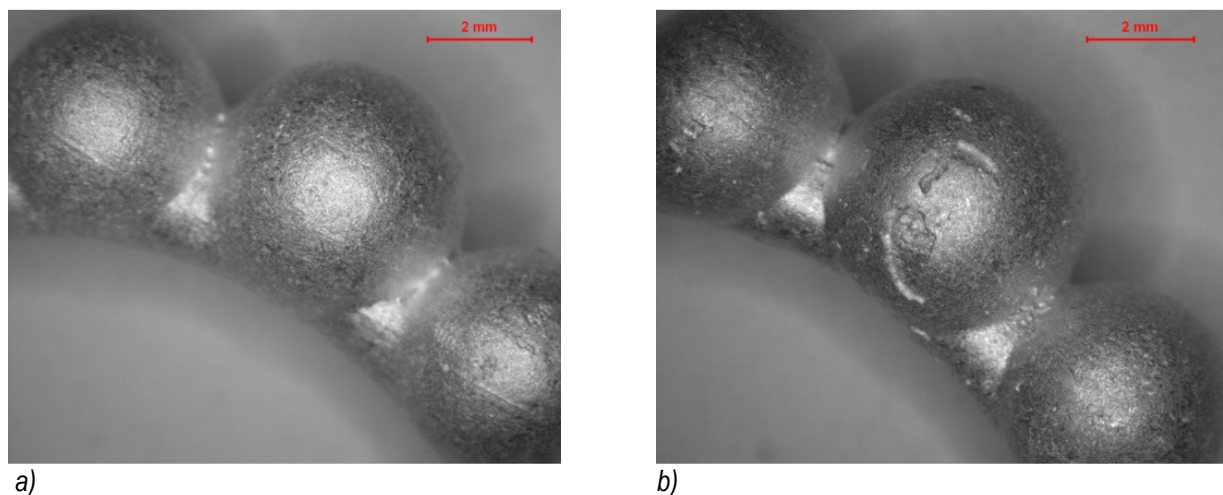


Fig. 33 Dettaglio di qualità superficiale di oggetti sphere ring ottenuti con parametri ottimizzati in forno ventilato (a) o statico (b).

Facendo riferimento a componenti medio-pesanti l'utilizzo di forno non convettivo determina la presenza di superfici grezze e ruvide. Il vantaggio dell'utilizzo di forni ventilati si può facilmente osservare considerando sia la qualità superficiale che la porosità dei pezzi fusi derivanti dalla presenza di residui carboniosi e gas di decomposizione.

Una possibile interpretazione dell'effetto congiunto di cicli di calcinazione ottimizzati e dell'utilizzo di forni ventilati può essere effettuata facendo ancora una volta ricorso ad analisi di laboratorio.

Facendo ricorso ad analisi TGA-iR è possibile accoppiare all'analisi termo gravimetrica un campionamento dei gas derivanti dalla decomposizione del materiale.

Nei grafici nel seguito è possibile osservare la curva TGA associata ai relativi spettri di analisi, e il dettaglio dello spettro di analisi in corrispondenza della massima velocità di decomposizione.

