DOI 10.31891/2307-5732-2023-319-1-252-262
УДК 678.05

ПОЛІЩУК АНДРІЙ
Хмельницький національний університет
https://orcid.org/0000-0001-7887-7169
ПОЛІЩУК ОЛЕГ
Хмельницький національний університет
https://orcid.org/0000-0001-6623-2523
e-mail: opolishchuk71@gmail.com
e-mail: andrepol215@gmail.com
ЛІСЕВИЧ СВІТЛАНА
Хмельницький національний університет
https://orcid.org/0000-0002-5501-9038
e-mail: lisevichsv@gmail.com
УРБАНЮК ЄВГЕН
Хмельницький національний університет
https://orcid.org/0000-0001-8713-501X
e-mail: urbanjuk@gmail.com
РУБАНКА МИКОЛА
Київський національний університет технологій та дизайну
https://orcid.org/0000-0003-2367-0333
e-mail: rubanka.mm@knutd.edu.ua

КОМПОЗИЦІЙНІ СУМІШІ НА ОСНОВІ СИНТЕТИЧНИХ ПОЛІМЕРІВ І НАПОВНЮВАЧІВ ТА ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ 3D-ДРУКУ НИМИ

В статті зазначено, що використання композиційних матеріалів замість традиційних матеріалів дозволяє суттєво зменшити вагу виробу, при цьому не змінюючи характеристики міцності даного матеріалу. Визначено, що перспективними для використання в якості конструкційних матеріалів є полімерні композиційні матеріали на основі металевих порошків, високоміцних органічних (арамідних) і вуглецевих волокнистих наповнювачів з полімерною матрицею. Приведено класифікацію полімерних композиційних матеріалів за матрицею та наповнювачем. Зазначено, що найбільше розмаїття властивостей вдається отримати з використанням твердих наповнювачів різної природи (метали, кераміка, полімери) і структури. Встановлено, що при формуванні тих чи інших властивостей полімерних композиційних матеріалів має значення як вид наповнювача, так і форма та розміри частинок. Визначено, що композиційні матеріали знаходять застосування в адитивних технологіях, зокрема в 3D-друку. Наведено розроблену технологію друку сумішшю полімерного з'єднувача та наповнювача з використанням 3D-принтера, яка включає певні етапи. Для проведення експериментальних досліджень в якості матриці вибрано полімерні матеріали та тверді наповнювачі різної природи і описано їх властивості. Наведено розроблений екструдер, що друкує гранулами чи композиційними сумішами полімерних матеріалів та 3D-принтер, на який його встановлено. Наведено композиційні суміші для проведення експериментальних досліджень. Зазначено параметри надрукованих зразків, що будуть досліджуватися.

Ключові слова: полімер, металевий порошок, композиційний матеріал, 3D-друк, 3D-принтер, екструдер.

POLISHCHUK ANDRII, POLISHCHUK OLEH, LISEVICH SVITLANA, URBANIUK YEVHEN
Khmelnytskyi National University
RUBANKA MYKOLA
Kyiv National University of Technologies and Design

COMPOSITE MIXTURES BASED ON SYNTHETIC POLYMERS AND FILLERS AND EQUIPMENT FOR 3D PRINTING WITH THEM

The article states that the use of composite materials instead of traditional materials allows you to significantly reduce the weight of the product, while not changing the strength characteristics of this material. It was determined that polymer composite materials based on metal powders, high-strength organic (aramid) and carbon fiber fillers with a polymer matrix are promising for use as structural materials. Fillers are used to improve the operational properties of the composite material (strength, stiffness, heat resistance), give them various specific properties and reduce the cost. The classification of polymer composite materials by matrix and filler is presented. It is noted that the greatest variety of properties can be obtained using solid fillers of different nature (metals, ceramics, polymers) and structures. It has been established that both the type of filler and the shape and size of the particles are important when forming certain properties of polymer composite materials. It was determined that composite materials are used in additive technologies, in particular in 3D printing.

Examples of the production of composite filaments by various companies, including various types of fillers, are given. The developed technology of printing with a mixture of polymer connector and filler using a 3D printer, which includes certain stages, is presented. Polymer materials and solid fillers of various nature were selected as the matrix for experimental research and their properties were described. The classification of equipment for forced mixing of materials is described. The developed extruder that prints with granules or composite mixtures of polymer materials and the 3D printer on which it is installed are presented. Composite mixtures for conducting experimental studies are given. The parameters of the printed samples to be examined are specified.

Keywords: polymer, metal powder, composite material, 3D printing, 3D printer, extruder.

Вступ

У зв'язку з необхідністю забезпечення нової техніки конструкційними матеріалами останні десятиліття дослідженню фізико-механічних властивостей композиційних матеріалів приділяють особливу увагу. Створення різних композиційних матеріалів на основі металевих та полімерних волокон дає можливість отримати матеріали з високими характеристиками міцності. Перевагою будь-якого композиційного матеріалу є те, що йому можна надати необхідні конструктивні властивості. Крім того, створювати матеріали з такими показниками, як високі значення міцності, деформованості та в'язкості руйнування. Надійність роботи конструкції, насамперед, залежить від запасу міцності конструкційного матеріалу, і навіть від такої характеристики, як в'язкість руйнування, тобто здатності матеріалу перешкоджати поширенню тріщини.

Використання композиційних матеріалів замість традиційних матеріалів дозволяє суттєво зменшити вагу виробу, при цьому не змінюючи характеристики міцності даного матеріалу, що особливо важливо для авіаційної та аерокосмічної промисловості. У більшості випадків полімерні матеріали дуже часто не мають достатньої жорсткості та міцності, щоб забезпечити вимоги, які пред'являються до конструкцій. Введення найрізноманітніших наповнювачів є найбільш традиційним способом поліпшення властивостей композиційних матеріалів, достатніх для того, щоб композиційні полімерні матеріали можна було використовувати як конструкційні матеріали.

На сьогодні найбільш перспективними для використання в якості конструкційних матеріалів є полімерні композиційні матеріали на основі металевих порошків, високоміцних органічних (арамідних) і вуглецевих волокнистих наповнювачів з полімерною матрицею. Найперспективнішим напрямом використання металевих, арамідних та сучасних вуглецевих матеріалів є напрямок, що пов'язаний із створенням надміцних композиційних матеріалів для використання їх у різних галузях промисловості та техніці [1–3].

Об’єкт та методи дослідження

Об’єктом досліджень є процеси, що протікають під час створення сумішей полімерних та твердих наповнювачів і друку з них готових деталей та виробів. В ході розв’язання поставлених задач використано метод системного аналізу. Теоретичні дослідження базуються на основних положеннях технології виробництв композитних матеріалів.

