



Struktura i własności spieków wytworzonych metodami przyrostowymi

Klaudia Miś ^a, Grzegorz Matula ^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny,
Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: grzegorz.matula@polsl.pl

Streszczenie: Dynamiczny rozwój technologii przyrostowych, w szczególności metody FFF (Fused Filament Fabrication), pozwala na wytwarzanie kompozytu polimerowo-proszkowego, a następnie w wyniku odpowiedniej obróbki cieplnej lub rozpuszczalnikowo-cieplnej, litego materiału metalowego, ceramicznego lub cermetu. W artykule przedstawiono wyniki badań struktury i własności wytworzonego tą technologią spieku metalowego. Próbkę po wydruku zawierają 50% proszku stali odpornej na korozję w stosunku do udziału objętościowego lepiszcza i należy je poddawać degradacji w atmosferze ochronnej. Metoda FFF pozwala na wytwarzanie elementów o skomplikowanych kształtach, jednak stosowanie wyżej wymienionego filamentu wymaga dokładnego kontrolowania wszystkich parametrów na każdym etapie wytwarzania wyrobu. Wykonane badania pozwoliły uzyskać wyniki, które udowadniają, że dobór odpowiednich, ściśle określonych parametrów wytwarzania, ma bardzo duży wpływ na mikrostrukturę oraz własności gotowego wyrobu.

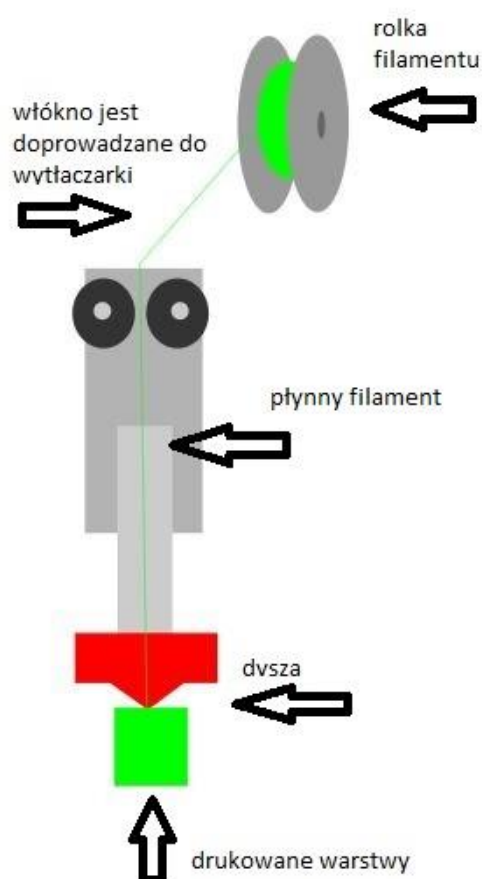
Abstract:

The dynamic development of incremental technologies, in particular the FFF method (Fused Filament Fabrication), allows for the production of a polymer-powder composite, followed by a suitable heat or solvent-heat treatment of a solid metal, ceramic or cermet material. The article presents the results of research on the structure and properties of sintered metal produced by this technology. Printed samples containing 50% of corrosion resistant steel powder in relation to the binder volume fraction and should be degraded in a protective atmosphere. The FFF method allows the production of elements with complex shapes, however, the use of the above-mentioned filament requires careful monitoring of all parameters at each stage of the production of the product. The performed research allowed to obtain results that prove that the selection of appropriate, well-defined production parameters has a very large impact on the microstructure and properties of the finished product.

Słowa kluczowe: przyrostowe metody wytwarzania, degradacja lepiszcza, spiekanie.

