

М.В. Горенко

Хімічний спосіб отримання порошкоподібних сумішей кристалів Cu –нано, мікродисперсності для армування полімерних композицій які використовуються в якості матеріалів для 3d друку

Науково-дослідний відділ ТОВ “Апекс”, м. Київ, Україна, E-mail: newmax23@ukr.net

В статті розглянуто хімічний спосіб отримання порошкоподібної міді Cu в вигляді – нанопорошку та кристалів мікророзмірності для використання в якості матеріалу або наповнювача для матеріалів 3D друку, визначено способи використання і властивості результатуючих матеріалів, досліджено формування з –нано порошку кристалів Cu мікророзмірності, виконано хімічний аналіз складу утворених кристалів, за результатами хімічного аналізу виявлено впровадження Fe при кристалізації з нанофази міді Cu в кристалічну решітку кристалів Cu, розглянуто гіпотезу про можливість нанокоагуляції Cu в кристалічному утворенні і передумови процесу.

Ключові слова: порошки, кристали, кристалізація, кристалізація міді, хімічний спосіб, нанофаза, нанокоагуляція, 3D друк, матеріали 3D друку, композитні матеріали, властивості композитних матеріалів.

Стаття поступила до редакції 07.06.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

I. Аналіз проблеми

Матеріали які використовуються для 3D друку способом термоекструзії – пластики: ABS, PLA, Laywood, Nylon, Laybrick, Bendlay та інші мають низьку теплопровідність і густину, високу питому міцність і жорсткість, хімічну і радіаційну стійкість, стабільні електричні властивості але в визначеному інтервалі температур (верхня межа температурного інтервалу визначається втратою теплостійкості, а нижня появою крихкості) [1,2], результатуючі моделі мають низьку механічну міцність зокрема обумовлену самою технологією пошарової побудови [3], адгезія після друку між шарами матеріалу нижча ніж міцність самого матеріалу, це компенсується специфікою побудови траєкторії переміщення екструдера але не завжди дає бажаний результат. Використання наповнювачів дозволяє вирішити ці проблеми, але вони мають значну собівартість виготовлення. Для технології SLS (selective laser sintering) [4] і DMLS (Direct metal laser sintering) використовують мікродисперсні (порядку 150 - 10 мкм в залежності від виду обладнання) порошки які дають пористість виробів – це негативно впливає на міцність кінцевого виробу, також використовуються нанодисперсні порошки (≥ 20 нм)

які в свою чергу мають високу собівартість так як більше 90% всіх порошоків які використовуються в адитивних технологіях отримують способами диспергування (розпилення розплаву) для чого необхідно розплавити метал. Отримання порошоків потребує значних енергетичних затрат що суттєво збільшує собівартість виробу і цим обмежує сферу використання.

II. Шляхи вирішення проблеми

Для підвищення густини результатуючого матеріалу, міцності, пластичності, теплопровідності, розширення температурного інтервалу пластиків - пропонується використовувати в якості наповнювача мідь (Cu) -нанодисперсності і для армування (підвищення міцності, міцності взаємної адгезії шарів матеріалу при термоекструзії і пластичності) – використовувати кристалічні утворення мікродисперсності у вигляді лінійних кристалів (рис.3) розмірами порядку 20x3x3мкм до 30x5x5мкм в суміші або по фракціям та/або кристалів типу дендритів (деревовидні структури) (рис.5) розмірами порядку 150x100x20мкм. Такі фракції були обрані з розрахунку друку соплом діаметром оптимально

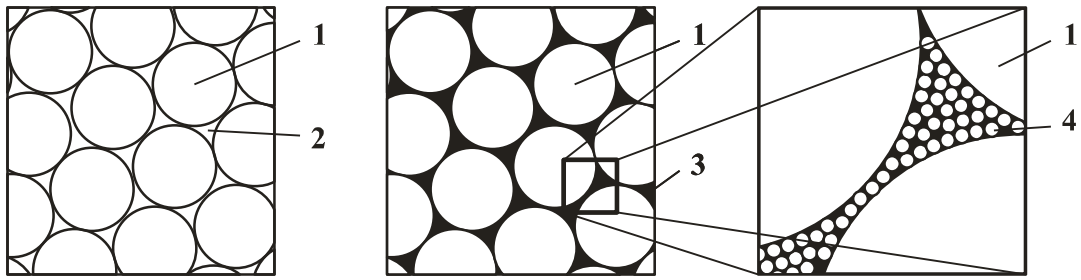


Fig. 1. 1) Particles of base material V_m ; 2) the cavity volume between base material particles V_{p1} without fill agent, 3) the cavity volume between base material particles V_{p1} with fill agent – nanodisperces V_n , 4) the fill agent nanodisperces V_n reduces the volume of cavity in the base material after filling volume between particles of the base material ($V_{p2} < V_{p1}$).

