

ВПЛИВ ВМІСТУ ЗВ'ЯЗУЮЧОГО НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ ТИПУ ПОРОШОК МЕТАЛУ – ВОСКОПОДІБНА РЕЧОВИНА

¹В. П. Бондаренко, ¹О. О. Матвійчик*, ²О. О. Хусейн, ²К. Є. Кутах, ¹О. В. Євдокимова,
¹І. О. Гнатенко, ¹М. О. Цисар

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України;
вул. Автозаводська, 2, м. Київ, Україна, 04074,
e-mail: o.o.matviichuk@gmail.com

² Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського";
вул. Політехнічна, 35, корпус 9, м. Київ, Україна, 03056

Наукові основи зі створення робочих матеріалів із воскоподібних високонаповнених композитів для 3D-друку методом FDM ще не достатньо розвинуті. Необхідність розробки таких композитів пов'язана з тим, що високонаповнені воскоподібні композити, з одного боку, мають низькі температури 3D-друку, а, з іншого, воскоподібна речовина має низьку зольність та повністю видаляється під час відпаду та подальшого спікання залишкового каркасу з наповнювачем. Досліджено вплив вмісту зв'язуючого на фізико-механічні властивості композитних матеріалів типу порошок металу - воскоподібна речовина у співвідношенні металу до воскоподібної речовини 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 % (за об'ємом), а також формозміну композитних зразків під час їх нагрівання за температури від 61 до 230 °C. В якості порошку металу використовували карбонільний нікель та карбонільне залізо, а в якості зв'язуючого - бджолиний віск та парафін. Встановлено, що розвинена поверхня частинок значно впливає на залежності густини, мікротвердості та міцності під час стискання композитів від вмісту зв'язуючого. Так, фактична густина композитних зразків після пресування менша від розрахованої за формулою адитивності при вмісті зв'язуючого до 40 % (за об'ємом), і тільки при збільшенні вмісту зв'язуючого до 50 % (за об'ємом) фактична густина наближається до розрахованої адитивної; розвинена поверхня частинок нікелю в декілька разів збільшує міцність композиту порівняно із залізом при одному і тому ж вмісті зв'язуючого. При цьому залежності мікротвердості значно відрізняються: на зразках NG-віск вона має тенденцію до зменшення зі збільшенням вмісту воску, а на зразках Fe-парафін – до збільшення, що обумовлено впливом таких явищ, як адгезія та когезія, механічне зчеплення. Рівень міцності композитних зразків з вмістом зв'язуючого 40-50 % (за об'ємом) є достатнім, щоб вони не руйнувалися не тільки в друкуючій головці 3D-принтера, а й під час видалення зв'язуючого при нагріванні. Отримані експериментальні дані можуть бути поширені на інші подібні системи при створенні робочих матеріалів для 3D-друку методом FDM на основі порошків карбонільного нікелю та заліза.

Ключові слова: парафін, віск, порошковий наповнювач, карбонільне залізо, нікель, зв'язуюча система, 3D-друк методом FDM.

Научные основы по созданию рабочих материалов с воскоподобных высоконаполненных композитов для 3D-печати методом FDM еще недостаточно развиты. Необходимость разработки таких композитов связано с тем, что высоконаполненные воскообразные композиты, с одной стороны, имеют низкие температуры 3D-печати, а, с другой, восковидное вещество имеет низкую зольность и полностью удаляется при отжиге с последующим спеканием остаточного каркаса с наполнителем. Исследовано влияние содержания связующего на физико-механические свойства композитных материалов типа порошок металла – восковидное вещество в соотношении металла к воскообразному веществу 50/50, 60/40, 70/30, 80/20% (по объему), а также формоизменение композитных образцов при их нагреве при температуре от 61 до 230 °C. В качестве порошка металла использовали карбонильный никель и карбонильное железо, а в качестве связующего – пчелиный воск и парафин. Установлено, что развитая поверхность частиц значительно влияет на зависимости плотности, микротвердости и прочности на сжатие композитов от содержания связующего: фактическая плотность композитных образцов после опрессовки меньше рассчитанной по формуле аддитивности при содержании связующего до 40 % (по объему), и только с увеличением содержания связующего до 50 % (по объему) фактическая плотность приближается к рассчитанной аддитивной; развитая поверхность частиц никеля в несколько раз увеличивает прочность композита по сравнению с железом при одном и том же содержании связующего, в то же время, зависимости микротвердости значительно

