

В.Ю. Науменко, Д.П. Зяткевич, О.Б. Згалат-Лозинський

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

ТЕХНОЛОГІЇ 3D ДРУКУ МЕТОДОМ РОБОКАСТИНГ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК

Проведено комплексне дослідження по застосуванню технології 3D друку методом Робокастинг для отримання виробів складної форми з керамічних матеріалів на основі тугоплавких сполук. Розглянуто весь технологічний цикл виготовлення виробів, від приготування паст для Робокастингу, до 3D друку, низькотемпературної термообробки та консолідації.

Ключові слова: 3D друк, Робокастинг, тугоплавкі сполуки, реологія, спікання.

V.Yu. Naumenko, D.P. Zyatkevich, O.B. Zgalat-Lozinsky

TECHNOLOGIES OF 3D PRINTING BY ROBOCASTING METHOD CERAMIC MATERIALS BASED ON REFRACTORY COMPOUNDS

A comprehensive study was conducted on the application of 3D printing technology using the Robocasting method to obtain complex-shaped products from ceramic materials based on refractory compounds. The entire technological cycle of product manufacturing was considered, from the preparation of pastes for Robocasting to 3D printing, low-temperature heat treatment and consolidation.

Keywords: 3D printing, Robocasting, refractory compounds, rheology, sintering.

Вступ

Сьогодні адитивні технології займають особливу нішу для отримання виробів унікальної форми. За допомогою цих технологій можливо виготовляти об'єкти не тільки для макетування, а й для певних специфічних задач, де важливо отримати виріб з нестандартними характеристиками

Останні декади спостерігається стрімкий розвиток адитивних технологій із застосуванням його в різних галузях [1-3]. На сьогодні найбільшого впровадження набули наступні технології 3D-друку: LPBF (Laser powder bed fusion) та DOD (Directed Energy Deposition) для створення виробів з металів та сплавів, а також FDM (Fused deposit modelling) для отримання виробів з пластику. В той же час решта напрямків розвинуті недостатньо, наприклад виготовлення виробів з кераміки та друк композиційними матеріалами [2-4].

Розглядаючи 3D друк в Україні, можна помітити, що основна увага приділяється методу FDM та друку виробів з металів методами LPBF та DOD [3]. Для друку керамікою розвивається лише метод 3D друку Binder jetting. Останній використовує компанія Kwambio (Україна). Проте даний метод адитивного виробництва вимагає високих витрат керамічного порошку, що може накладати певні обмеження.

Для отримання виробів з кераміки з мінімальними витратами матеріалу перспективним є метод Робокастинг (чи Direct Ink Writing). 3D-друк об'єкта даним методом проводиться шляхом екструзії паст (в т.ч. керамічних) через сопло 3D-принтера). На даний момент в Україні проводяться лише роботи по Робокастингу біосклом та біокерамікою [5]. Оглядаючи інші роботи за межами України, можемо помітити розвиток Робокастингу в формуванні складних форм з різних матеріалів [6-8].

Мета роботи. Робота спрямована на дослідження умов та визначення оптимальних параметрів техпроцесу створення об'ємних виробів методом Робокастинг, який включає етапи отримання суспензії на основі модельного порошку діоксиду кремнію та порошоків MoSi_2 і $\text{TiC TiB}_2 \text{NiCr}$, 3D-друк виробів, відгін пластифікатора та спікання надрукованого виробу

Особливості технології Робокастинг для отримання виробів складної форми

Типова послідовність технологічних операцій по виготовленню керамічних виробів за допомогою методу Робокастинг представлена на рис.1

Для 3D друку керамічним пастами на основі керамічних порошоків важливо враховувати розмір частинок, так як цей фактор може впливати як на якість друку, так і на щільність виробу після термообробки та спікання.

Як вихідні матеріали використовували комерційні порошки MoSi_2 , SiO_2 та суміш порошоків $\text{TiC TiB}_2 \text{NiCr}$, доступні на ринку України Мікрофотографії порошоків наведено на рис.2.