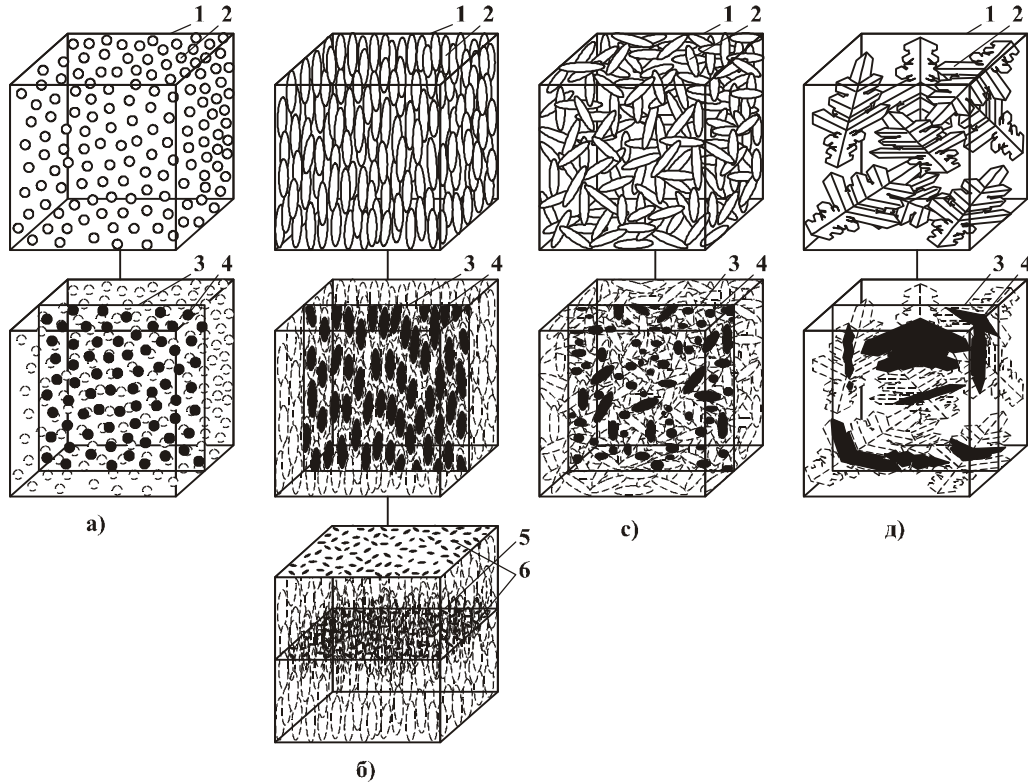


Fig. 2. Appendix to determine of physical and mechanical properties of the resulting material, depending on the filling of material volume, distribution and orientation of the fill agent in the bulk material, the cross-sectional area of the fill particle in dependence on the type, distribution, and orientation in the volume of the resulting material, a) - distribution of spherical particles, б) - fill of material volume of the linear crystals ($20 \times 3 \times 3 \text{ mkm} - 0 \times 5 \times 5 \text{ mkm}$) with directed axis of the vertical orientation. It allow create the fibre-type structure of the resulting material, c) - stochastic oriented linear crystals, д) - stochastic oriented dendritic crystals (tree structures) ($150 \times 100 \times 20 \text{ mkm}$), 1 - the resulting substance volume including fill material, 2 - elementary particle of the fill agent, 3 - cross-sectional of the volume of resulting substance XY, 4 – the XY cross-sectional area of the elementary particle of fill agent S_{n_xy} , 5 - cross-sectional of th volume of the resulting substance XZ, 6 - XZ cross-sectional area of elementary particle of the fill agent S_{n_xz} .