отличаются: на образцах Ni-воск она имеет тенденцию к уменьшению с увеличением содержания воска, а на образцах Fe-парафин – к увеличению, что обусловлено влиянием таких явлений, как адгезия и когезия, механическое сцепление. Уровень прочности композитных образцов с содержанием связующего 40-50 % (по объему) является достаточным, чтобы они не разрушались не только в печатающей головке 3D-принтера, но и при удалении связующего при нагревании. Полученные экспериментальные данные могут быть распространены на другие подобные системы при создании рабочих материалов для 3D-печати методом FDM на основе порошков карбонильного никеля и железа.

Ключевые слова: парафин, воск, порошковый наполнитель, карбонильного железа и никель, связывающая система, 3D-печать методом FDM.

The scientific basis for the development of working materials from waxy highly filled composites for FDM 3D printing using is not yet sufficiently developed. The need to develop such composites is due to the fact that highly filled waxy composites, on the one hand, have low 3D printing temperatures, and on the other hand, the fact that the waxy substance has a low ash content and is completely removed during annealing and subsequent sintering of the residual framework from the filler. Therefore, in this work, the influence of the binder content on the physical and mechanical properties of composite materials such as metal powder - waxy substance in the ratio of metal to waxy substance, as 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 % (by volume), as well as the shape change of composite samples when they are heated at a temperature from 61 to 230 °C. Carbonyl nickel and carbonyl iron were used as metal powder, and beeswax and paraffin were used as a binder. It was found that the developed surface of particles significantly affects the density dependence, the microhardness and compressive strength of composites from the binder content, the actual density of the composite samples after pressing is less than the calculated by the additivity formula with the binder content up to 40 % (by volume) and only with an increase in the binder content to 50 % (by volume) does the actual density approach the calculated additive; the developed surface of nickel particles several times increases the strength of the composite in comparison with iron at the same binder content, at the same time, the dependences of the microhardness differ significantly: on Ni-wax samples, it tends to decrease with an increase in the wax content, and on samples Fe-paraffin - to an increase, which is due to the influence of such phenomena as adhesion and cohesion, mechanical adhesion. The level of strength of composite samples with a binder content of 40-50 % (by volume) is sufficient so that they do not collapse not only in 3D print head. The resulting experimental data can be extended to other similar systems when creating working materials for FDM 3D printing based on carbonyl nickel and iron powders.

Key words: paraffin, wax, powder filler, carbonyl iron and nickel, bonding system, FDM 3D printing.

Вступ

Розвиток 3D-принтерних технологій методом FDM неможливий без розвитку наукових основ створення композитних розхідних матеріалів типу органічне зв'язуюче - порошковий наповнювач [1]. Найбільш перспективними для використання в промисловості є композити з багатокомпонентним зв'язуючим, до складу якого входять воски, воскоподібний вуглеводень парафін, термопластичні еластomers, термопласти, поверхнево-активні речовини [2]. В публікаціях співвідношення компонентів для 3D-друку в таких розхідних матеріалах не розкривається з причин конфіденційності [2, 6]. Це перешкоджає створенню наукових основ виготовлення розхідних матеріалів заданого складу. Виходом з існуючої ситуації є дослідження властивостей композитів, де як зв'язуючий використовується окремий компонент композитного зв'язуючого, з подальшим дослідженням різноманітних комбінацій складових [3, 8].

Оскільки до складу композитних зв'язуючих розхідних матеріалів зазвичай входить віск або парафін, які відносяться до воскоподібних речовин [4], в даній роботі досліджено вплив вмісту зв'язуючого на фізико-механічні властивості композитних матеріалів типу порошок

металу - воскоподібна речовина, а також вплив температури нагрівання зразків від 61 до 230 °C на їх формозміну. Як порошок металу використовували карбонільний нікель і карбонільне залізо, а як зв'язуючий – бджолиний віск або парафін. Вказані метали широко використовуються як основа виробів чи як цементуюча складова твердих сплавів, керметів і безкисневих тугоплавких сполук, а віск і парафін є найбільш широко використовуваними в техніці воскоподібними речовинами, тому отримані в даній роботі закономірності можна буде поширити на багато типів матеріалів, що виготовляються за участю порошків нікелю чи заліза.