Постановка завдання

Враховуючи актуальність питання створення нових технологій швидкого виробництва продукції, завданням досліджень є розробка вузлів та деталей обладнання для виготовлення готових виробів і деталей з сумішей полімерних та порошків твердих наповнювачів.

Результати та їх обговорення

Полімерні композиційні матеріали – загальна назва двох або багатокомпонентних матеріалів на основі макромолекулярної сполуки (пластику), яка армується різними наповнювачами. Матриця виконує функцію з’єднувальної ланки, тоді як добавки забезпечують необхідні фізичні параметри. За своїми властивостями полімерні композиційні матеріали не поступаються традиційним аналогам, а часто перевершують їх. При цьому вони значно легші. Це забезпечує полімерним композиційним матеріалам широке застосування від декоративних виробів до деталей авіаційної та космічної галузей [2].

Основна особливість полімерних композиційних матеріалів – це можливість створення з них матеріалів та елементів конструкцій із заданими властивостями, що всебічно задовольняють характеру та умовам роботи виробів.

Полімерні композиційні матеріали мають дуже цінний комплекс технічних властивостей, найбільш важливими з яких є низька щільність і пов'язані з цим висока питома міцність і питома жорсткість матеріалів, можливість експлуатації в досить широкому температурному діапазоні та в умовах дії знакозмінних навантажень, корозійна стійкість та здатність витримувати досить тривалі статичні та динамічні навантаження, підвищеної вологості тощо.

Змінюючи склади та відсотковий вміст речовин, можна отримати безліч нових похідних матеріалів з різними характеристиками міцності, жорсткості, теплопровідності, електроізоляції, хімічної, температурної стійкості.

Класифікація полімерних композиційних матеріалів проводиться за матрицею та наповнювачем [1–3].

Номенклатурний ряд полімерів, що використовуються у матриці досить обширний. Тому основна класифікація проводиться за двома видами [4, 5]:

- термореактивні полімерні композиційні матеріали (реактопласти);
- термопластичні полімерні композиційні матеріали (термопласти).

До термореактивних відносяться низькомолекулярні олігомери: фенолоальдегідні, поліефірні, епоксидні, кремнійорганічні, поліефірні смоли тощо. При кімнатній температурі матриця зберігається у рідкому стані. Реактопласти мають кращу міцність, термостійкість, просочувальну здатність, адгезію, низьку в'язкість. До недоліків відносяться: крихкість; висока пористість матеріалів; лімітований термін зберігання заготовок; токсичність розчинників, що використовуються; необхідність термічної обробки в процесі формування, що збільшує її час. Виготовлення кінцевої продукції супроводжується незворотною каталітичною реакцією, внаслідок чого вона характеризується неплавкою структурою з міцними

молекулярними зв'язками. Вторинній переробці вироби не підлягають. Це створює певні проблеми, пов'язані з їхньою утилізацією. Нові технології передбачають видалення смоли шляхом піролізу з виділенням наповнювача.

До термопластичних відносяться високомолекулярні сполуки: поліолефіни, аліфатичні та ароматичні поліаміди, фторопласти. За природних умов матриці перебувають у твердому стані, при цьому термін зберігання практично не обмежений. Для просочення наповнювача вони розігріваються до розплавлення. Процеси нагріву та затвердіння можна виконувати багаторазово. Залежно від структури термопластичні полімери поділяють на аморфні та частково кристалічні. Перші відрізняються ізотропністю властивостей, еластичністю та високим поверхневим тертям. Для кристалічних характерні ударна міцність, термостійкість, хімічна інертність. Недоліком термопластів є швидше старіння під впливом навколишнього середовища. Однак, цей недолік компенсується можливістю переробки. Процес формування виробів включає нагрівання матриці, просочення часток або волокон під тиском і подальшим охолодженням при збереженні цього тиску. Технологія досить складна і потребує використання дорогого обладнання, що збільшує вартість кінцевої продукції.

Однією з найважливіших цілей використання наповнювачів є зниження вартості полімерних композиційних матеріалів. Саме ця характеристика вирішальною мірою визначає великий інтерес до наповнювачів і наповнених систем. Необхідно зауважити, що велике значення має здатність різних видів наповнювачів надавати нових властивостей полімерним матеріалам, порівняно з ненаповненими матеріалами [4, 6].

Наповнювачі використовують для покращення експлуатаційних властивостей композиційного матеріалу (міцності, жорсткості, теплостійкості), надання їм різних специфічних властивостей та зниження вартості. Наповнювач як один із компонентів відіграє вирішальну роль у формуванні основних характеристик композиційного матеріалу. Від наповнювача, значною мірою, залежать технологічні властивості композитів та можливості їхньої переробки у вироби.

До ідеального наповнювача пред'являються особливі вимоги, які в одному наповнювачі поєднувати дуже важко: висока міцність, високий рівень фізико-механічних властивостей, низьке водопоглинання, хороша змочуваність, відсутність шкідливих домішок, низька вартість, висока хімічна стійкість та термостійкість, негорючість, можливість придання заданої форми і розмірів частинок, хороше диспергування. Наповнювачі повинні добре суміщатися з полімером або диспергуватись у ньому з утворенням однорідної композиції. Вони не повинні змінювати свої властивості при зберіганні, переробці та експлуатації.

Коли один наповнювач не відповідає всім вимогам, то в композиційний матеріал вводять кілька наповнювачів. Часто вводяться наповнювачі різних форм та складів. Підбором відповідних наповнювачів можна регулювати хімічну стійкість, теплостійкість, тепло- та електропровідність, густину та інші характеристики композиційного матеріалу [4].

Існує низка підходів при класифікації наповнювачів за різними ознаками. Всі відомі наповнювачі за агрегатним станом поділяються на газоподібні, рідкі та тверді. За своєю природою вони поділяються на органічні та неорганічні; за джерелом отримання – на армуючі, зміцнюючі, підсилюючі, нейтральні. За розмірами, формою частинок та структурою наповнювачі розділяються на 4 основні види: дисперсні (порошкоподібні); волокнисті (волокна, нитки, джгути тощо), листові (плівкові) із заданою структурою (тканини, папір, стрічки, листи, плівки, сітки); об'ємні (каркасні) з безперервною тривимірною структурою (об'ємні тканини, повсть, скелетні та пористі каркаси).