$\geq 0,3 \text{ мм}$, для діаметру $< 0,3 \text{ мм}$ рекомендується брати відповідно меншу фракцію кристалічних утворень, або –нанодисперсію порошку При використанні в якості наповнювача міді (Cu) -нанодисперсності – можливо збільшити густину пластика: наприклад при співвідношенні об'єму пластик-наповнювач 50%-50% для ABS пластика (акрилонітрилбутадиєнстирол) з густиною $1,02 - 1,06 \text{ г/см}^3$ в суміші з -нанодисперсним порошком Cu який має густину матеріалу $8,92 \text{ г/см}^3$ при рівномірному розподілі частинок в об'ємі результуючого матеріалу – утвориться матеріал з

результуючою густиною в заданому об'ємі (1) $\Delta \rho = (\rho_1 / (100/V_{\%mp})) + (\rho_2 / (100/V_{\%mn})) = (1,04 / (100/50)) + (8,92 / (100/50)) = 4,98 \text{ г/см}^3$ який буде мати відповідні механічні властивості (2)(3)(4)(5).

При використанні порошку міді (Cu) – нанодисперсності в якості матеріалу добавки до основного матеріалу для технології SLS, DMLS – можливо знизити пористість виробу (рис. 1) за рахунок зменшення пустот між частинками матеріалу, заповненням їх –нанодисперсією порошку, тоді загальний об'єм пустот: (рис. 1) $V_{p2} = V_{p1} - V_n$, $V_{p2} < V_{p1}$. При використанні однієї фракції порошку

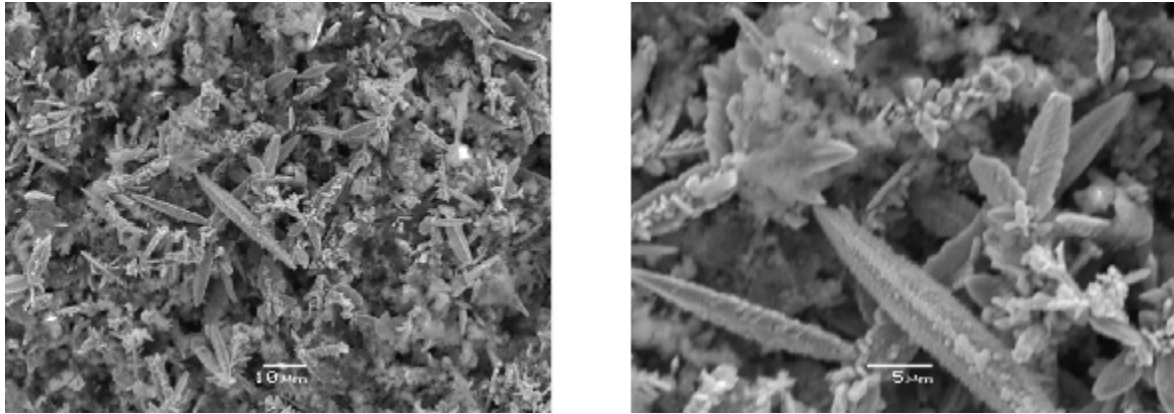
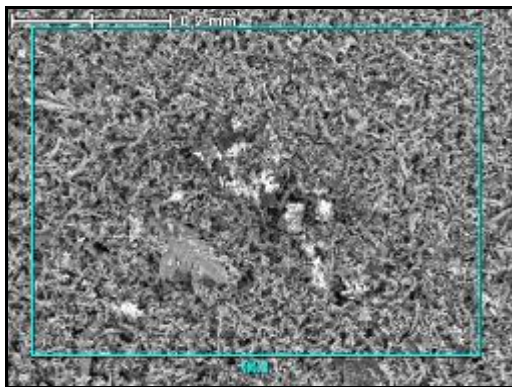
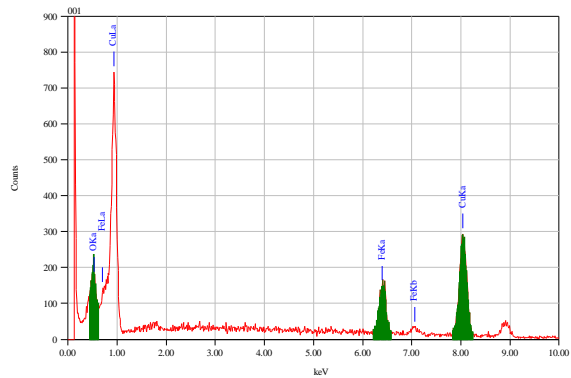