Матеріали та методика досліджень

Для досліджень використовували порошки карбонільного нікелю ПНК-1 та заліза Р-10. Мікроструктурні дослідження порошків нікелю та заліза проводили в Центрі електронної мікроскопії Інституту матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Там же досліджували елементний склад порошків за допомогою рентгенофлуоресцентного експрес-аналізатора "Expert 3L".

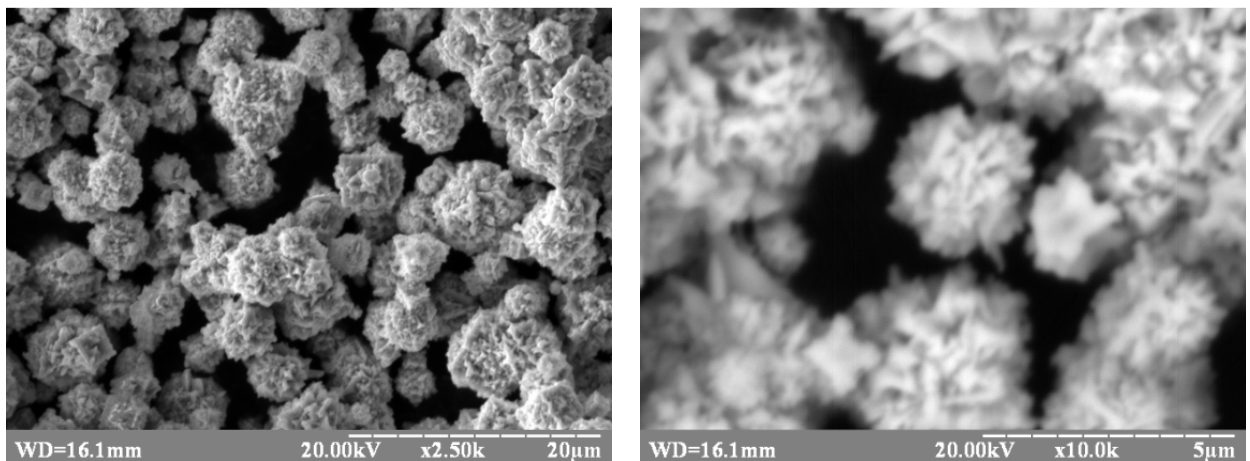


Рисунок 1 – Порошок карбонільного Ni при збільшенні 2500× та 5000× разів

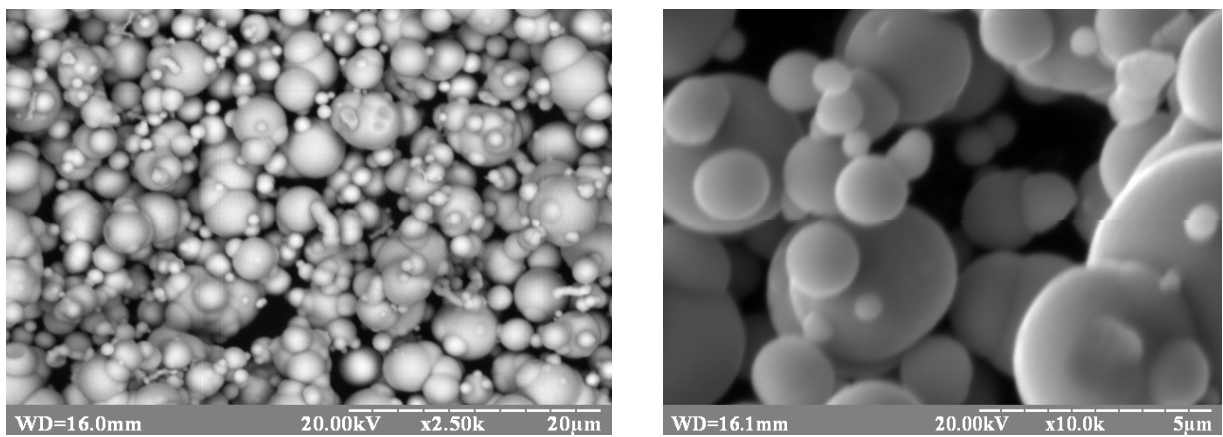


Рисунок 2 – Порошок карбонільного Fe при збільшенні 2500× та 5000× разів

Порошок карбонільного нікелю ПНК-1 складається з частинок розміром 1-4 мкм, що мають сфероподібну форму багатовісних дендритів (рис. 1), а порошок карбонільного заліза – з частинок практично такого ж розміру сферичної форми з гладенькою поверхнею (рис. 2). В обох порошках частинки здебільшого відокремлені одна від одної, але присутня і незначна кількість конгломератів.

Особливістю частинок карбонільного нікелю є сильно розвинута шорсткість поверхні і наявність між гілками дендритів порожнин. Така форма частинок нікелю повинна забезпечувати суттєво більше зчеплення зі зв'язуючим – воском, ніж зчеплення частинок заліза зі зв'язуючим – парафіном. Вміст нікелю в порошку нікелю становить 99,63 % (за масою). Вміст заліза в порошку заліза не менший 99 % (за масою). Густина нікелю становить 8,9 г/см³, а заліза – 7,8 г/см³.

Як зв'язуючий використовували бджолиний віск та парафін з такими властивостями.

Віск жовтого кольору марки Е901 густиною 0,96 г/см³, твердістю за Моосом – менше 1. При температурі 35 °С віск стає пластичним,