1. WSTĘP

Nowoczesne technologie przyrostowe wytwarzania materiałów są najbardziej dynamicznie rozwijające się. Najpopularniejszą jest metoda FFF - Fused Filament Fabrication, która polega na wytłaczaniu termoplastów z dyszy o małej średnicy i konstytuowaniu wytwarzanego elementu warstwa po warstwie (rys.1). Alternatywną nazwą jest FDM (Fused Deposition Modeling), która jest nazwą własną należącą do firmy Stratasys. Metoda łączy w sobie system CAD (Computer Aided Design), materiałoznawstwo, komputerową kontrolę numeryczną (CNC) i proces wytłaczania w celu wytwarzania próbek o skomplikowanej geometrii. Głównymi powodami jej rosnącej popularności i wykorzystania były niezawodność, bezpieczny i prosty proces wytwarzania, niski koszt i dostępność materiałów termoplastycznych. Proces wytwarzania polega na osadzaniu polimeru termoplastycznego wytworzonego wcześniej w postaci filamentu. Włókno termoplastyczne jest wsuwane do gorącej dyszy przez dwa przeciwbieżne koła i ogrzewane do uzyskania stanu uplastycznionego. Następnie jest wytłaczane przez poruszającą się dyszę i osadzone na ogrzewanej płytce za pomocą systemu CNC. Osadzony materiał szybko stygnie i przechodzi w stan stały, ponieważ powietrze w komorze drukującej i powierzchnia nadruku są



Rysunek 1. Wytwarzanie ze stopionego filamentu.

Figure 1. Fused filament fabrication process.

utrzymywane w temperaturach poniżej temperatury topnienia polimeru, ale wyższe niż temperatura pokojowa w celu zmniejszenia naprężeń szczątkowych. Oprócz tworzyw termoplastycznych FFF można stosować do produkcji części metalowych o złożonym kształcie, w procesie zwanym Shaping, Debinding and Sintering (SDS) lub osadzaniem metali (FDMet) [9,10]. Dodatkowym atutem techniki FFF jest możliwość stosowania szerokiego zakresu materiałów używanych jako filament, zaczynając od powszechnie stosowanych materiałów na bazie PLA i ABS, poprzez poliolefiny charakteryzujące się większą udarnością, lepszą stabilnością temperaturową, dobrą modyfikowalnością, których wadą jest wysoki współczynnik skurczu, do kompozytów z tworzywa sztucznego i drewna (WPC), nad którymi intensywnie prowadzone są badania w celu wytwarzania powtarzalnych włókien o stałych rozmiarach i kształcie [10]. Poza samym materiałem, istotne są również metody wytwarzania przedmiotów. Technologie przyrostowe są aktualnie jednymi z najbardziej rozwijających się dziedzin techniki, wyprzedzając metody ubytkowe oparte na obróbce skrawaniem.

Kolejną zaletą jest relatywnie niska cena zarówno sprzętu, jak i procesu technologicznego, ponadto możliwość wykonywania obiektów o bardzo skomplikowanej geometrii, co często jest niemożliwe przy użyciu tradycyjnych metod ubytkowych. Początkowo głównie w metodzie FFF używanymi materiałami były ABS i PLA, dzisiaj coraz częściej praktykuje się używanie materiałów zawierających proszki metali i ceramiki, co znacznie rozszerza zakres zastosowań przedmiotów drukowanych metodą FFF. Zaletami procesu są dobre własności drukowanych elementów, takie jak wysoka udarność, szybkość procesu, niewielki ubytek materiału oraz wysoka dokładność wymiarowa. Największym problemem jest stworzenie filamentu o okrągłym kształcie, co ułatwiłoby kalibrację urządzeń drukujących. Kolejnym etapem po procesie drukowania jest degradacja lepiszcza, która odbywa się na drodze degradacji rozpuszczalnikowej oraz cieplnej, a następnie spiekanie w piecu wysokotemperaturowym. Metoda ta jest podobna do wytwarzania materiałów przez formowanie wtryskowe proszku. Zarówno w metodzie przyrostowej jak i formowaniu wtryskowym proszku proces degradacji lepiszcza i spiekania jest bardzo istotny.

Celem pracy jest dobór warunków degradacji wytworzonych belek metodą przyrostowa, a następnie spiekanie ich tak by otrzymać elementy ze stali odpornej na korozję o wysokich własnościach użytkowych.