Найбільшу розмаїтість властивостей вдається отримати застосуванням твердих наповнювачів різної природи (метали, кераміка, полімери) і структури [6]. Наповнювачами композиційних матеріалів можуть служити практично всі існуючі природні та створені людиною матеріали після надання їм заданої форми, структури та розмірів. З одного і того ж матеріалу (наприклад, скла) можна отримати різні за формою, розмірами, структурою наповнювачі: порошки з частинками кулястої, лускатої, голчастої, еліпсоїдної форми; нитки, волокна різного діаметра та довжини; тканини, стрічки, полотна тощо.

З органічних наповнювачів найбільш поширені – деревне борошно, що містить целюлозу та лігнін, борошно із шкаралупи горіхів; з неорганічних - слюда, тальк, крейда, каолін, силікати (глина, азбест, польовий шпат, пемза), оксиди (оксид алюмінію, магнію, цинку, двоокис титану), вуглецеві наповнювачі (графіт, кокс, вуглецеві та графітові волокна), (порошки, лусочки, волокна, сфери) [7, 8].

Все ширше застосовуються синтетичні волокна, порошки металів та його сплавів. Деякі металеві наповнювачі надають полімерам специфічні властивості, наприклад: порошки заліза та його сплави – феромагнітні властивості; лусочки алюмінію, нікелю, срібла – низьку газо- та паропроникність; порошки алюмінію та мідних сплавів – декоративність. Матеріали, наповнені свинцем, кадмієм та вольфрамом придатні як захист від випромінювань високої енергії. Порошки міді покращують фрикційні властивості композиційного матеріалу. Фториди та сульфати деяких металів (барію, кальцію) підвищують тепло- та хімічну стійкість, дисульфід молібдену знижує коефіцієнт тертя композиційного матеріалу [6].

При формуванні тих чи інших властивостей полімерних композиційних матеріалів має значення вид наповнювача, форма та розміри частинок.

Наповнювачі відіграють важливу роль при формуванні декоративних властивостей полімерного композиційного матеріалу. Застосування спеціальних наповнювачів дозволяє імітувати у виробу

забарвлення та фактуру різних матеріалів – деревини, тканин, оздоблювального каменю, що надзвичайно розширює можливості використання матеріалів у побуті, будівництві та техніці [8].

Композиційні матеріали, що містять дисперсні наповнювачі, які рівномірно розподілені в матеріалі, як правило, характеризуються ізотропією властивостей, оптимум яких досягається при ступені наповнення, що забезпечує адсорбцію всього об'єму з'єднувача поверхнею частинок наповнювача. При підвищенні температури і тиску частина з'єднувача десорбується з поверхні наповнювача, завдяки чому матеріал можна формувати у вироби складних форм з крихкими армуючими елементами. Дисперсний наповнювач зменшує усадку при пресуванні, підвищує жорсткість і твердість виробів з композиційних матеріалів, а в окремих випадках вироби набувають специфічних властивостей, наприклад дугостійкість, електро- і теплопровідність, стійкість до дії електромагнітного та проникаючого випромінювання тощо. Введення в композиційний матеріал дисперсних наповнювачів доцільніше для створення матеріалів масового виробництва, більш технологічних, з невисоким рівнем характеристик міцності. Дисперсні наповнювачі вводять у термопласти з високою енергією руйнування для зниження їх вартості, підвищення жорсткості та міцності при стисканні та покращення їх технологічних характеристик при переробці. При цьому їх міцність при розтягуванні та ударна в'язкість знижуються внаслідок зменшення частки полімеру в наповненій композиції.

Волокнисті наповнювачі посідають друге місце після дисперсних за обсягом використання. Вони застосовуються у вигляді ниток, джгутів, ровінгів, при створенні конструкційних, високоміцних та високомодульних композиційних матеріалів [7]. Волокнисті наповнювачі одержують із металів (сталь, залізо, вольфрам, молібден, титан), кварцу, базальту, кераміки, полімерів. Найбільш поширені скляні, вуглецеві, базальтові, борні, полімерні волокна діаметром 5-100 мкм, круглого та профільного перерізів. Особливий інтерес представляють монокристалічні волокна (ниткоподібні кристали або «вуса»), отримані з металів, їх оксидів, карбідів, нітридів. Вони відрізняються виключно високим модулем пружності та міцністю при розтягуванні.

При виробництві полімерних композиційних матеріалів в якості дисперсних наповнювачів використовують різні порошки металів [6, 9, 10]. Найчастіше застосовуються: залізо; олово; срібло; мідь; алюміній; цинк; свинець.

Порошкові металеві наповнювачі не мають значного впливу на міцність полімерного композиційного матеріалу, але здатні надавати матеріалам необхідні властивості, захищати від проникаючого електронного випромінювання, і в широких діапазонах змінюють їх фізичні параметри, а саме: електро- та теплопровідність; магнітні характеристики; теплоємність; щільність.

Властивості полімерних композитних матеріалів, наповнених металевими порошками, визначаються формою та розмірами їх частинок. В основному їх діаметр становить 40-50 мкм, але з метою надання виробам певних характеристик він може коливатися в межах 5-300 мкм.

Форма металевих частинок може бути різною (гольчастою, сферичною, лускатою, дендритною, оскольчатою) і визначається методом їх отримання. Технологія виробництва дозволяє задавати форму та розмір частинок.

Частинки плоскої форми надають виробам інтенсивного забарвлення, а довгасті частинки підвищують їхню міцність і стійкість до механічних впливів. Для досягнення максимально допустимої концентрації металевих включень в полімерних композиційних матеріалах використовують частинки різних розмірів і форми, а їх кількість залежить від в'язкості з'єднувальних полімерних компонентів.

Слід враховувати, що висока концентрація металевого порошку призводить до того, що частинки його починають контактувати між собою. Це призводить до стрибкоподібної зміни параметрів електро- та теплопровідності та є показником обмеження вмісту металевого наповнювача у полімерному композиційному матеріалі. Завдяки високим якісним характеристикам полімерні матеріали з металевими наповнювачами знайшли широке застосування в багатьох галузях промисловості.

Слід зазначити, що, попри очевидні переваги полімерних композиційних матеріалів, їх використання ведеться недостатньо інтенсивно. Певними перешкодами є необхідність розвитку нових виробничих потужностей, удосконалення технології виготовлення та переробки у готові вироби та недостатньо глибока підготовка інженерно-технічних працівників у галузі теорії механіки композиційних матеріалів. Ці перепони є причиною того, що якщо в авіаційно-космічній техніці, суднобудуванні досягнуто непоганих результатів зі створення виробів з композиційних матеріалів, що мають специфічні властивості, то в інших галузях техніки, зокрема 3D-друку, відомі технології виготовлення силових і корпусних елементів з композитів використовуються ще недостатньо.