при 62-68 °С плавиться, при 120 °С починає парувати через термічну деструкцію складових, а при 300 °С – горіти. В'язкість воску при 100 °С дорівнює $10\text{--}15 \cdot 10^{-3}$ Па·с, а при температурі плавлення – $22 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Усадка воску внаслідок твердіння – 0,5-2 % [4].

Парафін марки С має температуру плавлення 51 °С, температуру кристалізації 54-55 °С. Густина парафіну – 0,9 г/см³, в'язкість при 70 °С – 0,73 Па·с, величина об'ємної усадки при охолодженні – 10 %.

Виготовлення зразків для дослідження

Оскільки після 3D-друку і відгонки зв'язуючого зразки повинні зберігати свою форму, в роботі досліджували композити з високим вмістом наповнювача: 50, 60, 70 і 80 % (за об'ємом). Вміст зв'язуючого в такому композиті становив 50, 40, 30 і 20 % (за об'ємом) відповідно.

Порошки металу і воскоподібну речовину змішували в планетарному млині протягом 5 хвилин зі швидкістю обертання 300 об/хв при співвідношенні мас куль і суміші 3:1. Маса суміші становила 30 г, відповідно маса куль – 150 г, діаметр куль – 12 мм.

В процесі змішування барабани млина сильно розігрівалися, що призводило до розм'якшення або плавлення зв'язуючого з утворенням композитної суміші у формі лусок (рис. 3). Отриману композитну суміш усереднювали шляхом протирання крізь сито з розміром комірки 250 мкм.

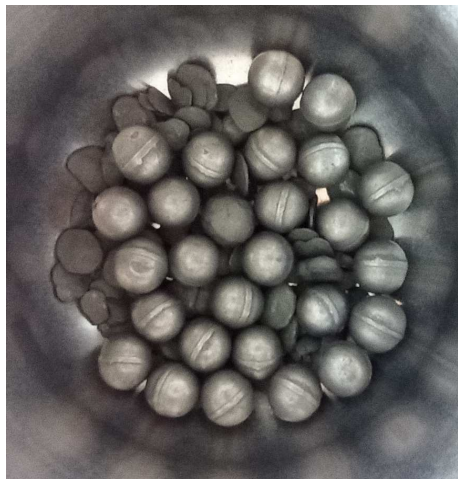


Рисунок 3 – Композитна суміш та розмельні кулі після змішування порошків металів та воскоподібних речовин

Зразки у формі циліндрів опресовували на гідравлічному пресі з тиском 150 МПа в прес-формі діаметром 10 мм. Для кожного складу суміші була розрахована наважка зразка таким чином (табл. 1), щоб його об'єм становив близько 1 см³, а висота – близько 10 мм.

