

**LABORATORIA  
APARATURA  
BADANIA**

ISSN-1427-5619

**LAB**

**4 / 2020**

**KWARTALNIK**



**Oznaczanie współczynnika  
szybkości płynięcia (MFI)**

**Zawartość ołowiu w owocach**





# Druk 3D w zastosowaniu do materiałów ceramicznych

Marek Kremzer

Materiały ceramiczne charakteryzują się szeregiem korzystnych własności, którymi przewyższają pozostałe grupy materiałów inżynierskich. Do własności tych zaliczyć należy przede wszystkim: dużą twardość, wytrzymałość na ściskanie, stabilność chemiczną i odporność na działanie wysokiej temperatury. Jednak te wyjątkowe cechy ceramiki w znacznym stopniu utrudniają jej kształtowanie i obróbkę części z niej wytworzonych. W tym przypadku niemożliwe jest stosowanie prostych technologii kształtowania zarezerwowanych dla polimerów lub metali, takich jak odlewanie, formowanie wtryskowe, przeróbka plastyczna. Ponadto złożoność kształtu elementu może całkowicie dyskwalifikować zastosowanie do jego wytworzenia materiałów ceramicznych. Konwencjonalne metody formowania ceramiki wymagają także zastosowania skomplikowanych form, których wysoki koszt wytwarzania sprawia że są nieopłacalne do wykorzystania w produkcji małoseryjnej bądź jednostkowej. Ograniczenia te – w połączeniu z potrzebą wytwarzania prototypowych komponentów przed produkcją na pełną skalę – doprowadziły na przestrzeni ostatnich lat do zastosowania i rozwoju wytwarzania przyrostowego

(AM, ang. Additive Manufacturing) materiałów ceramicznych.

Wytwarzanie przyrostowe jako przeciwieństwo technologii ubytkowych takich jak obróbka skrawaniem, polega na budowaniu warstwami elementu, najczęściej z modelu CAD. AM w pierwszej kolejności stosowane było wyłącznie do materiałów polimerowych, jednak jego wysoka atrakcyjność ekonomiczna i technologiczna szybko doprowadziła do rozszerzenia o metale, a obecnie stosowane jest także do wytwarzania elementów ceramicznych. Technologie wytwarzania przyrostowego można podzielić na:

- bezpośrednio, gdzie powstaje gotowy wyrób np. selektywne spiekanie laserowe (SLS, ang. Selective Laser Sintering) lub osadzanie topionego materiału (FDM, ang. Fused Deposition Modeling);
- pośrednio, gdzie elementowi nadawany jest jedynie kształt i wymaga on dalszej obróbki np. spiekania.

W przypadku materiałów ceramicznych, ze względu na ich wysoką temperaturę topnienia, znacznie częściej stosowane są metody pośrednie, podobnie jak w przypadku klasycznych technologii ich wytwarzania gdzie spiekanie lub wypalanie poprzedzone jest nadaniem kształtu.

W literaturze opisywanych jest wiele metod umożliwiających druk 3D materiałów ceramicznych do których zaliczyć należy: stereo litografię (SLA, ang. Stereolithography), 3DP (ang. Three Dimensional Printing), FDM (ang. Fused Deposition Molding) oraz DIP (ang. Direct Inkjet Printing). Podstawowym ograniczeniem wymienionych metod jest bardzo niski udział objętościowy materiału ceramicznego w stosunku do polimerowego lepiszcza – nie przekraczający zazwyczaj 40%. Tak wysoki udział lepiszcza powoduje wiele trudności technologicznych, takich jak: problem całkowitej ich degradacji termicznej, duży skurcz podczas spiekania i dużą porowatość wytworzonych elementów. W przypadku metody FDM trudne jest

także wytworzenie jednorodnego filamentu składającego się z termoplastu i proszku ceramicznego. Filament taki wytwarza się w wylączarkach gdzie ostre i twarde cząstki ceramiczne w wyniku tarcia powodują uszkodzenie ich ślimaków i komór. Problemem jest także uzyskanie wymaganej plastyczności filamentu. W przypadku pozostałych metod konieczne jest stosowanie gęstwy ceramicznej na bazie żywic światłoutwardzalnych bądź chemoutwardzalnych, których degradacja termiczna jest bardzo trudna i czasochłonna. Rozwiązaniem powyższych problemów wydaje się drukowanie 3D z żelu/gęstwy 3DGP/3DSP (ang. Three Dimensional Gel/Slurry Pprinting). U podstaw tej metody stoi od wieków już znane