Композиційні матеріали знаходять застосування в адитивних технологіях [11]. За останні кілька років інтенсивний розвиток адитивних технологій дозволив впровадити 3D-друк у більшість галузей. Це спричинило нові вимоги до 3D-принтерів і появу абсолютно нових, розроблених під конкретні запити замовників витратних матеріалів. Розширення лінійки витратних матеріалів, головним чином, торкнулося найпопулярнішої та доступної технології 3D-друку – FDM/FFF.

Широке застосування 3D-друку відкрило принципово новий шлях у галузі створення композиційних матеріалів. Сучасні технології, що швидко розвиваються, в найближчі кілька років приведуть до поступової заміни традиційних заводів та підприємств на виробничі центри, в яких будуть

використовуватися 3D-принтери для промислового випуску широкої гами виробів, деталей, компонентів для різних галузей промисловості.

З кожним роком зростає кількість виробничих компаній, які використовують композиційні матеріали для 3D-друку різних деталей чи готових продуктів. Згідно з маркетинговими дослідженнями ринку композиційного 3D-друку від компанії IDTechEx (Великобританія), до 2030 року об'єм такого виробництва становитиме $1,73 млрд, тоді як у 2020 році він становив лише $0,4 млрд [12].

В адитивному виробництві використовується широкий спектр матеріалів, від високоефективних термопластів, таких як PEEK до металів, придатних для аерокосмічної промисловості, таких як титан.

Однак, іноді інженерам необхідно поєднати властивості двох різних матеріалів, і один із найкращих способів зробити це – використовувати композити. Композиційні матеріали, що використовуються в таких процесах, як FDM та SLS, зазвичай містять базовий термопластичний матеріал та армуючі елементи, наприклад мідні частки. Співвідношення між двома елементами може змінюватись, як і спосіб інтеграції армуючого матеріалу.

Оскільки технології 3D-друку продовжують удосконалюватися, використання композитів, придатних для 3D-друку, стає більш поширеним. Їх використання також не обмежується промисловістю. Деякі композити (наприклад, порошки SLS) призначені, в основному, для промислового використання, інші (наприклад, термопласти, армовані рубаним волокном) можуть використовуватися в 3D-принтерах FDM середньої цінової категорії для аматорів та професіоналів .

У 3D-друку композити, зазвичай, є комбінацією термопластичного основного матеріалу (матриці) і армуючого елемента, такого як металеві частки, вуглецеве волокно, скловолокно, графен або кевлар [4].

Базові матеріали можуть бути практично будь-якими, але в промисловості, зазвичай, використовуються термопласти преміум-класу, які мають хороші характеристики матеріалу навіть без армуючих елементів. До таких полімерів можна віднести наступні синтетичні полімери: пластики на основі сополімерів акрилонітрилу, бутадієну та стиролу (ABS); поліетилентерефталат, модифікований гліколем (PET-G), полікарбонат PC; нейлон, а також полі-D, L-лактиди (PLA). Ці з'єднувальні матеріали дають величезний базис для роботи з адитивними технологіями для масового споживача, оскільки задовольняють за ціною та кінцевим результатом.

Композити можуть приймати різні форми матеріалів, найбільш поширеними є змішані порошки для селективного лазерного спікання (SLS) і змішані нитки для моделювання методом наплавлення (FDM). Існує також обмежена кількість композиційних смол для процесів 3D-друку з фотополімеризацією у ванні, таких як стереолітографія (SLA); за допомогою цієї технології матеріали на основі термореактивної смоли можуть бути затверділі навколо армуючого волокнистого каркасу [5].

Чи це порошок, нитка або інша форма, композиційні матеріали для 3D-друку, зазвичай, розробляються через їх високу міцність, високу жорсткість, стабільність розмірів і добре відношення міцності до ваги. Металеві частки можуть значно підвищити міцність термопластику. Інженерні композити надруковані на 3D-принтері, можна використовувати замість суцільного металу.

Базові термопласти для FDM 3D-друку композитами варіюються від звичайних полімерів, таких як PLA та ABS, до високопродуктивних полімерів, таких як PEEK (поліефіркетон). Нейлон – основний матеріал, що використовується для композиційних порошків SLS (як і основний матеріал, що застосовується при лазерному спіканні), але він також може використовуватися в якості матриці композиційного матеріалу при FDM 3D-друку.

Приклади композиційних матеріалів на ринку, що випускаються різними фірмами, включають композиційні метало-PLA філаменти від ColorFabb, ProtoPasta, TreeD Filaments і Formfutura [13–16]. Ці філаменти, що містять значний відсоток металевих порошків, залишаються досить пластичними для того, щоб можна було друкувати за низької температури (від 200 до 300 ^{0}C) на будь-якому 3D-принтері. У той час, вони містять достатньо металу, щоб кінцевий об'єкт виглядав, створював тактильне відчуття і навіть важив, як металевий. Філаменти на основі заліза, за певних умов, навіть іржавіють.

Зазвичай, у філамент для 3D-друку додається до 50% металевого порошку. У голландській компанії Formfutura заявляють, що їм вдалося досягти 85-відсоткового вмісту металевого порошку при 15% PLA [16]. Ці філаменти називаються MetalFil Ancient Bronze та Metalfil Classic Copper [17, 18]. Ними можна друкувати навіть за «помірних» температур від 190 до 200 ^{0}C.

Прикладом композиційних матеріалів на основі волокнистих наповнювачів є: PA 640-GSL від EOS [19], нейлоновий SLS-порошок PA 12, армований скляними гранулами та вуглецевими волокнами [20]; CarbonX PETG+CF від 3DXTech, нитка PETG FDM, армована рубаним вуглецевим волокном [21]; Onyx від Markforged, матеріал на основі нейлону, наповнений вуглецевим волокном, який може бути посилений безперервними волокнами з використанням запатентованої технології композитного друку Markforged [22].

До галузей, де використовується адитивне виробництво та 3D-друк композитів, належать аерокосмічна, автомобільна, електронна, медична та інші галузі промисловості. У більшості цих галузей композиційний 3D-друк застосовується для виготовлення деталей високої жорсткості невеликого масштабу [23].

Пропонується технологія друку сумішшю полімерного з'єднувача та наповнювача з використанням 3D-принтера, що включає наступні етапи.

Етап 1. Дослідження і підбір сировини. На першому етапі необхідно підібрати і проаналізувати вихідний матеріал для виготовлення змодельованого виробу.

Етап 2. Змішування вихідних матеріалів з метою отримання композиційної суміші.

Етап 3. Здійснення пробної екструзії на лабораторному обладнанні.