Fig. 3. Crystal samples in linear crystal types in the mixture.



x200 SEY



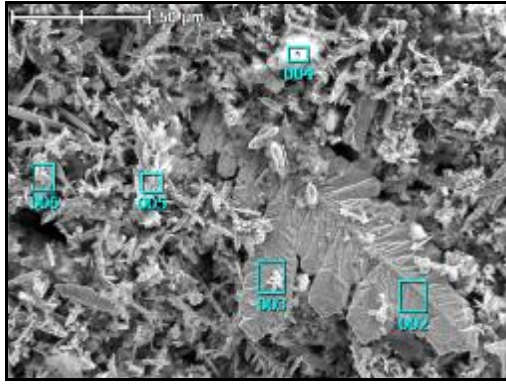
Memo	O	Fe	Cu	Total
001	2,41	15,49	82,1	100

Fig. 4. Investigation of microstructure and chemical composition of the sample mixture of crystalline samples.

залишається об'єм пустот між частинками матеріалу відповідно до джерел [5][6] порядку $\leq 25,952\%$ (дано максимальне значення для сферичних тіл) від 100% об'єму що заповнюється (в даному випадку це об'єм шару матеріалу який сформовано для спікання), при спіканні не всі пустоти встигають заповнюватися розплавом, так як матеріал тільки обплавляється щоб тримати загальну форму виробу – після заповнення пустот –нанофракцією порошку їх об'єм може бути відповідно зменшеним до порядку максимумо 6,73506304% від загального об'єму шару порошку, при використанні трамбування – зазори між частинками базового матеріалу можуть бути зменшені за рахунок пластичної деформації частинок наповнювача – завдяки високій пластичності Cu, завдяки високій теплопровідності Cu з'являється можливість підвищити температуру локального нагріву.

Для армування (зміцнення) пластиків які використовуються для 3D друку способом термоекструзії – при використанні кристалічних утворень мікродисперсності у вигляді лінійних кристалів та/або кристалів типу дендритів (древовидні структури) міцність на згин та стиснення, пластичність результуючого матеріалу

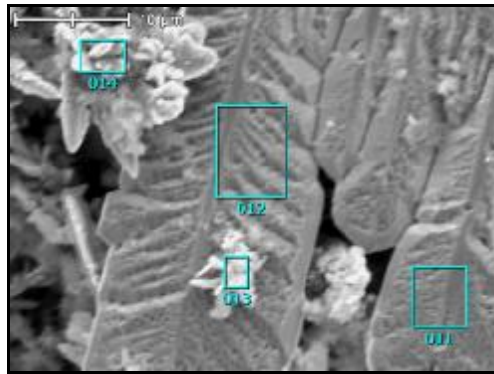
зростає завдяки геометрії кристалів які забезпечують значну площу контакту з базовим матеріалом (рис. 2д), при орієнтації вздовж осі екструзування матеріалу межа міцності при згині $\Delta\sigma_z$ вздовж осі екструзування зростає за рахунок щільності розташування частинок наповнювача (рис.2б) і адгезії базового матеріалу з поверхнею частинок, водночас така структура має $\Delta\sigma_z$ при згині по вертикальній осі більшу від $\Delta\sigma_z$ по горизонтальним вісям, при стахаостичній орієнтації в матеріалі (рис. 2с) межа міцності при стисненні (2) $\Delta\sigma_{ст} = (\sigma_{ст1} / (100/V_{\%mp})) + (((\sigma_{ст2} / (100/V_{\%mn})) * k_G) * k_A)$ однакова по всім осям - наприклад для суміші в процентному співвідношенні: 50%-50% - ABS пластик ($\sigma_{ст} \approx 30\text{МПа}$) з порошком Cu мікродисперсності ($\sigma_{ст} \approx 300\text{МПа}$) який рівномірно розподілений в об'ємі ABS – тоді межа міцності (при умові $k_G=k_A=1$) при стисненні результуючого матеріалу має оціночне значення $\Delta\sigma_{ст} = 165\text{МПа}$. Міцність результуючого матеріалу при армуванні залежить від кількості матеріалу армування, його геометрії, орієнтації частинок (рис.1) (в разі використання не сферично подібного матеріалу), адгезії, площі контакту з полімером і частинок між собою. Це робить даний



x700 SEI

Memo	O	Fe	Cu	Total
002	1,03	3,79	95,19	100
003	0,35	1,53	98,12	100
004	1,82	47,79	50,39	100
005	2,23	12,28	85,49	100
006	1,29	9,91	88,8	100