2. MATERIAŁ DO BADAŃ

Badania przeprowadzono na próbkach wytworzonych metodą Fused Filament Fabrication zawierających 50% proszku stali 316L (1.4404), w stosunku do udziału objętościowego lepiszcza. Stal 316L posiada strukturę austenitu stabilnego w szerokim zakresie temperatur, jest odporna na korozję, jej skład chemiczny przedstawiono w tablicy 1 [8].

Tablica 1 . Skład chemiczny stali 316L.

Table 1. Chemical composition of 316L steel.

| Stężenie pierwiastków w stali 316L, % | | | | |
|---------------------------------------|------|------|----|-----|
| C | Cr | Ni | Mn | Mo |
| ≤0,03 | 17,5 | 11,5 | ≤2 | 2,3 |

Kolejnym składnikiem filamentu jest polipropylen (PP), którego najważniejsze własności przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2 . Najważniejsze właściwości PP [11].

Table 2. The most important properties of PP.

| Zakres temperatury pracy | Odporność chemiczna | Rozszerzalność cieplna | Wytrzymałość na rozciąganie | Spawalność |
|--------------------------|--|------------------------|-----------------------------|------------|
| -20°C- 100°C | Bardzo dobra (oprócz kwasu Chlorosulfonowego, stężonego kwasu azotowego, chlorowców) | Wysoka | Wysoka | Dobra |

Ostatni składnik filamentu to poliolefin, zastosowanie jednocześnie dwóch polimerów jest konieczne, aby nadać wymagane właściwości mechaniczne filamentom i lepkości stopionego materiału. Najważniejsze własności poliolefinu zostały przedstawione w tablicy 3.

Tablica 3 . Najważniejsze właściwości poliolefinu [11].

Table 3. The most important properties of Polyolefin.

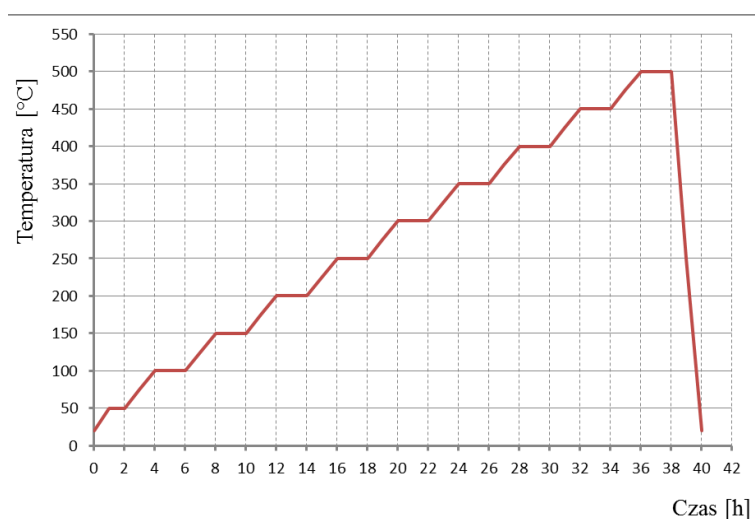
| Zakres temperatur pracy | Odporność chemiczna | Rozszerzalność termiczna | Wytrzymałość na rozciągania | Spawalność |
|-------------------------|--|--------------------------|-----------------------------|------------|
| -20°C-100°C | Bardzo dobra (oprócz kwasu Chlorosulfonowego, stężonego kwasu azotowego, chlorowców) | Wysoka | Wysoka | Dobra |

3. METODYKA BADAŃ

Filamenty oraz próbki z nich wykonane zostały dostarczone przez Uniwersytet w Leoben, Austria. W przypadku badanych próbek kształtowanie odbywało się za pomocą FFF, ale można zastosować inne techniki wytwarzania, na przykład stereo litografię lub formowanie wtryskowe. Po ukształtowaniu lepiszcze należy usunąć przez degradację rozpuszczalnikową lub rozkład termiczny. Na koniec, podczas etapu spiekania proszek jest łączony ze sobą w celu uzyskania stałej części. Aby móc spiekać ukształtowaną część, zawartość proszków w surowcu powinna być równa lub większa niż 50% obj. [9] Rysunek 1 pokazuje schemat procesu FFF.