Етап 4. Тестування суміші композиційного матеріалу з використанням 3D-принтера.

Етап 5. Запуск друку на обладнанні і налаштування його оптимальних режимів роботи.

Етап 6. Механічні дослідження 3D-друкованих зразків на стискання, згин, а також розрив вздовж та поперек шарів.

Етап 7. При задовільних результатах запуск на 3D-друк необхідних деталей.

Підбір сировини для 3D-друку.

Для проведення експериментальних досліджень було вибрано в якості наповнювача металеві частки: міді марки ПМС-1 [24], бронзи ПР-БРАЖ 9.5-1 [25] та нержавіючої сталі ПР-12Х18Н10Т [26].

Порошкоподібна мідь ПМС-1 – це електролітичний компонент із досить складним фізико-хімічним складом та високим вмістом міді 99% (рис. 1). Продукт виготовляється шляхом утворення твердого осаду для обробки сульфату міді. Це стабілізована речовина популярна у різних промислових та хімічних галузях. Унікальні властивості продукту зробили його незамінним: як легуючу добавку, речовина, що прискорює хімічні реакції у металургії; для полірування скла та лінз в оптико-механічному виробництві; у машинобудуванні для з'єднання з порошками заліза; у металургії, авіації для виготовлення кілець, вкладишів, електромеханічних контактних груп [24].

Також порошковий матеріал ПМС-1 є основним компонентом у виготовленні виробів, де використовуються дисперсно-зміцнені композиційні матеріали – струмопровідні наконечники та електроди для дугового зварювання.

Було проведено дослідження по визначенню хімічного складу та величини зернистості мідного порошку ПМС-1. В результаті досліджень встановлено наступний хімічний склад даного матеріалу: масова частка міді складає – 99,5%; масова частка домішок (заліза, свинцю, миш'яку, сурми). Розміри часток міді складають до 40-42 мкм.

Порошок бронзи марки ПР-БРАЖ 9.5-1 [25]. Бронза порошкова ПР-БРАЖ 9.5-1 – це мілко подрібнений порошок темно-коричневого кольору, що складається з часток бронзи. Він володіє здатністю до пластичної деформації, здатністю зберігати форму, здатністю під впливом нагрівання утворювати міцне тіло або величиною усадки. Має високі антифрикційні властивості з хорошим опором корозії та підвищені механічні властивості.

Бронзовий порошок є вихідним матеріалом для виготовлення металокерамічних виробів. Використовується в електротехніці, приладобудуванні, металургії, машинобудуванні, авіації, хімічній промисловості. Застосовується в поліграфічній промисловості для покриття різних поверхонь та матеріалів з декоративною та захисною метою.

Було проведено дослідження по визначенню хімічного складу та величини зернистості порошку бронзи марки ПР-БРАЖ 9.5-1 (рис. 2). В результаті досліджень встановлено наступний хімічний склад даного матеріалу: мідь – 89,5%; алюміній – 9,5%; залізо – 1%. Зернистість мілкодисперсного порошку складає 45 мкм.

Порошок нержавіючої сталі ПР-12Х18Н10Т (рис. 3) [26]. Це порошкоподібна речовина, виготовлена із заліза з малою кількістю домішок. Порошок з нержавіючої сталі використовується для виготовлення виробів методом порошкової металургії, зварювальних матеріалів, покриття зварювальних електродів та їх виробництва, хімічної та поліграфічної промисловості.

Рис. 1. Порошкоподібна мідь ПМС-1

Рис. 2. Порошок бронзи марки ПР-БрАЖ 9.5-1

Було проведено дослідження по визначенню хімічного складу та величини зернистості порошку нержавіючої сталі ПР-12Х18Н10Т. В результаті досліджень встановлено наступний хімічний склад даного матеріалу: хром – 19%; нікель – 11%; залізо – 66%, кремній – 0,8%, марганець – 1,5%. Залишок складають сірка, фосфор, титан. Зернистість мілкодисперсного порошку складає 50 мкм.

Порошок має однорідний хімічний склад, коефіцієнт форми знаходиться в межах 1,5-2,0. Форма частинок переважно сферична, а розмір частинок знаходиться в межах 43-47 мкм.

Для проведення експериментальних досліджень було вибрано, в якості матриці композиційної суміші полімерні матеріали, що використовуються для виготовлення нитки для 3D друку: PLA-пластик, ABS-пластик і нейлон PA6 [27, 28].

PLA (полілактид) – найпопулярніший матеріал для 3D принтера за рахунок своєї екологічності, безпеки, відсутності неприємного запаху і високих механічних характеристик [29]. Нитка для 3D принтера з полілактиду дозволяє створювати габаритні моделі з високою стабільністю розмірів, високою геометричною складністю і високою роздільною здатністю друку. У цього матеріалі низька усадка, висока адгезія до платформи, а також між шарами – це дозволяє друк без деламінації і деформації готового виробу. PLA володіє високою жорсткістю і високою міцністю на розрив, проте, він крихкий, із низькою температурою експлуатації, що не дозволяє його використовувати для більшості технічних виробів.

Технічні характеристики вибраного пластику PLA наступні: лінійна маса - 325-335 м/кг; густина – 1,24 г/см^3; міцність на розтяг – 51 МПа; відносне видовження при розриві – 30%; модуль пружності при розтягу – 2300 МПа; міцність при згині – 80 МПа; ударна в'язкість без надрізу по Шарпі (23°С) – 102 кДж/м^2 (рис. 4).

Рис. 3. Порошок нержавіючої сталі ПР-12Х18Н10Т

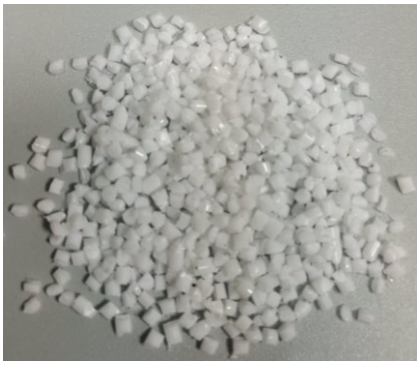

Рис. 4. PLA - пластик

ABS (акрилонітрил бутадієн стирол) – один з найпоширеніших пластиків для 3D друку [30]. Свою популярність він набув завдяки своїм унікальним властивостям, таким як простота механічної та хімічної обробки надрукованих виробів, широкому діапазону температур експлуатації, стійкістю до впливу розчинів лугів і кислот. Це механічно міцний та ударостійкий матеріал. Він легко піддається фарбуванню і склеюванню.