Fig. 5 Chemical composition of the samples in the form of dendrites in mixture.



x3000 SEI

Memo	O	Ca	Fe	Cu	Total
011	0		0,97	99,03	100
012	0,1		1,14	98,76	100
013	1,58	0,83	6,83	90,77	100
014	1,28		4,83	93,89	100

Fig. 6. The chemical composition of samples in the form of crystals dendrites.

вид матеріалів перспективним для використання в вузлах тертя в якості підшипників ковзання.

Властивості результуючого матеріалу приблизно оцінюються по формулі:

$$\Delta\rho = (\rho_1 / (100/V_{\%mp})) + (\rho_2 / (100/V_{\%mn})); \quad (1)$$

$$\Delta\sigma_{CT} = (\sigma_{CT1} / (100/V_{\%mp})) + (((\sigma_{CT2} / (100/V_{\%mn})) * k_G) * k_A); \quad (2)$$

$$\Delta\sigma_3 = (\sigma_{31} / (100/V_{\%mp})) + (((\sigma_{32} / (100/V_{\%mn})) * k_G) * k_A); \quad (3)$$

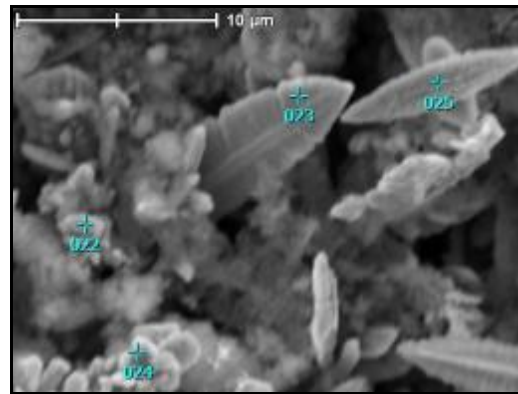
$$\Delta E_1 = (E_{11} / (100/V_{\%mp})) + (((E_{12} / (100/V_{\%mn})) * k_G) * k_A); \quad (4)$$

$$\Delta HB = (HB_1 / (100/V_{\%mp})) + (((HB_2 / (100/V_{\%mn})) * k_G) * k_A); \quad (5)$$

$$m_M = m_1 + m_2;$$

де $\Delta\sigma_{CT}$ – межа міцності при стисненні результуючого матеріалу; $\Delta\sigma_3$ – межа міцності при згині результуючого матеріалу; ΔE_1 – модуль пружності при згині результуючого матеріалу; ΔHB – твердість по Брінеллю результуючого матеріалу; $\Delta\rho$ – густина

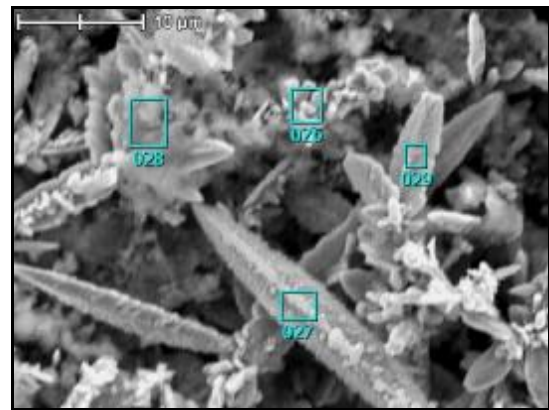
результуючого матеріалу; m_M – маса результуючого матеріалу; σ_{CT1} – межа міцності при стисненні зв'язуючого матеріалу (пластик, полімер); σ_{31} – межа міцності при згині зв'язуючого матеріалу (пластик, полімер); E_{11} – модуль пружності при згині зв'язуючого матеріалу (пластик, полімер); HB_1 – твердість по Брінеллю зв'язуючого матеріалу (пластик, полімер); ρ_1 – густина зв'язуючого матеріалу (пластик, полімер); m_1 – маса зв'язуючого матеріалу (пластик, полімер); σ_{CT2} – межа міцності



x5000 SEI

Memo	O	Fe	Cu	Total
022	0,37	3,45	96,18	100
023	0,32	1,88	97,8	100
024	0,94	7,08	91,98	100
025	0,85	3,81	95,35	100