DEGRADACJA LEPI SZCZA I SPIEKANIE

Ustalenie warunków degradacji lepiszcza wiązało się z przeprowadzeniem kilku prób, podczas których ustalone zostały odpowiednie warunki procesu. Wcześniejsze badania wskazały, że nawet 40-to godzinna degradacja termiczna powoduje, że próbki posiadają pęcherze gazowe, powstałe w wyniku degradacji lepiszcza i powstania produktów gazowych, co w efekcie spowodowało wybranie degradacji, która przebiegała w dwóch etapach. Etap pierwszy polegał na przeprowadzeniu degradacji rozpuszczalnikowej, dzięki której usunięty został pierwszy składnik lepiszcza, a w całej objętości próbki otwarły się pory. Kolejnym krokiem było przeprowadzenie degradacji termicznej, której cykl przedstawiony jest na rysunku 2. Ustalenie parametrów degradacji wiązało się z dobraniem temperatury, która nie spowoduje kompletnej degradacji lepiszcza, wtedy próbka pękała lub obsypywał się proszek, co uniemożliwiało przeniesienie próbek do kolejnych urządzeń grzewczych, gdzie miał zająć proces spiekania, a piec rurowy, w którym odbywała się degradacja, nie jest piecem wysokotemperaturowym, więc przeniesienie było konieczne.



Rysunek 2. Dobrany cykl degradacji termicznej
 Figure 2.. Selected cycle of thermal degradation..

METODA HYDROSTATYCZNA POMIARU GĘSTOŚCI

Jedną z metod pomiaru gęstości jest metoda hydrostatyczna opierająca się na prawie Archimedesusa. Aby wyznaczyć objętość materiału porównuje się jego masę w powietrzu z masą tego materiału zanurzonego w cieczy o znanej gęstości (najczęściej jest to woda destylowana). Objętością badanego materiału określa się różnicę mas podzieloną przez gęstość cieczy [5]. Ważnym aspektem badania jest określenie czy objętość porów ma zostać uwzględniona w badaniach, czy powinna być wyeliminowana z końcowego wyniku. Jeżeli objętość porów powinna być włączona do badania, w celu wyznaczenia objętości pozornej, materiał pokrywa się powierzchniowo lakierem, co uniemożliwia penetrację porów przez ciecz. Ważnym aspektem badania jest możliwość infiltracji porów otwartych przez substancję pokrywającą, co może zakłócić wyniki pomiaru. Ten sam zabieg stosuje się w sytuacji, gdy może dojść do reakcji chemicznej pomiędzy cieczą, w której przeprowadzane jest badanie, a materiałem. W takim wypadku gęstość pozorna jest wyznaczana z zależności [6,7]:

$$p_o = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot p_1 \quad (1)$$

gdzie:

p_o – gęstość pozorna próbki;

m_1 – masa suchej próbki;

m_2 – pozorna masa próbki ważonej w cieczy;

p_1 – gęstość cieczy stosowanej w badaniu.

Jeśli jednak objętość porów zewnętrznych należy wykluczyć z wyniku, czyli w przypadku wyznaczania gęstości szkieletowej, ciecz wypiera obecne w porach powietrze, aby penetrować całą ich powierzchnię, aby to umożliwić próbkę należy wcześniej odpowiednio przygotować. Istotne jest aby próbka wcześniej została zważona [6]. Otrzymane wartości mogą posłużyć do obliczenia zarówno gęstości pozornej (równanie 2), ale również gęstości szkieletowej (równanie 3) oraz porowatości otwartej (równanie 4) [1]:

$$p_o = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot p_1 \quad (2)$$

$$p_o = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot p_1 \quad (3)$$

$$\pi_b = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100 \quad (4)$$

gdzie:

p_0 – gęstość szkieletowa próbki;

π_b – procent porowatości w otwartej próbce;

m_2 – masa pozorna próbki nasyconej cieczą i ważonej w cieczy;

m_3 – masa próbki nasyconej cieczą ważonej w powietrzu.