Вироби створені з ABS пластику мають приємну рівномірну матову поверхню, яку можна зробити глянцевою при обробці в етилацетаті або ацетоні. Даний матеріал, в основному, використовується для 3D друку прототипів, корпусів, елементів декору, іграшок та інших виробів невідповідального призначення.

Технічні характеристики вибраного ABS пластику наступні: лінійна маса 380-400 м/кг; стійкість до згину – 10 разів; густина – 1,05 г/см^3; температура експлуатації – 20–80 °С; міцність на розтяг – 40 МПа; відносне видовження при розриві – 30 %; модуль пружності при розтягу – 2600 МПа; модуль пружності при згині – 2500 МПа; міцність при згині – 55–70 МПа; ударна в'язкість без надрізу по Шарпі (23°С), 196 кДж/м^2 (рис. 5).

Nylon (PA6) відноситься до конструкційних (інженерних) полімерних матеріалів [31]. Nylon – жорсткий пластик, піддається кристалізації, володіє високою міцністю на розрив і стійкістю до зношування. Він відрізняється високою температурою розм'якшення та еластичністю при низьких температурах, витримує стерилізацію паром, розігрітим до 140 °С. Ця властивість дозволяє використовувати його в умовах з температурними перепадами в широкому діапазоні.

Nylon стійкий до впливу різних хімічно активних речовин, таких як слабкі кислоти, кетони, луги, вуглеводні, масла, спирти та ефіри. Деталі, виготовлені з Nylon стійкі до ударних і кінетичних навантажень. Він може слугувати хорошим теплоізолятором.

Технічні характеристики вибраного пластику Nylon PA6 наступні: лінійна маса – 330-350 м/кг; густина – 1,2 г/см3; температура експлуатації – від -30 до +120 °С; міцність на розтяг – 78 МПа; відносне видовження при розриві – 75, %; модуль пружності при розтягу – 2700 МПа; модуль пружності при згині – 2600 МПа; міцність при згині – 70 МПа (рис. 6).

Отримання якісних сумішей для виготовлення композиційних матеріалів є однією з актуальних задач. Сьогодні змішування компонентів композиції перетворилося в особливу галузь технологічних знань, які ґрунтуються на механічних процесах, мета яких – забезпечити максимально високу ступінь суміщення окремих компонентів в суміші.

При створені композиційних сумішей використовується різноманітне обладнання для примусового змішування матеріалів.

Рис. 5. ABS пластик

Рис. 6. Nylon PA6 пластик

З цією метою використовуються різні змішувачі безперервної та періодичної дії. Змішувачі періодичної дії в залежності від типу робочого органу ділять на: змішуючі барабани (з корпусом, що обертається); черв'ячно-лопатеві; плунжерні; стрічкові; змішуючі бігуни; змішувачі відцентрової дії; з псевдозрідженням сипучого матеріалу; з ротором, що швидко обертається і пневмозмішувачі.

Змішувачі безперервної дії ділять на: барабанні; черв'ячно-лопатеві; гравітаційні; відцентрової дії; прямоточні; каскадні; циркуляційні та віброзмішувачі.

Високоефективне змішування сухих компонентів забезпечить високу реакційну здатність суміші під час використання в адитивних технологіях.

Для приготування композиційної суміші для 3D принтера використовувалося просте змішування порошків полімеру і наповнювача з послідуючим переводом полімеру у вязкотекучий стан в екструдері.

Приклад отриманої суміші PLA-CCu мідь, що включає в себе пластик PLA (35%) і частки міді (65%) представлено на рис. 7.

Рис. 7. Суміш PLA-CCu

Для проведення експериментальних досліджень було розроблено екструдер, що друкує гранулами чи композиційними сумішами полімерних матеріалів. Використовуючи програмне забезпечення SolidWorks, було розроблено модель екструдера, що представлена на рис. 8 [32].

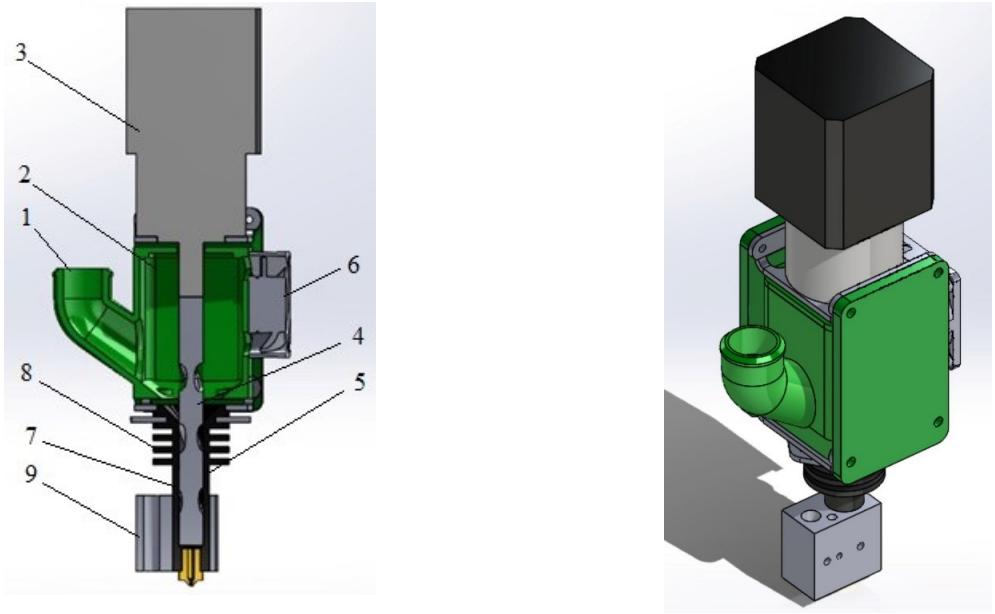

Рис. 8. Модель екструдера в програмному середовищі SolidWorks

Вихідна суміш композиційного матеріалу засипається у завантажувальних бункер, що знаходиться ззовні. В подальшому суміш подається через патрубок 1, що розміщений на стінці проміжної камери 2. Від мотор-редуктора 3 приводиться в дію шнек 4, що обертається. Його основна функція – транспортування суміші з проміжної камери 2 в нагрівальну камеру 5. Для подачі потоку холодного повітря в проміжну камеру з метою підтримання сталої температури, нижчої ніж в нагрівальній камері, використовується вентилятор 6. Камера для нагрівання суміші 5 складається з алюмінієвого корпусу, на якому ззовні розміщено радіатор 8. Він використовується для розсіювання тепла, яке поступає від нагрівального елементу в допоміжну камеру.