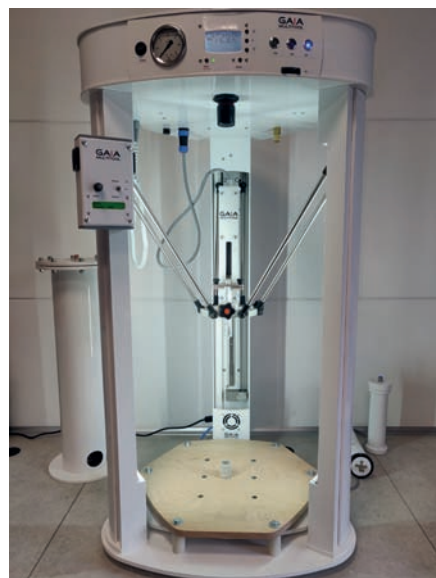


Rys. 1. Wydrukowane elementy z gliny

formowanie elementów z gliny, do którego obecnie stosuje się sterowanie numeryczne. Przykładowe elementy wydrukowane z gliny przedstawiono na rys. 1.

Podstawowym problemem aplikacji tej metody do innych materiałów ceramicznych jest wytworzenie gęstwy ceramicznej o podobnych do gliny własnościach reologicznych. W tym wypadku przygotowuje się wodną zawiesinę proszku ceramicznego, do której następnie dodaje się substancji żelujących. Tak wytworzoną gęstwą wytłacza się za pomocą ekstrudera śrubowego lub pneumatycznego zamontowanego na maszynie

pozycjonowanej numerycznie. Powstały element poddaje się suszeniu, a następnie spiekaniu. Dodatek wody z substancją żelującą wynosi zazwyczaj około 50% objętości gęstwy, jednak zawiera ona tej drugiej zaledwie do 3%, stąd głównym materiałem do usunięcia z wydrukowanego elementu jest woda. Suszenie – w przeciwieństwie do degradacji termicznej materiałów organicznych – jest prostym i łatwo sterowalnym procesem, nie pozostawiającym po sobie produktów ubocznych. Degradacji termicznej należy poddać jedynie substancje żelujące, jednak ich niski udział nie stanowi znacznego problemu technologicznego. Do najczęściej przedstawianych w literaturze substancji żelujących należy zaliczyć: alkohol poliwinylowy PVA, poliwinylolopirolidon PVP, mieszaninę akrylamidu, N,N'-metylenobisakrylamidu i cytrynianu amonu. Chociaż główny wpływ na



Rys. 2. Drukarka 3d Gaia Multitool



Rys. 3. Powierzchnia walca wydrukowanego z gęstwy proszku  $Al_2O_3$

lepkość zawiesin ma udział cząstek stałych, nie można jednak pomijać wpływu jaki wywiera ich wielkość i kształt. Zmniejszenie wielkości cząstek przy niezmiennym ich udziale objętościowym w gęstwie powoduje wzrost lepkości z powodu zwiększenia powierzchni właściwej proszku koniecznej do zwilżenia przez lepiszcze, jak i intensywniejszego oddziaływania cząstka-cząstka. Dla danego udziału objętościowego proszku zmniejszenie wielkości jego cząstek niesie za sobą zmniejszenie odległości między nimi i większe prawdopodobieństwo wzajemnego oddziaływania. Efektywny zasięg działania przyciągających sił Van der Waalsa wynosi ok. 2 nm, mierząc od powierzchni cząstki, a zatem nawet we względnie rozcieńczonej zawiesinie może wystąpić znaczne wzajemne przyciąganie cząstka-cząstka, a efekt ten nasila się wraz ze zmniejszeniem średniej wiel-

kości cząstki lub ze wzrostem udziału submikronowych cząstek. Zwiększenie oddziaływania przyciągającego cząstek, powodujący wzrost siły potrzebnej do poruszenia jednej cząstki względem drugiej odbierany jest jako makroskopowo obserwowany wzrost lepkości. Znaczący wpływ na lepkość zawiesiny ma również kształt cząstek. Niesferoidalne, w szczególności walce lub płytki zbliżają się do siebie w zawiesinie bardziej niż sferoidalne cząstki o równoważnej objętości. W zawiesinach o dużej zawartości fazy stałej przyciąganie cząstka-cząstka powoduje tworzenie aglomeratów. W pewnych przypadkach aglomeraty te mogą działać podobnie jak duże cząstki kuliste i powodować zmniejszenie lepkości. W innych przypadkach, szczególnie dla bardzo dużych zawartości cząstek stałych, aglomeraty będą powodowały zwiększenie lepkości.