Do analizy badanych próbek wystarczające będą badania gęstości szkieletowej, przeprowadzone na wadze laboratoryjnej wraz z oprzyrządzeniem do badania gęstości metodą hydrostatyczną, która jest przedstawiona na rysunku 2:

$$m_1 - 9,2754g$$

$$m_2 - 7,8845g$$

$$p_1 - 1 \frac{g}{cm^3}$$

$$p_o = \frac{9,2754g}{9,2754g - 7,8845g} \cdot 1 \frac{g}{cm^3}$$

$$p_o = 6,6686 \frac{g}{cm^3}$$

PRÓBA TRÓJPUNKTOWEGO ZGINANIA

Statyczna próba zginania, tak jak próba rozciągania, ściskania i skręcania, jest jedną z podstawowych metod wyznaczania właściwości wytrzymałościowych materiałów inżynierskich. W normie PN-EN ISO 7438 ujęto warunki przeprowadzania próby zginania.

Próbę trójpunktowego zginania przeprowadzono na maszynie Zwick/Roell Z020. Wymiary próbki przedstawionej na rysunku 3 to:

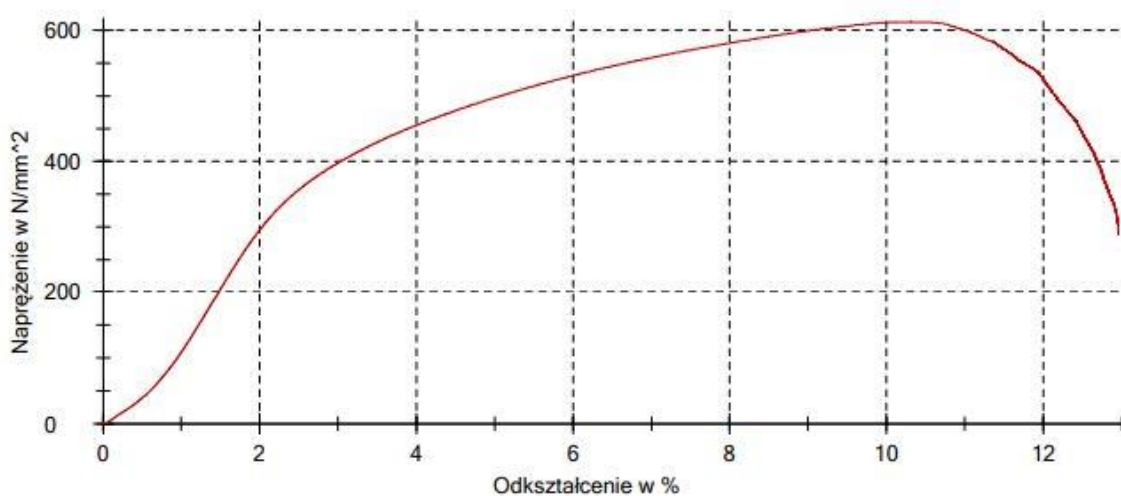
- grubość 4,54 mm;
- szerokość 10,08 mm;
- długość 48,84mm;
- odległość między podporami 25mm.

Próbka została umieszczona między dwoma podporami, których odległość wynosiła 25mm. Następnie spiek został poddany trójpunktowemu zginaniu, poprzez działanie siły do momentu jej pęknięcia. Maksymalna użyta siła podczas badania to 3396N. Zainstalowanie w komputerze oprogramowania sterującego umożliwiło automatyczne wyznaczenie wytrzymałości na zginanie badanej próbki. Wyniki próby odczytano i przedstawiono na poniżej zamieszczonym rysunku 4 i tablicy4.



Rysunek 3. Próbką po wykonaniu próby trójpunktowego zginania.

Figure 3. The sample after the three-point bending test.



Rysunek 4. Wykres zależności odkształcenia od napężenia trójpunktowej próby zginania.

Figure 4. Diagram of dependence of strain on the stress of a three-point bending test.

Tablica 4. Wyniki badania trójpunktowej próby zginania.

Table 4. The results of the three-point bending test.