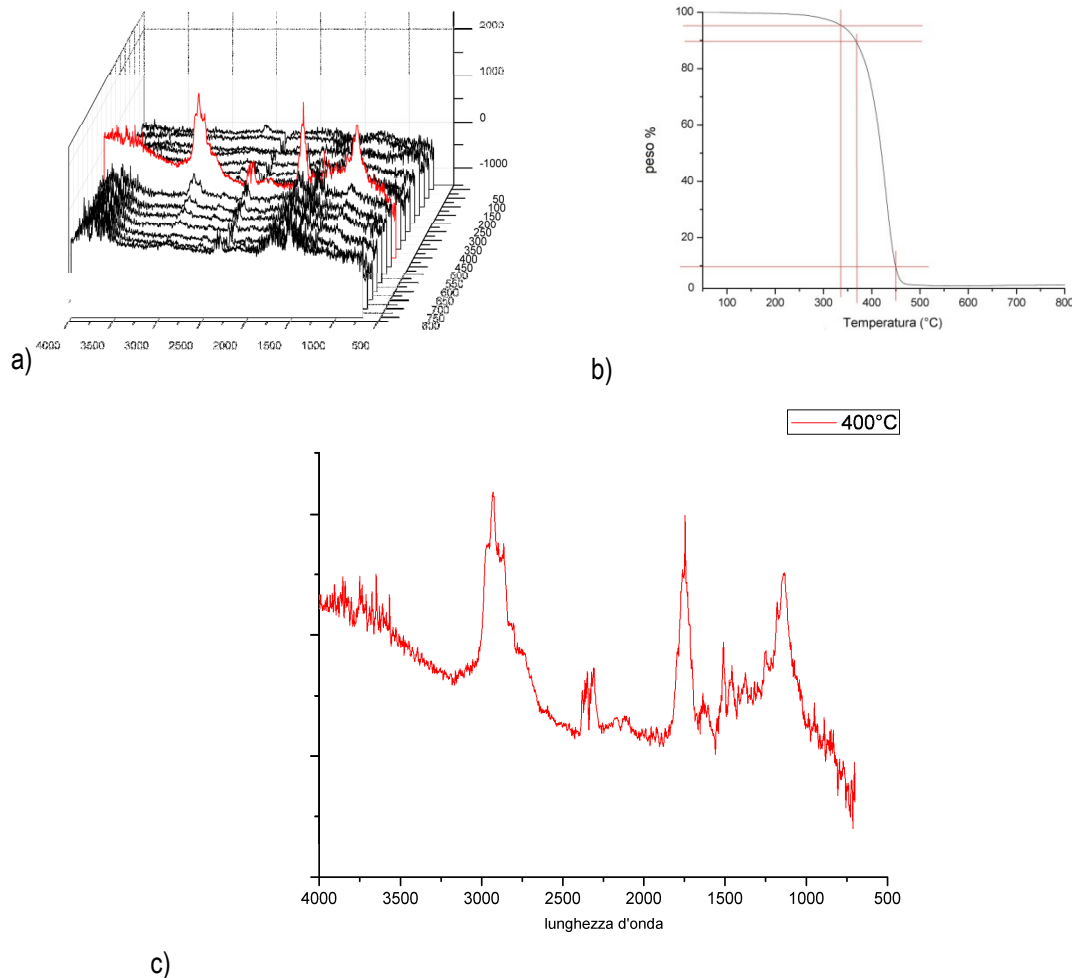


Fig. 34 curva TGA (a) associata ai relativi spettri di analisi (b) e dettaglio dello spettro di analisi in corrispondenza della massima velocità di decomposizione a 400°C (c).

Dall'osservazione di questi grafici è possibile notare come, in corrispondenza della massima temperatura di decomposizione, si abbia formazione di diverse specie ed in particolare è da notare la presenza di CO<sub>2</sub> (2350 cm<sup>-1</sup>).

Da questo tipo di analisi è possibile trarre alcune considerazioni utili per la comprensione di cosa avviene nel processo di decomposizione della resina.

Le analisi considerate sono eseguite in atmosfere controllate e ricche di ossigeno, in cui non ci sia alcuna interazione con il materiale del rivestimento e sono condotte su microscala.

Normalmente quando si portano a degradazione degli idrocarburi (come cere o resine), l'evolversi della reazione dipende fortemente dal contenuto di ossigeno all'interno dell'atmosfera, nel caso si operi in atmosfere povere di ossigeno ha luogo il processo di pirolisi con formazione di CO invece che di CO<sub>2</sub>, un gas più leggero dell'aria e quindi con tendenza a rimanere intrappolato all'interno delle cavità se il cilindro viene mantenuto con l'apertura verso il basso, nella tradizionale posizione di evacuazione della cera.

In aggiunta a questo, il fenomeno di pirolisi porta alla formazione di residui carboniosi che, rimanendo intrappolati nelle cavità, accelerano il fenomeno di decomposizione del rivestimento.