Порошок композитного матеріалу 40%TiC+40%TiB₂+20%NiCr одержано змішуванням порошків карбіду титану, дибориду титану та ніхрому в планетарному млині САНД при 200 об/хв впродовж 2 годин. Частинки порошку мають осколкову форму, середній розмір частинок менший за 10 мкм (рис.2б).

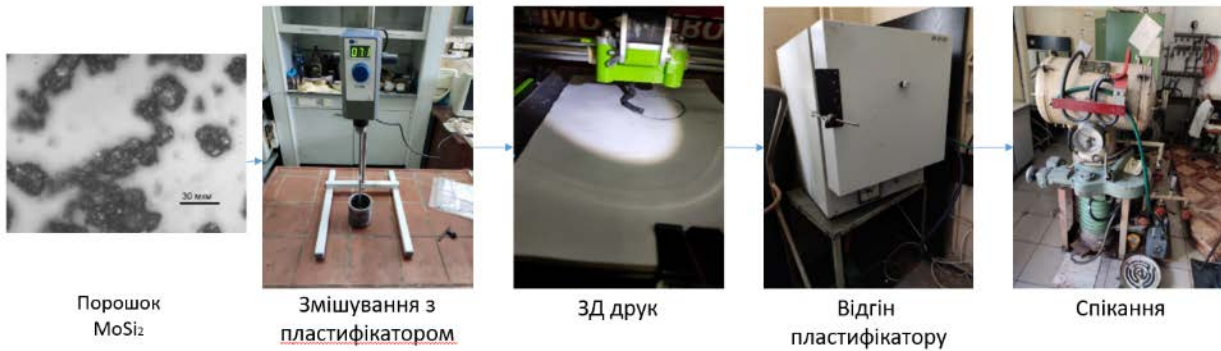


Рис.1. Схема 3D друку елементів нагрівачів з композиту на основі дисиліциду молібдену

Більшість порошків тугоплавких сполук мають досить високу вартість, тому для визначення оптимальних параметрів друку методом Робокастинг було вирішено скористатися модельним порошком SiO₂ для здешевлення дослідження та отримання певної вибірки даних для ряду матеріалів.