Fig. 7. The chemical composition of the mixture of crystal samples formation in linear crystals.



x3000 SEI

Memo	O	Fe	Cu	Total
026	1,28	7,29	91,44	100
027	0,62	1,52	97,86	100
028	0,52	5,95	93,53	100
029	0,66	2,06	97,28	100

Fig. 8. The chemical composition of the mixture with crystalline samples in linear crystals.

при стисненні наповнювача, армуючого матеріалу; σ_{32} – межа міцності при згині наповнювача, армуючого матеріалу; E_{i2} – модуль пружності при згині наповнювача, армуючого матеріалу; HB_2 – твердість по Брінеллю наповнювача, армуючого матеріалу; ρ_2 – густина наповнювача, армуючого матеріалу; m_2 – маса наповнювача, армуючого матеріалу; $V_{\%mp}$ – процентний вміст зв'язуючого матеріалу (пластик, полімер); $V_{\%mn}$ – процентний вміст матеріалу наповнювача, армуючого матеріалу; k_G – коефіцієнт який залежить від геометричної форми частинок армуючого матеріалу їх взаємної орієнтації в об'ємі, загальної площі перерізу частинок армуючого матеріалу, наявності і площі контакту між частинками наповнювача (утворення каркасу) $0 > k_G \leq 1$; k_A – коефіцієнт враховуючий адгезію, змочуваність на загальній площі поверхні частинок армуючого матеріалу до полімеру $0 > k_A \leq 1$.

Нанодисперсна мідь (Cu) отримана способом заміщення заліза (Fe) (витіснення Cu металічним Fe), з насиченого розчину хлориду міді ($CuCl_2$). Мідь (Cu) виділена в вигляді червоно-бурої розпушеної маси. Після осадження в буферну ємкість і промивання з повторним осадженням - осад однорідний і немає розшарувань. При висушуванні речовина являє собою порошок міді (Cu) нанодисперсності. Кристалічні утворення мікророзмірностей з'явилися в процесі подальшого відстоювання основної порошкоподібної маси в розчині H_2O . Дослідження мікроструктури зразків виконувалося за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ. В пробі матеріалу спостерігаються кристалічні утворення в вигляді лінійних кристалів розмірами порядку $20 \times 3 \times 3 \mu m$ - $30 \times 5 \times 5 \mu m$ (рис. 3) та дендритів (рис. 5) розмірами $150 \times 100 \times 20 \mu m$, в складі кристалів міді (Cu) – виявлено залізо (Fe) (рис. 5-8) – що свідчить про можливість поглинання заліза (Fe) при кристалізації з нанофази міді (Cu), впровадження заліза (Fe) в кристалічну решітку кристалів міді (Cu). Для використання кристалічні утворення відділяються по фракціям. Загальний склад отриманої речовини без розділу на фракції: O - 2,41%, Fe - 15,49%, Cu - 82,1% (рис. 4). Кристалічні утворення мають такий склад: лінійні кристали з розмірами порядку $20 \times 3 \times 3 \mu m$ - $30 \times 5 \times 5 \mu m$ (рис.3) мають вміст O : 0,32-0,85%, Fe : 1,88-3,81%, Cu : 95,35-97,86%, дендрити (рис. 5) розмірами $150 \times 100 \times 20 \mu m$ мають вміст O : 0 - 0,1%, Fe : 0,97 - 1,14%, Cu : 98,76 - 99,03%.