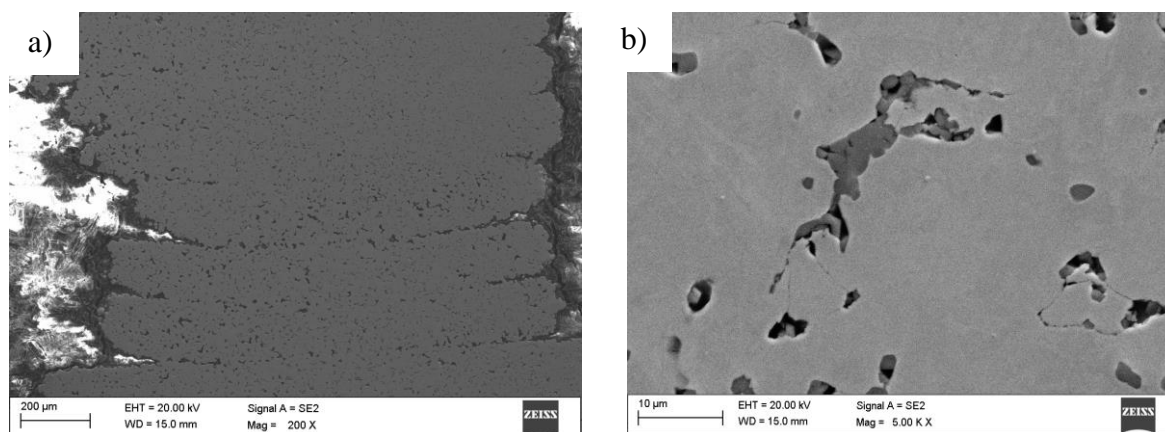
| Nr | E_f MPa | $\sigma_{0,2}$ MPa | σ_{fM} MPa | σ_{fB} MPa | ϵ_{fB} % | h mm | b mm | A_0 mm ² |
|----|--------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------|---------|--------------------------|
| 27 | 8080 | 563 | 613 | 290 | 13,0 | 4,54 | 10,08 | 45,76 |

Wyniki badań trójpunktowego zginania pozwalają stwierdzić, że próbka została dobrze spieczona, ponieważ nie wykazuje dużej kruchości. Badanie nie wykazało nagłego pęknięcia próbki, a wartość granicy wytrzymałości na zginanie jest porównywalna z danymi literaturowymi dla tej stali.

BADANIE STRUKTURY ZA POMOCĄ ELEKTRONOWEGO MIKROSKOPU SKANINGOWEGO SEM

Obserwacje mikrostruktury przeprowadzono na mikroskopie skaningowym elektronowym,

którego działanie polega na przyspieszeniu wiązki elektronów oraz skupieniu ich przy pomocy soczewek elektromagnetycznych w kolumnie, w której utrzymuje się próżnię. Opisywane elektrony wnikają w materiał na różną głębokość w zależności od ich energii, a następnie ulegają wielokrotnym rozproszeniom. Część elektronów wydostaje się z próbki, są to tzw. elektrony wstecznie rozproszone BSE, elektrony, które pozostały w próbce tracą swoją energię i zostają elektronami wtórnymi SE. Promieniowanie towarzyszące wszystkim oddziaływaniom zachodzącym na powierzchni próbki pozwala przy użyciu odpowiednich detektorów, wykorzystać je do sporządzenia obrazu na ekranie monitora [4]. Poniżej zamieszczono rysunki przedstawiające mikrostrukturę próbek po spiekaniu w temperaturze 1250°C w atmosferze ochronnej zawierającej mieszaninę gazów $N_2-5\%H_2$.