Методика визначення властивостей композитних зразків

Густина пресовок визначали гідростатичним зважуванням у воді, розрахунком за даними вимірювання маси зразка і його геометричних розмірів, а також розрахунком за формулою адитивності. Оскільки густина, визначена гідростатичним зважуванням, залежить від багатьох факторів (відкритої і закритої пористості, вмісту зв'язуючого, наявності пустот в частинках наповнювача, змочуваності компонентів композиту водою), її залежність від вмісту зв'язуючого є невизначеною. Тому в даній роботі використовували лише значення адитивної

густини і густини, розрахованої за даними вимірювання маси і геометричних розмірів зразків (табл. 1).

Мікротвердість за Вікерсом визначали на спресованих зразках при вдавлюванні чотиригранної алмазної піраміди з кутом між протилежними гранями $\alpha = 136^\circ$ на мікротвердомірі ПМТ-3.

Мікротвердість на зразках з воском визначали при навантаженнях 50, 60 і 70 г, а на зразках з парафіном – при навантаженнях 5, 10 і 20 г, бо при більших навантаженнях цих зразків біля відбитка з'являлися сліди викришування.

Результати визначення мікротвердості наведені на рисунках 4 і 5.

Міцність на стискання визначали на машині UTS-100 (виробництва Німеччина), а формозміну зразків під час нагрівання до 240 °С – в електрошафі в повітряному середовищі.

Обговорення результатів визначення мікротвердості

Як видно з рисунків 4 і 5, залежності мікротвердості пресовок від вмісту зв'язуючого на зразках Ni-віск і Fe-парафін мають різний характер.

Так, на зразках Ni-віск мікротвердість має тенденцію до зменшення зі збільшенням вмісту воску, а на зразках Fe-парафін – до збільшення. На наш погляд, така кардинальна відмінність обумовлена не тільки різними властивостями воску і парафіну, а й станом поверхні частинок, який обумовлює різне зчеплення частинок зі зв'язуючим. Жорстка поверхня частинок нікелю обумовлює не тільки більш міцний зв'язок між частинками і зв'язуючим, а й між самими частинками за рахунок зчеплення. Зі зменшенням вмісту нікелю в композиті вплив зчеплення послаблюється, і величина мікротвердості зменшується навіть більш інтенсивно, ніж тільки за рахунок збільшення вмісту м'якого парафіну. Гладенькі ж частинки заліза слабо зчіплюються між собою, тому і величина мікротвердості при малому вмісті зв'язуючого значно менша, ніж у зразків з частинками нікелю. Зі збільшенням вмісту зв'язуючого кількість неміцних контак-

Таблиця 1 – Маса наважок дослідних зразків та густина пресовок

Вміст зв'язуючого, % (за об'ємом)	Маса наважок зразків з воском, г	Маса наважок зразків з парафіном, г	Густина пресовок з воском, г/см ³		Густина пресовок з парафіном, г/см ³	
			адитивна	фактична	адитивна	фактична
20	5,17	4,53	7,31	4,93	6,42	5,96
30	4,57	4,02	6,57	5,65	5,73	5,01
40	4,05	3,56	5,72	5,26	5,04	4,77
50	3,48	3,11	4,93	4,79	4,35	4,78