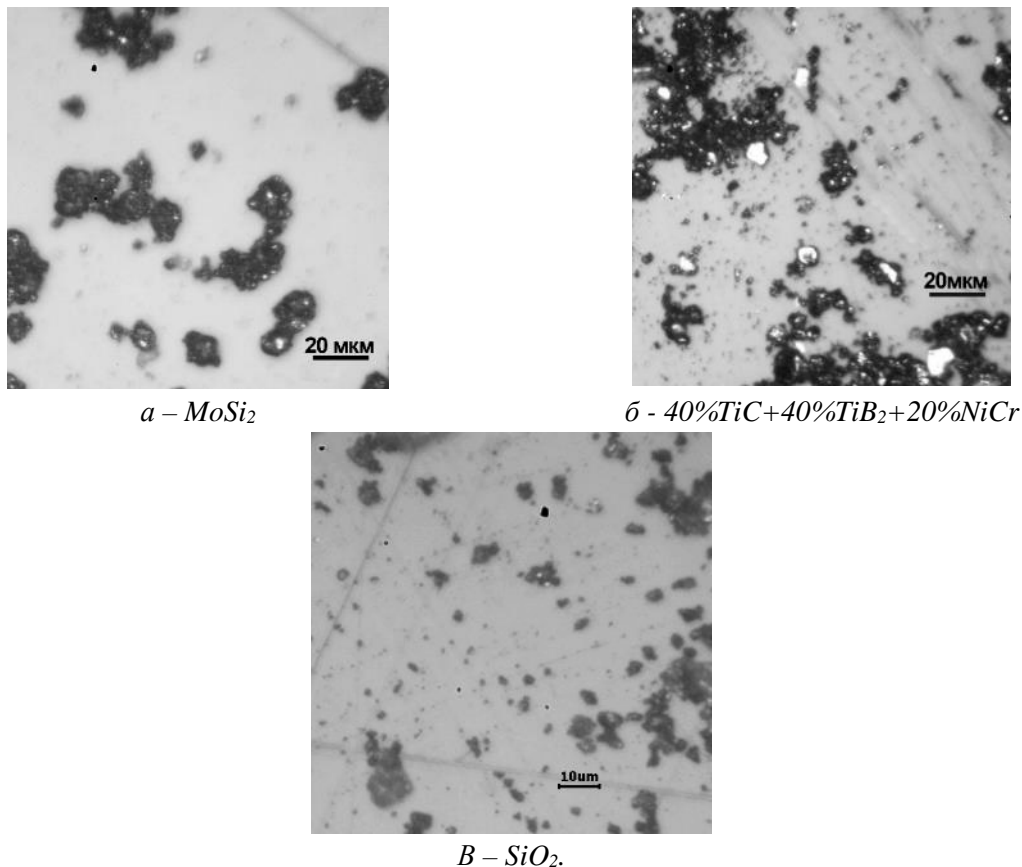


Рис.2. Вихідні порошки, що використовувались для 3д-друку

В якості пластифікатора для приготування керамічної пасти було обрано 5% розчин синтетичного каучуку в бензині, який традиційно використовується в порошковій металургії. Основні його переваги це інертність по відношенню до більшості матеріалів, технологічність та можливість повного видалення при відносно низьких температурах (400 °C) в вакуумі. Проте в результаті досліджень розчин було модифіковано до 10% розчину, який має вищі характеристики в'язкості, що дозволяє краще тримати форму надрукованому виробу.

Вихідні порошки змішували з пластифікатором в верхньопривідній мішалці OS-20 (Рис.1) при невеликих обертах (700 об/хв) на протязі 3-5 хв. Співвідношення порошку та пластифікатору

підбирали експериментально таким чином, щоб забезпечити якісне (без розтікання) формування зразка, що пресується та невеликий тиск на поршень при 3Д-друці.

Приготовленою суспензією заповнювали контейнер для друку пастами, уникаючи попадання повітря всередину. Підготовлену таким чином суміш використовували в день її приготування.

3Д-друк проводили на принтері ZMorph 2.0 SX (Польща) з поршневим екструдером для роботи з пастами (рис.3а). Але, після виконання серії друків з усіх порошків, які згадані вище, було вирішено відмовитися від використання принтера ZMorph 2.0 SX на користь Ender 5 з механізмом для Робокастингу Stoneflower (Швеція) (рис.3б). Даний принтер використовує шнековий механізм, який має перевагу перед звичайним поршневим. Вона полягає в тому, що ZMorph 2.0 SX періодично набирає занадто великий тиск та видавлює велику частину суміші, після чого екструзія може припинитися. Шнековий механізм позбавлений цього недоліку.