Na rysunku 2 przedstawiono drukarkę 3d Gaia Multitool, będącą uniwersalnym urządzeniem służącym do drukowania masami ceramicznymi w trybie ciągłego podawania materiału. Zaprojektowano ją w układzie Delta i wyposażono w kilka wymiennych głowic odpowiedzialnych za podawanie masy:

- głowicę Bowden, przeznaczoną do betonu i mas ceramicznych, złożoną ze zbiornika o pojemności 10 l, z którego pod wpływem ciśnienia wywieranego przez sprężone powietrze masa transportowana jest przewodem do ekstrudera wyposażonego w dyszę o określonej średnicy;
- głowicę do kartusza 300 ml, w której sprężone powietrze oddziałujące na korek kartusza powoduje wytłoczenie z niego masy;
- głowicę do strzykawek medycznych 5-20 ml, w której ruch tłoka strzykawki zapewnia silnik elektryczny wyposażony w przekładnię.

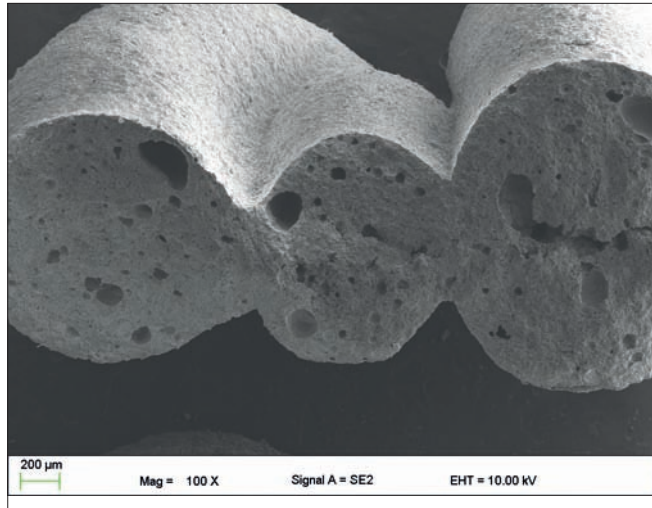




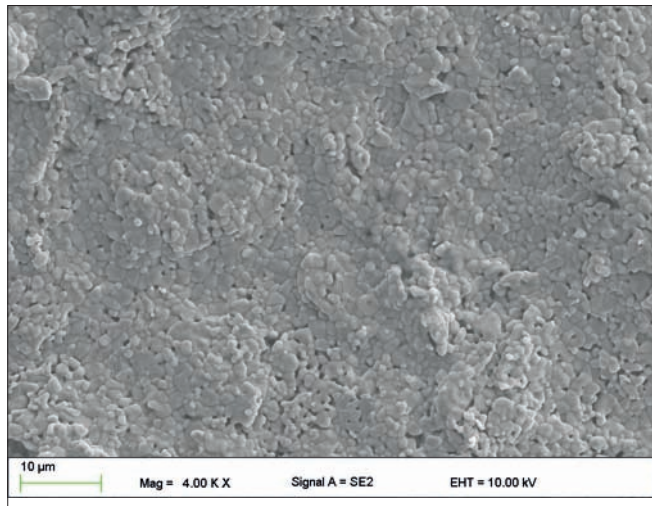
Ostania z głowic została zaprojektowana i wykonana jako prototyp na wniosek Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej (obecnie Katedry Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych). Pozwala ona na zastosowanie niewielkiej ilości niejednokrotnie bardzo kosztownego materiału, co daje możliwość badania wielu mas o różnym składzie oraz eliminuje czasochłonną konieczność czyszczenia urządzenia przez zastosowanie jako zbiornika tanich ogólnodostępnych strzykawk.