## Conclusioni

Il settore della prototipazione rapida fornisce molteplici tecnologie e materiali di possibile applicazione al mondo orafa. Tuttavia, per arrivare ad un completo ed efficace sfruttamento di tale strumento, è necessario un approfondimento della conoscenza dei materiali, al fine di trovare, ad esempio, il corretto approccio per l'uso della prototipazione rapida per la colata diretta dei modelli.

Il punto chiave per la determinazione di un procedimento che garantisca l'ottenimento di un prodotto di qualità è rappresentato dalla comprensione delle proprietà termiche e fisiche dei materiali polimerici. Il processo di colata coinvolge molteplici parametri; solo la combinazione di resine appropriate e di condizioni di processo ottimizzate determina la possibilità di realizzare oggetti di qualità eccellente.

Va comunque sottolineato che il solo uso di resine "superiori" non è in grado di garantire un buon risultato finale. Come prima considerazione va detto che l'uso di resine "nuove" rappresenta il punto chiave per la qualità finale. Infatti risulta molto importante prevenire qualsivoglia invecchiamento UV od ossidazione sul materiale, dovuto a incorrette condizioni o tempi di stoccaggio. Inoltre anche il sistema di alimentazione deve essere ottimizzato per soddisfare le esigenze specifiche delle resine: canali addizionali migliorano la circolazione dell'aria nella cavità dello stampo ed incrementano le possibilità di rimozione dei residui.

Risulta poi fondamentale la preparazione e la cottura del rivestimento; particolare attenzione deve essere posta al rapporto acqua/polvere.

Una delle fasi più importanti è comunque la cottura del cilindro, non solo in termini del ciclo ma anche relativamente alla struttura del forno. La calcinazione risulta infatti un elemento fondamentale dell'intero processo. In primis deve avvenire una completa eliminazione dell'acqua in modo tale da prevenirne l'adsorbimento da parte delle resine ( in grado di deformare la superficie dello stampo); inoltre va realizzata la completa combustione delle resine e la seguente eliminazione dei residui. Questo può essere raggiunto solo mediante un accurato bilanciamento dei vari step in temperatura, anche in funzione delle dimensioni e della forma dei modelli montati sull'alberello.

E' fondamentale ricordare che i vari step del ciclo di calcinazione sono calcolati su base teorica; i forni sono di solito in grado di realizzare tutte le differenti fasi programmate, tuttavia la performance reale dipende dall'efficienza del forno stesso: in tale ambito una ventilazione forzata all'interno della camera migliora i risultati in modo netto: l'utilizzo di un forno a convezione si riflette in modo inequivocabile positivo sulla qualità superficiale del prodotto finale.

Al fine di ottenere prodotti di qualità utilizzando resine da prototipazione rapida risulta necessario un controllo efficace dei vari parametri, senza però necessariamente stravolgere il processo stesso, ma mediante un "fine tuning" al fine di soddisfare al meglio le richieste delle resine.

A conclusione della ricerca si riportano alcune considerazioni legate all'analisi delle possibili cause di difetti derivanti da colata diretta delle resine. Per comprendere i meccanismi di generazione dei difetti risulta necessario eseguire un confronto tra le caratteristiche delle stesse e quelle delle cere, come riportato nel seguente schema:

<b>Comportamento della resina in fase di calcinazione del cilindro</b>	<b>Comportamento della cera in fase di calcinazione del cilindro</b>
Fusione e combustione ritardata	Fusione e combustione anticipata
Maggiore viscosità	Minore viscosità
Elevati residui carboniosi	Basso tenore di residui carboniosi

La calcinazione di un cilindro contenente modelli in resina implica necessariamente un maggiore contatto tra i residui carboniosi ed il rivestimento, che determina di conseguenza una maggiore interazione (nonché reazione chimica) tra i residui stessi ed il legante (solitamente il gesso). Si può quindi dedurre una possibile interpretazione di tale interazione, sia nel caso di segni sul negativo che sul positivo dell'oggetto. Segni sul negativo sono causati dalla presenza di residui di carbonio che giacciono sulla superficie del rivestimento durante la fase di colata del metallo. I segni in positivo sono invece causati dalla presenza di residui carboniosi che generano dei crateri sulla superficie del rivestimento prima della colata del metallo. In accordo con gli studi di letteratura, la presenza di residui carboniosi influenza, aumentandola, la decomposizione del legante anidro CaSO<sub>4</sub> presente nel rivestimento, determinando una minore resistenza di tutto il sistema.