Тепло від нагрівача 9, що розміщений в нижній частині екструдера передається догори по алюмінієвому циліндру та шнеку, нагріває їх до заданої температури та розплавлює з'єднувальний полімер (матрицю). Шнек екструдера при обертанні збільшує тиск на розплавлену суміш, проштовхуючи її через отвір у соплові.

Розроблений екструдер було встановлено на 3D принтер Anycubic Mega S. Загальний вигляд експериментальної установки наведено на рис. 9.

В подальшому, буде здійснено виконання етапів 3-7 запропонованої технології.

Будуть проведені експериментальні дослідження з метою підтвердження працездатності пристрою для 3D-друку експериментальних зразків та готових виробів сумішшю композиційних матеріалів, а саме: пластик PLA+мідь; PLA+бронза; PLA+нержавіюча сталь (нікель); пластик ABS+мідь; ABS+бронза; ABS+нержавіюча сталь (нікель); пластик Nylon PA6+мідь; Nylon PA6+бронза; Nylon PA6+нержавіюча сталь (нікель).

Рис. 9. Загальний вигляд 3D принтера Anycubic Mega S із встановленим екструдером для друку сумішшю композиційного матеріалу

З метою збільшення кількості композиційних сумішей для 3D друку та подальших досліджень будуть використані наповнювачі у вигляді скляного та вуглецевого волокон та створені наступні суміші: пластик PLA+графіт; пластик PLA+скловолокно; пластик PLA+карбонове волокно; пластик ABS+графіт; пластик ABS+скловолокно; пластик ABS+карбонове волокно; пластик Nylon PA6+графіт; пластик Nylon PA6+скловолокно; пластик Nylon PA6+карбонове волокно.

Також здійснено визначення мікроструктури нових полімеронаповнених сумішей для 3D друку та готових виробів на їх основі за допомогою оптичної та скануючої електронної мікроскопії з отриманням наступних даних: однорідність, пористість, зернистість, розподіл структурних компонентів, наявність неметалевих часток, тощо); досліджено екструдер 3D принтера при роботі з сумішами матеріалів, що мають високу абразивність.

Висновки

Виконані дослідження показують наступне:

- використання композиційних матеріалів замість традиційних матеріалів дозволяє суттєво зменшити вагу виробу, при цьому не змінюючи характеристики міцності даного матеріалу;
- перспективними для застосування, в якості конструкційних матеріалів, є полімерні композиційні матеріали на основі металевих порошків, високоміцних органічних (арамідних) і вуглецевих волокнистих наповнювачів з полімерною матрицею, які дають змогу покращити експлуатаційні властивості (міцність, жорсткість, теплостійкість) готових виробів, виготовлених методом 3D-друку та надають їм різних специфічних властивостей і ведуть до зниження вартості їх виготовлення;
- надруковані на розробленому 3D-принтері деталі та вироби із композиційних сумішей потребують експериментальних досліджень по визначенню їх фізико-механічних властивостей.

Література

1. Юскаєв В.Б. Композиційні матеріали : навчальний посібник. Суми : Видавництво СумДУ, 2006. 199 с.
2. Джурка Г.Ф. Полімерні композиційні матеріали. Полтава, 2008. 58 с.
3. Копань В. Композиційні матеріали. К. : Вид-во «Пульсари», 2004. 200 с.
4. Гончаренко В.В., Коваленко І.В. Технологія композиційних матеріалів : навчальний посібник. К. : 2007. 131 с.
5. Суберляк О.В., Баштаник П.В. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів. Львів : Растр, 2007. 375 с.
6. Курта С.А. Наповнювачі – синтез, властивості та використання : навчальний посібник. Івано-Франківськ : Вид-во Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2012. 302 с.
7. Волокнисті композиційні матеріали: властивості та застосування. URL: http://vidpoviday.com/voloknisti-kompozicijni-materiali-vlastivosti-ta-zastosuvannya (дата звернення 06.04.2023).
8. Лютий П.В. Основні методи виготовлення композиційних матеріалів на основі деревинних відходів і термопластичних полімерів. Науковий вісник НЛТУ України, 2009. Вип. 19.2.
9. Нестеренко Т.М., Скачков В.О., Воденнікова О.С. Теорія і технологія порошкової металургії : навчально-методичний посібник. Запоріжжя : ЗДІА, 2016. 192 с.
10. Савчук П.П., Кашицький В.П., Мельничук М.Д., Садова О.Л. Композитні та порошкові матеріали : навчальний посібник. Луцьк : ФОП Теліцин О.В., 2017. 368 с.
11. Закономірності адитивного формування 3D виробів із полілактиду та композитів на його основі. URL: http://surl.li/givgk (дата звернення 06.04.2023).
12. Collins R. 3D printing composites 2020-2030: technology and market analysis current and future technologies, and market forecasts, 2020. URL: https://www.idtechex.com/en/research-report/ (дата звернення 06.04.2023).
13. PLA Filaments. URL: https://colorfabb.com/filaments/materials/pla-filaments (дата звернення 06.04.2023).
14. Metal Filled. URL: https: https://www.proto-pasta.com/collections/metal-filled (дата звернення 06.04.2023).
15. 3D Filaments. URL: https://treedfilaments.com/3d-printing-filaments/ (дата звернення 06.04.2023) (дата звернення 06.04.2023).
16. Filaments. URL: https://formfutura.com/c/filaments/page/5 (дата звернення 06.04.2023).
17. MetalFil – Ancient Bronze. URL: https://formfutura.com/product/metalfil-ancient-bronze/ (дата звернення 06.04.2023).
18. MetalFil – Classic Copper. URL: https://formfutura.com/product/metalfil-classic-copper/ (дата звернення 06.04.2023).
19. PA 640 GSL. URL: https://store.eos.info/products/pa-640-gsl (дата звернення 06.04.2023).
20. PA12 Smooth URL: https://sinterit.com/materials/pa12-smooth/ (дата звернення 06.04.2023).
21. Carbon X PETG+CF URL: https://www.3dxtech.com/product/carbonx-petg-cf/ (дата звернення 06.04.2023).
22. Onyx. URL: https://markforged.com/materials/plastics/onyx (дата звернення 06.04.2023).
23. Адитивне виробництво: технологія, матеріали та переваги 3D-друку. URL: https://3dprint.infomir.eu/uk/aditivne-virobnicztvo (дата звернення 06.04.2023).
24. Мідь порошок, марка ПМС-1. URL: https://ukrsplav.in.ua/uk/product/med-poroshok-marka-pms-1/ (дата звернення 06.04.2023).
25. Бронзові порошки. URL: https://prom.ua/ua/p1010249206-bronzovye-poroshki.html (дата звернення 06.04.2023).
26. Порошки металів. URL: https://prom.ua/ua/c3207584-metall-kamen.html?product_group=70708945 (дата звернення 06.04.2023).
27. Стандартні матеріали. URL: https://monofilament.com.ua/ua/products/standartnye-materialy/ (дата звернення 06.04.2023).
28. Інженерні пластики. URL: https://monofilament.com.ua/ua/products/ (дата звернення 06.04.2023).
29. PLA. URL: https://monofilament.com.ua/ua/products/standartnye-materialy/pla/pla-chernyj (дата звернення 06.04.2023).
30. ABS. URL: https://monofilament.com.ua/ua/products/standartnye-materialy/abs/abs-chernyj (дата звернення 06.04.2023).
31. Nylon. URL: https://monofilament.com.ua/ua/products/inzhinernye-plastiki/nylon/nylon-6-tsvet-chernyj (дата звернення 06.04.2023).
32. Пустюльга С.І., Самостян В.Р., Клак Ю.В. Інженерна графіка в SolidWorks : навчальний посібник. Луцьк: Вежа, 2018. 172 с.