Wytworzenie elementu metodą druku z gęstwy/żelu ceramicznego wymaga optymalizacji wielu parametrów, do których zaliczyć należy: rodzaj i udział substancji żelujących, wielkość cząstki proszku, warunki druku – średnica dyszy ekstrudera, szybkość podawania gęstwy, wysokość warstwy, szybkość druku oraz temperaturowy przebieg procesu suszenia i spiekania. Na rysunku 3 przedstawiono powierzchnię walca o średnicy 40 mm złożonego z jednej ściany bezpośrednio wytłoczonej ze strzykawki o pojemności 20 ml. Wysokość warstwy ustalona została na 1,2 mm a szybkość wydruku wynosiła 15 mm/s. Gęstwa proszku  $Al_2O_3$  zawierała dodatek żelujący w postaci 10% wodnego roztworu alkoholu poliwinylowego. Wydruk suszono sublimacyjnie i spiekano w temperaturze 1500°C przez 2 godziny. Na rysunku widoczne są kolejne ścieżki nakładania warstwa po warstwie.

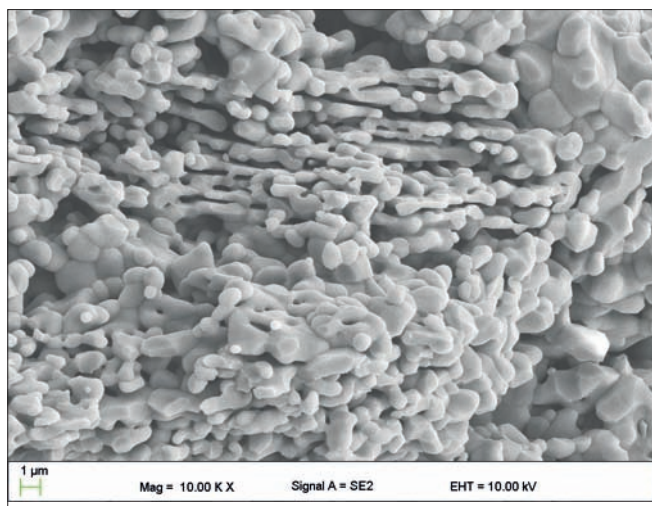
Wyniki obserwacji wykonanych w elektronowym mikroskopie skaningowym SEM przedstawiono na rysunkach 4-6.



Rys. 4. Przekrój poprzeczny elementu wydrukowanego z gęstwy proszku  $Al_2O_3$



Rys. 5. Powierzchnia elementu wydrukowanego z gęstwy proszku  $Al_2O_3$



Rys. 6. Przelom elementu wydrukowanego z gęstwy proszku  $Al_2O_3$

W wyniku obserwacji w elektronowym mikroskopie skaningowym (rys. 4) stwierdzono, że kolejne spieczone warstwy gęstwy  $Al_2O_3$  są ze sobą prawidłowo połączone (nie zaobserwowano granicy ich rozdziału). Materiał charakteryzuje się dużą liczbą porów o średnicy do 200  $\mu m$ . Powierzchnia materiału jest należycie zagęszczona; zaobserwowano jedynie pojedyncze pustki (rys. 5), natomiast na jego przekroju układ cząstek ceramicznych ma charakter pasm ułożonych w kierunku wyciskania gęstwy (rys. 6). Zaobserwowano także liczne pory wokół pojedynczych cząstek ceramicznych bądź ich aglomeratów.

Przedstawiona technologia druku 3d materiałów ceramicznych polegająca na wyciskaniu gęstwy wytworzonej na ich bazie posiada duży potencjał aplikacyjny, jednak aby znalazła zastosowanie przemysłowe wymaga wielu badań optymalizacyjnych. Głównym problemem do rozwiązania jest opracowanie gęstw ceramicznych przez dobór rodzaju i udziału odpowiedniego spoiwa w celu uzyskania oczekiwanych właściwości reologicznych, zapewniających stabilność elementu podczas wydruku.

Drukarkę 3d Gaia Multitool zakupiono w ramach projektu projekt pt. „Wysokotemperaturowe materiały do zastosowań w silnikach rakietowych”, finansowego przez Europejską Agencję Kosmiczną ESA, realizowanego przez Instytut Lotnictwa, w którym Politechnika Śląska jest podwykonawcą (umowa nr 80/ZU/2018/CTK).