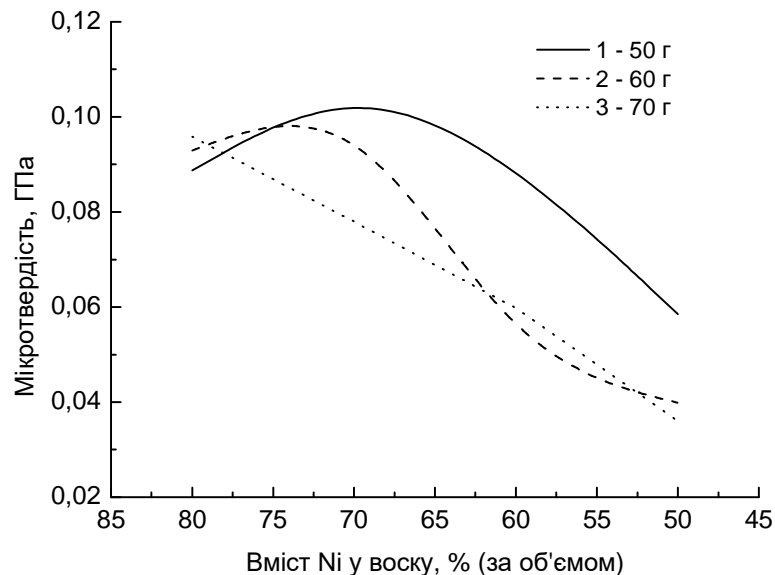


Рисунок 4 – Залежність мікротвердості від вмісту нікелю (% за об'ємом) на зразках Ni-віск при навантаженнях на піраміду 50, 60 і 70 г

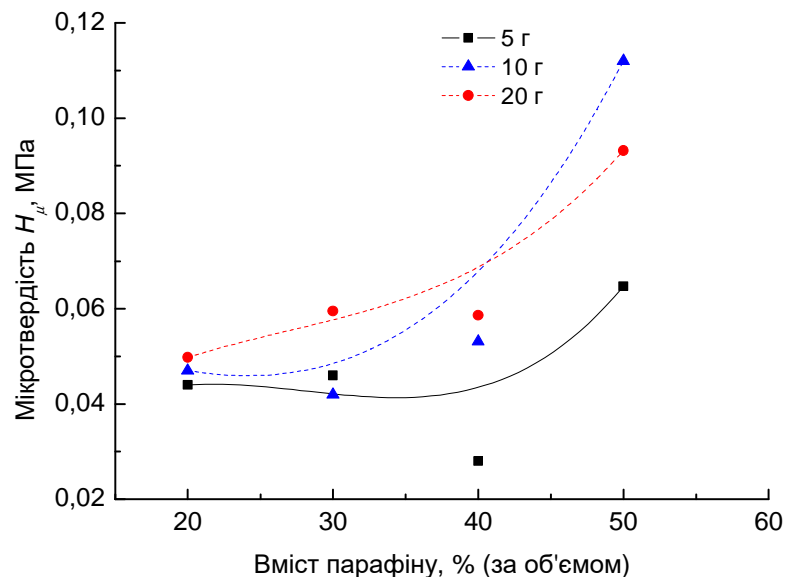


Рисунок 5 – Залежність мікротвердості від вмісту заліза (% за об'ємом) на зразках Fe-парафін при навантаженнях на піраміду 5, 10 і 20 г

тів між частинками заліза зменшується, тож твердість збільшується. Через малу мікротвердість парафіну при вмісті парафіну більше 50 % (за об'ємом) мікротвердість композиту почне зменшуватися, але для встановлення точки перегину на кривій мікротвердість - вміст парафіну необхідно провести спеціальні дослідження.

Розрахунок критичного напруження, критичної деформації та міцності під час стискання філаменту Fe-парафін

Для розрахунку критичного напруження, критичної деформації та міцності під час стискання композиту Fe-парафін було розроблено сім моделей:

Модель 1 (80% (за об'ємом) - Fe та 20% (за об'ємом) чистого парафіну (Pure wax))

Модель 2 (70% (за об'ємом) - Fe та 30% (за об'ємом) чистого парафіну (Pure wax))

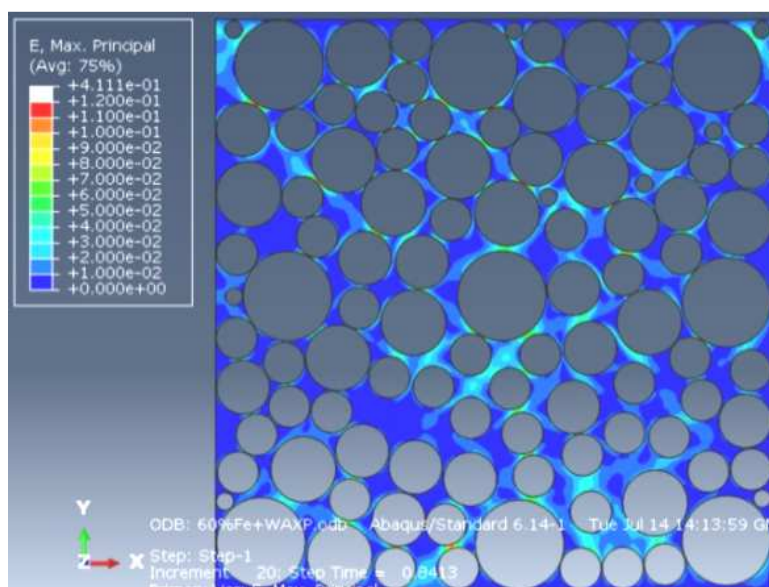
Модель 3 (60% (за об'ємом) - Fe та 40% (за об'ємом) чистого парафіну (Pure wax))