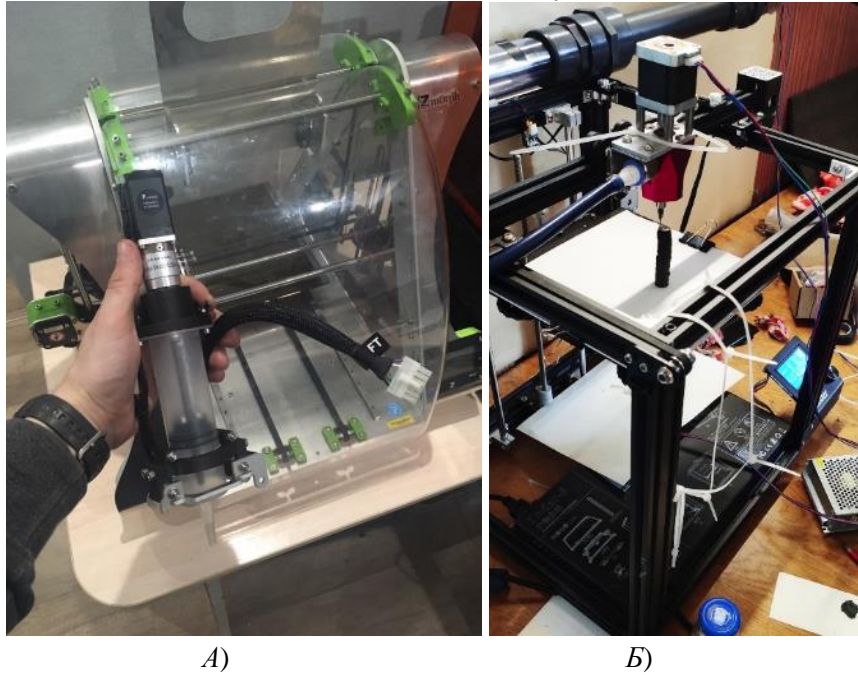


Рис.3. 3Д-принтер ZMorph 2.0 SX з екструдером для роботи з пастами(А) та 3Д-принтер Ender5 з шнековим механізмом Stoneflower (Б).

Під час наших досліджень, було виявлено, що при приготуванні керамічної пасти для Робокастингу важливу роль відіграє її щільність (густина). Густа суспензія видавлюється з шприца нерівномірно, потребує при цьому великого тиску на поршень. З іншого боку, використання більш рідкої пасти не дозволяє контролювати форму зразка за рахунок її розтікання. В нашому випадку, використовуючи діоксид кремнію як модельний матеріал, було визначено оптимальний склад пасти, що складається з 69 мас.% порошку та 31 мас.% пластифікатору для SiO₂ при використанні сопла 0.84мм. Для більшого сопла потрібно додавати менше пластифікатору (табл.1).

Таблиця 1

Оптимальний вміст пластифікуючої речовини в пасти

Сопло, мм	3	1.5	0.84
Множник шнеку	1/4	1	1
Швидкість друку, мм/с	3	5	5
Маса порошок, гр	113,00	72,00	126,00
Маса пластифікатору, гр	40,00	28,00	57,00
Відсоток пластифікатору (мас.%)	26,1	28,00	31,1
Форма виробу	Циліндр d =30mm	Циліндр d =15mm	Циліндр d =7mm

При Робокастингу керамічних паст досліджували вплив параметрів друку (швидкість друку, густина суміші, дисперсність порошку, діаметр отвору сопла) на характеристики отриманих зразків (відповідність розмірам, стан поверхні, наявність міжшарових пустот). Оцінювання зовнішнього вигляду надрукованих зразків, стану їх поверхні проводилось візуально за допомогою відеозйомки та оптичних мікроскопів.

На принтері Zmorph 2.0 SX для друку зразків складної форми, з відтворенням точних розмірів кращі результати були досягнуті при використанні сопла з отвором 2 мм. Для зниження тиску на поршень в цьому випадку використовували суспензію з більшим вмістом пластифікатору. Визначені оптимальні параметри друку склали: швидкість друку – 1мм/сек; швидкість екструзії (paste consistency) - 25%, яка для принтера Zmorph 2.0 SX задається програмно.

На принтері Ender 5-Stoneflower були отримані істотно кращі результати ніж для Zmorph, через досконалішу систему подачі суспензії. Вдалося досягнути точності друку для сопла 0.84мм та швидкості друку до 5мм/с.

В ході проведення експериментів була помічена залежність шорсткості поверхні від дисперсності порошку, що використовувався для приготування пасти. На рис. 4 наведено зразки надруковані з паст на основі порошку MoSi_2 . Більш дисперсний порошок 40%TiC+40%TiB₂+20%NiCr дозволяє одержати гладку поверхню надрукованого зразка та уникнути розшарування.



Рис.4. Стан поверхні зразків надрукованих з паст на основі MoSi_2 (а) та 40%TiC+40%TiB₂+20%NiCr (б).

Надруковані зразки піддавали термообробці в вакуумі 10^{-1} мм.рт.ст. при температурі 400 °С протягом 2 годин для відгону пластифікатору та спікали в вакуумній печі протягом 1 години при температурі 1400 °С (вакуум 10^{-4} мм.рт.ст.).