Parte dell'attività di ricerca è stata finanziata dal progetto EU INTOGOLD

## Ringraziamenti

Gli autori ringraziano:

- I partner del progetto INTOGOLD per le preziose indicazioni e suggerimenti operativi
- Frank Cooper e il gruppo del JIIC – BCU per aver fornito le geometrie su cui è stata condotta la ricerca
- DWS per la fornitura dei campioni in resina.

## Bibliografia

1. Frank Cooper, "Optimal practice for the use of different Rapid Prototyping systems", *Proceedings of the 2nd International conference on Jewellery Production technology*, (JTF Vicenza / Italy), 2005, pg. 121
2. Gay Penfold, "Designing for Rapid Manufacturing and other Emerging Technologies", *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2008*, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2008).
3. Joseph Tunick Strauss, "Rapid Manufacturing and precious metals", *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2009*, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2009).
4. Gay Penfold, "Industrial liaison and training in the UK Jewellery industry", *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing technology 2004*, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2004).
5. Steve Adler and Teresa Fryé, "Getting up to speed: Original research into casting rapid prototype models", *AJM magazine* (August 2005).
6. Steve Adler and Teresa Fryé, "The revolution of CAD/CAM in the casting of fine jewelry", *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2005*, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2005).
7. G. Penfold and F. Cooper, "Current Practices in the use of various rapid prototyping systems in the manufacture of Jewellery and Silversmithing", *Jewellery Technology Forum (JTF2005)*
8. Ian McKeer, "Improvements in the burnout of resin patterns", *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2007*, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2007).
9. K.D. Desai, "Innovative lost wax investment casting technique", *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2005*, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2005).
10. N.P. Cheremisinoff, *Polymer Characterization - Laboratory Techniques and Analysis*, (William Andrew Publishing 1996)
11. Allan H. Fawcett, *Polymer Spectroscopy*, (John Wiley & Sons 1996)
12. Marco Actis Grande, "Computer simulation of the investment casting process: Widening of the filling step", *The Santa Fe Symposium on Jewellery Manufacturing technology 2007*, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2007).
13. Jörg Fischer-Bühner, "Improvement of sterling silver investment casting", *The Santa Fe Symposium on Jewellery Manufacturing technology 2006*, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2006).
14. Plastics Design Library Staff, *Effect of Temperature and Other Factors on Plastics*, (William Andrew Publishing, 1990)
15. Audouin, L. et al., "Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects", *Journal of Materials Science*,
16. Shankar Aithal, Denis Busby and John C. McCloskey, "Evaluation of mold burnout by temperature measurement and weight loss techniques," *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2002*, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2002).
17. Anatoly Kolomeisky, "Physical-Chemical Analysis of the factors Influencing the Behavior of Flasks During the Heating in the jewelry casting process. Development of the optimal model of burnout furnace.", *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2004*, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2004).

18. **Jim R. White**, "Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? Time to reflect", *Comptes Rendus Chimie*, Volume 9, Issues 11-12, November-December 2006, Pages 1396-1408
19. Ralph Carter, "Does Investment Permeability Impact Jewelry Castings?", *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2004*, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2004).
20. Ralph Carter, "Effects of Changing the Water-to-Powder Ratio on Jewelry Investments", *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2001*, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2001).
21. G.M. Ingo et al, "Thermal stability and chemical physical features of gypsum-bonded investment with regard to burnout cycle", *The Santa Fe Symposium on Jewellery Manufacturing technology 2005*, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2005).
22. Marco Actis Grande, "Quality excellence in the direct casting of RP resins: reality or fiction?", *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology 2011*, ed. Eddie Bell (Albuquerque: Met-Chem Research, 2011).