В процесі подальшого відстоювання маси осаду з'явилася помітне розшарування на зони з кристалічними утвореннями зі збільшенням фракції (рис.9) (розмірів кристалів) до дна ємкості, з збереженням дисперсності верхнього слою, помітна

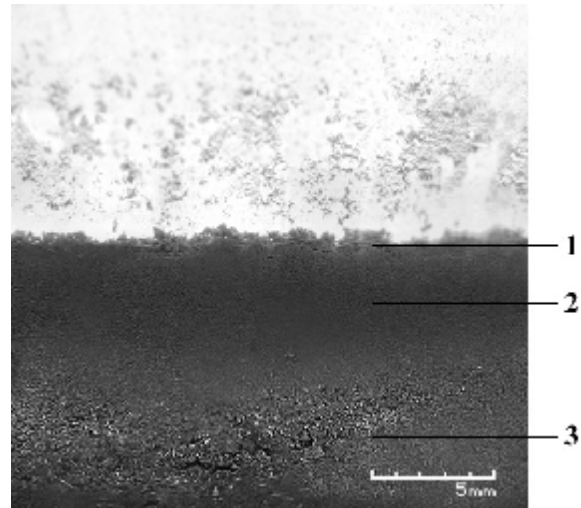


Fig. 9. Stratification Cu powder in solution: 1 – nano-disperse Cu, 2 – nano-, micro-disperse Cu, 3 – micro- disperse samples of crystalline Cu.

кристалізація спостерігається в товщі порошкоподібної маси, що свідчить про те що процес кристалізації з наночастинок ініційований тиском (нанокоагуляція) – ущільненням речовини, примусовим зближенням частинок.

Висновки

Результати аналізу складу отриманого матеріалу (склад міді (Cu) в кристалічних утвореннях 95,35 - 99,3%), його розміру і геометрії, свідчать про можливість його використання в якості наповнювача в вигляді –нанопорошку і армуючого матеріалу в вигляді лінійних кристалів з розмірами: $20 \times 3 \times 3 \mu m$ - $30 \times 5 \times 5 \mu m$ в суміші або по фракціям та/або кристалів типу дендритів розмірами: $150 \times 100 \times 20 \mu m$ - для пластиків які використовуються для 3D друку способом термоекструзії, та можливість використання –нанопорошку для технології SLS, DMLS для зменшення пористості результуючого матеріалу виробу. Запропонований спосіб отримання –нанопорошку і порошку мікророзмірностей кристалічної міді (Cu) дешевий і не потребує значних енерговитрат в порівнянні з способами що використовуються, зокрема з диспергуванням і електрохімічним способом. Процес отримання порошку може бути автоматизованим. Виявлено можливість впровадження заліза (Fe) в кристалічну решітку кристалів міді (Cu) – при кристалізації міді (Cu) з нанофази в розчині H_2O і ріст з нанофази міді (Cu) кристалічних утворень.

- [1] B.N. Arzamasov, V.A. Brostrem, D.Ja. Rovinskij, N.A. Bushe i dr. pod. obshh. red. B.N. Arzamasova Konstrukcionnye materialy. (Mashinostroenie, M. 1990). http://en.wikipedia.org/wiki/3D_printer_extruder.
- [2] I. Gibson, D.W. Rosen, and B. Stucker, Additive Manufacturing Technologies, Springer Science+Business Media, LLC 2010, pp. 143-169; US patent 2012/0258250 A1, Extrusion-based manufacturing process with part annealing, L.M.B. Rogers et al., 2012.

- [3] http://en.wikipedia.org/wiki/Selective_laser_melting
- [4] D. Wells, The Penguin Dictionary of Curious and Interesting Numbers. Middlesex, England: Penguin Books, p. 29, 1986.
- [5] D. Wells, The Penguin Dictionary of Curious and Interesting Geometry. London: Penguin, 237, 1991.

M.V. Gorenko

Chemical Method of Receipt of Powder-Like Mixtures of Copper Crystals (Cu) -Nano, Micro Dispersion of for Reinforcement of Polymeric Compositions are Used as Materials for Printing 3D

We consider possibility of the chemical process of obtaining crystals of copper powder mixtures -nano, micro dispersion of for reinforcement of polymeric compositions are used as materials for printing 3D thermo-extrusion method, is given determination the physic and to mechanical properties of the resulting material, depending on the filler, we offer a method to reduce the porosity of products for the SLS technology, DMLS, investigated kinds of crystal structures of copper (Cu) and crystallization process copper (Cu) with -nano phase in solution H₂O.