Після проведення серії експериментів була помічена проблема утворення великих міжшарових пустот після спікання матеріалів. Шляхом підбору оптимальних параметрів Робокастингу (швидкості друку) пастою на модельному матеріалі SiO_2 на принтері Ender5, було отримано щільні зразки після спікання (рис.5).

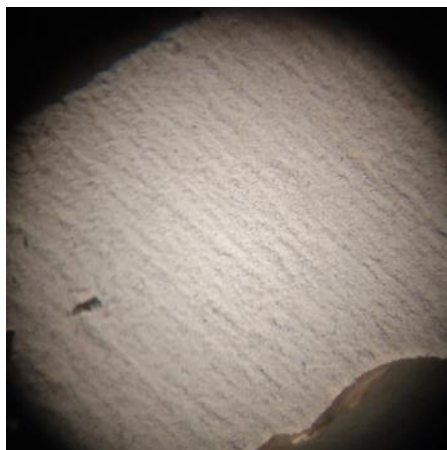


Рис.5. Шліфувана поверхня зрізу відпаленої багатошарової структури на основі SiO_2

Висновки.

Проведено дослідження по підготовці паст і 3Д-друці зразків з порошків MoSi_2 , композиту $\text{TiC-TiB}_2\text{-NiCr}$ та SiO_2 . Встановлено оптимальний склад суспензії, який становить 69мас% порошку та 31мас% 10% розчину синтетичного каучуку в бензині для сопла 0.84мм при використанні модельного матеріалу SiO_2 , режими змішування суспензії та режими друку зразків на 3Д принтері Zmorph 2.0 SX та Ender 5 з модулем Stoneflower. Відхилення від встановленого складу, режимів змішування та друку приводить до нерівномірної подачі суміші при друці, відхиленню форми друкуемого виробу від заданої цифрової моделі та зниження щільності спеченої кераміки.

Проведені дослідження показують перспективність методу Робокастинг для виготовлення зразків з керамічних порошків. Також виявлено, що розмір частинок порошку впливає на шорсткість поверхні виробу і використання більш дисперсних порошків дозволяє її зменшити. Також. Показано, що доцільно продовжувати дослідження 3Д-друку сумішей на основі порошків тугоплавких сполук використовуючи сопла з отвором менших діаметрів, що дозволить виготовляти деталі складної форми з високою точністю.

Література.

1. Bandyopadhyay A. Additive Manufacturing / A. Bandyopadhyay, S. Bose // CRC Press: Baton Rouge, LA, USA. – 2016.
2. Chen Z. et al. 3D printing of ceramics: A review // Journal of the European Ceramic Society 39 (2019) 661–687.
3. Zgalat-Lozynskyy, O.B. Materials and Techniques for 3D Printing in Ukraine (Overview). *Powder Metall Met Ceram* **61**, 398–413 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11106-023-00327-y>
4. Zgalat-Lozynskyy O.B., Ragulya A.V. Laser Sintering of Multilayer Gradient Materials// NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. – Vol. 16: Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology. – (2000). – P. 151 - 159.
5. Деревянко О.В., Деревянко О.В., Закієв В.І.², Згалат-Лозинський О.Б.¹, 3Д-друк поруватих виробів зі скла за технологією Robocasting, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 60(9-10):546-555, DOI:[10.1007/s11106-022-00267-z](https://doi.org/10.1007/s11106-022-00267-z)
6. Cesarano, J. (1998). A Review of Robocasting Technology. *MRS Proceedings*, 542, 133. doi:10.1557/PROC-542-133
7. Wenbin Li, Ming C. Leu, Material Extrusion Based Ceramic Additive Manufacturing, *Additive Manufacturing Processes*, 10.31399/asm.hb.v24.9781627082907, (97-111), (2020).
8. Peng, E., Zhang, D., Ding, J., Ceramic Robocasting: Recent Achievements, Potential, and Future Developments *Adv. Mater.* 2018, 30, 1802404. <https://doi.org/10.1002/adma.201802404>