Rysunek 5. Struktura próbki po degradacji i spiekaniu, a) widoczne drukowane warstwy, b) widoczne tlenki umieszczone w porach zamkniętych

Figure 5. The structure of sample after debinding and sintering, a) visible printed layers, b) visible oxides placed in closed pores

Obserwacje mikroskopowe wykonane w skaningowym mikroskopie elektronowym umożliwiły poznanie struktury spieków. Ich nierówne krawędzie wynikają z technologii wytwarzania, a w szczególności są zależne od średnicy dyszy wytłaczającej filament, co przedstawiono na rysunku 5a. Struktura wewnętrzna spieku charakteryzuje się licznymi porami zamkniętymi w których znajdują się tlenki metali (rys. 5b). Tlenki te powstały najprawdopodobniej podczas degradacji cieplnej lepiszcza, podczas której stosowano azot techniczny, natomiast mogły również powstać podczas wytwarzania proszku, wytłaczania filamentu lub spiekania.

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Zastosowanie metody FFF do wytwarzania elementów stalowych jest niewątpliwie ciekawym rozwiązaniem, które umożliwia produkcję elementów o skomplikowanej geometrii. Ponadto technologia ta umożliwia w porównaniu do formowania wtryskowego proszku jest zdecydowanie tańsza z uwagi na koszt urządzeń. Wadą technologii FFF jest konieczność bardzo dokładnego kontrolowania wszystkich parametrów procesów. Proces wytwarzania składa się z kilku etapów zaczynając od wytworzenia mieszanki proszku i lepiszcza, nadania kształtu i postaci filamentu przez wytłaczanie, druku 3D techniką FFF,

rozpuszczalnikowej i termicznej degradacji lepiszcza oraz spiekania. Przeprowadzona analiza wyników badań zamieszczonych w pracy, nasuwa następujące wnioski:

- technologia druku 3D metodą FFF pozwala na wytwarzanie elementów techniką przyrostową z materiałów metalowych,
- w celu usunięcia jak największej ilości lepiszcza istotne jest dobranie odpowiednich warunków degradacji, aby proces przebiegł równomiernie w całej objętości próbki. W tym celu konieczne jest wykonanie zarówno degradacji rozpuszczalnikowej jak również termicznej. W przypadku zastosowania jedynie degradacji termicznej badane materiały charakteryzują się licznymi wadami w postaci pęknięć i pęcherzy gazowych,
- mimo licznych porów widocznych podczas obserwacji w mikroskopie skaningowym wytrzymałość na zginanie badanego materiału jest relatywnie wysoka i przekracza 600MPa,
- w zamkniętych porach badanego spieku najczęściej występują tlenki metali które mogły powstać na etapie przygotowania proszku, wytwarzania filamentu, degradacji lub spiekania.

5. LITERATURA

1. PN-EN 632-2:2001, Techniczna ceramika zaawansowana. Ceramika monolityczna. Właściwości ogóle i strukturalne. Część 2: Oznaczanie gęstości i porowatości.
2. Szydłowski H., Pracowania fizyczna. Państwowe wydawnictwo naukowe, Warszawa 1973.
3. 14. PN-EN ISO 1183-3:1999, Tworzywa sztuczne, Metody oznaczania gęstości tworzyw sztucznych nieporowatych – Część 3: Metoda piknometru gazowego.
4. Słowik G., Podstawy Mikroskopii Elektronowej i Jej Wybrane Zastosowania w Charakterystyce Katalizatorów Nośnikowych, Uniwersytet Rzeszowski, 2012.
5. Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M., Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density, Springer, 2004.
6. Bowman H.A, Schoonover R.M, Procedure for High Precision Density Determinations by Hydrostatic Weighing, Journal of Research of National Bureau of Standards – C. Engineering and Instrumentation 3/71 (1967) 179-198.
7. Webb P.A., Volume and Density Determinations for Particle Technologists, Micromeritics Instrument Corporation 2/16 (2001) 1-16.
8. PN-EN 10088-1:2014-12, Stale odporne na korozję, Część 1: Wykaz stali odpornych na korozję.
9. J. Gonzalez-Gutierrez, I. Duretek, C. Holzer, F. Arbeiter, C. Kukla, Filler content and properties of highly filled filaments for fused filament fabrication of magnets.
10. M. Spörk, J. Gonzalez-Gutierrez, C. Kukla and S. Schuschnigg, C. Holzer, Special Materials and Technologies for Fused Filament Fabrication.