References

1. Yuskaiev V.B. Kompozytsiini materialy : navchalnyi posibnyk. Sumy : Vydavnytstvo SumDU, 2006. 199 s.
2. Dzhurka H.F. Polimerni kompozytsiini materialy. Poltava, 2008. 58 s.
3. Kopan V. Kompozytsiini materialy. K. : Vyd-vo «Pulsary», 2004. 200 s.
4. Honcharenko V.V., Kovalenko I.V. Tekhnolohiia kompozytsiinykh materialiv : navchalnyi posibnyk. K. : 2007. 131 s.

5. Suberliak O.V., Bashtanyk P.V. Tekhnolohiia pererobky polimernykh ta kompozytsiinykh materialiv. Lviv : Rastr, 2007. 375 s.
6. Kurta S.A. Napovniuvachi – syntez, vlastyvosti ta vykorystannia : navchalnyi posibnyk. Ivano-Frankivsk : Vyd-vo Prykarpatskoho natsionalnoho universytetu imeni Vasylia Stefanyka, 2012. 302 s.
7. Voloknysti kompozytsiini materialy: vlastyvosti ta zastosuvannia. URL: http://vidpoviday.com/voloknisti-kompozicijni-materiali-vlastivosti-ta-zastosuvannya (data zvernennia 06.04.2023).
8. Liutyi P.V. Osnovni metody vyhotovlennia kompozytsiinykh materialiv na osnovi derevynnykh vidkhodiv i termoplastychnykh polimeriv. Naukovyi visnyk NLTU Ukrainy, 2009. Vyp. 19.2.
9. Nesterenko T.M., Skachkov V.O., Vodennikova O.S. Teoriia i tekhnolohiia poroshkovoi metalurhii : navchalno-metodychnyi posibnyk. Zaporizhzhia : ZDIA, 2016. 192 s.
10. Savchuk P.P., Kashytskyi V.P., Melnychuk M.D., Sadova O.L. Kompozytni ta poroshkovi materialy : navchalnyi posibnyk. Lutsk : FOP Telitsyn O.V., 2017. 368 s.
11. Zakonomirnosti adytyvnoho formuvannia 3D vyrobiv iz polilaktydu ta kompozytiv na yoho osnovi. URL: http://surl.li/givgk (data zvernennia 06.04.2023).
12. Collins R. 3D printing composites 2020-2030: technology and market analysis current and future technologies, and market forecasts, 2020. URL: https://www.idtechex.com/en/research-report/ (data zvernennia 06.04.2023).
13. PLA Filaments. URL: https://colorfabb.com/filaments/materials/pla-filaments (data zvernennia 06.04.2023).
14. Metal Filled. URL: https: https://www.proto-pasta.com/collections/metal-filled (data zvernennia 06.04.2023).
15. 3D Filaments. URL: https://treedfilaments.com/3d-printing-filaments/ (data zvernennia 06.04.2023) (data zvernennia 06.04.2023).
16. Filaments. URL: https://formfutura.com/c/filaments/page/5 (data zvernennia 06.04.2023).
17. MetalFil – Ancient Bronze. URL: https://formfutura.com/product/metalfil-ancient-bronze/ (data zvernennia 06.04.2023).
18. MetalFil – Classic Copper. URL: https://formfutura.com/product/metalfil-classic-copper/ (data zvernennia 06.04.2023).
19. PA 640 GSL. URL: https://store.eos.info/products/pa-640-gsl (data zvernennia 06.04.2023).
20. PA12 Smooth URL: https://sinterit.com/materials/pa12-smooth/ (data zvernennia 06.04.2023).
21. Carbon X PETG+CF URL: https://www.3dxtech.com/product/carbonx-petg-cf/ (data zvernennia 06.04.2023).
22. Onyx. URL: https://markforged.com/materials/plastics/onyx (data zvernennia 06.04.2023).
23. Adytyvne vyrobnytstvo: tekhnolohiia, materialy ta perevahy 3D-druku. URL: https://3dprint.infomir.eu/uk/aditivne-virobnicztvo (data zvernennia 06.04.2023).
24. Mid poroshok, marka PMS-1. URL: https://ukrsplav.in.ua/uk/product/med-poroshok-marka-pms-1/ (data zvernennia 06.04.2023).
25. Bronzovi poroshky. URL: https://prom.ua/ua/p1010249206-bronzovye-poroshki.html (data zvernennia 06.04.2023).
26. Poroshky metaliv. URL: https://prom.ua/ua/c3207584-metall-kamen.html?product_group=70708945 (data zvernennia 06.04.2023).
27. Standartni materialy. URL: https://monofilament.com.ua/ua/products/standartnye-materialy/ (data zvernennia 06.04.2023).
28. Inzhenerni plastyky. URL: https://monofilament.com.ua/ua/products/ (data zvernennia 06.04.2023).
29. PLA. URL: https://monofilament.com.ua/ua/products/standartnye-materialy/pla/pla-chernyj (data zvernennia 06.04.2023).
30. ABS. URL: https://monofilament.com.ua/ua/products/standartnye-materialy/abs/abs-chernyj (data zvernennia 06.04.2023).
31. Nylon. URL: https://monofilament.com.ua/ua/products/inzhinernye-plastiki/nylon/nylon-6-tsvet-chernyj (data zvernennia 06.04.2023).
32. Pustiulha S.I., Samostian V.R., Klak Yu.V. Inzhenerna hrafika v SolidWorks : navchalnyi posibnyk. Lutsk: Vezha, 2018. 172 s.