Модель 4 (50% (за об'ємом) - Fe та 50% (за об'ємом) чистого парафіну (Pure wax))

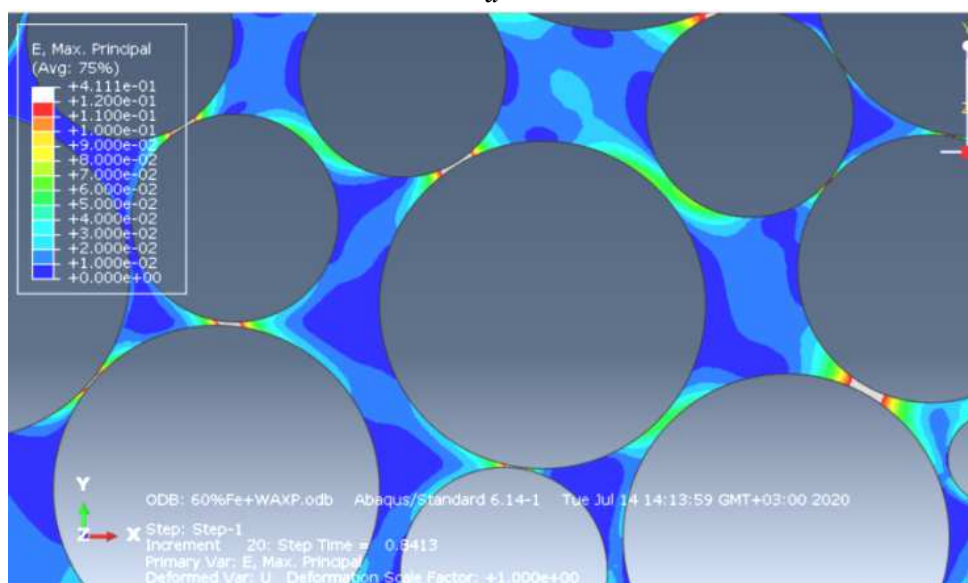
Модель 5 (40% (за об'ємом) - Fe та 60% (за об'ємом) чистого парафіну (Pure wax))

Модель 6 (30% (за об'ємом) - Fe та 70% (за об'ємом) чистого парафіну (Pure wax))

Модель 7 (20% (за об'ємом) - Fe та 80% (за об'ємом) чистого парафіну (Pure wax))



а



б

а – «представницький об'єм»;

б – напруження в зв'язці навколо частинки Fe (зародження руйнування)

Рисунок 6 – Приклад моделі матеріалу, головні деформації в композиті Модель 3 під час стискання

Для процесу моделювання у всіх моделях (1-7) було використано частинки заліза з вказаними вище характеристиками. В моделях було збережено пропорційне співвідношення між частинками заліза. Моделі були побудовані як двовірні з відповідними граничними умовами. Розрахункова площа складає 10x10 від середнього розміру зерна. Для проєктування моделі було взято не менше 10 зерен заліза в мінімальному об'ємі [5]. Умови контактування частинок порошку з матрицею з парафіну – жорсткий контакт, тип реалізації контакту – вузол-грань. На рисунку 6 наведено приклад моделі 3 з 60 % (за об'ємом) заліза і 40 % парафіну.

Для розрахунків міцності під час стискання, модуля пружності та критичної деформації композиту використовувались механічні властивості складових композиту, а саме заліза та парафіну, які вказані в таблиці 2.

Зважаючи на яскраво виражену нелінійність характеристик парафіну, а також необхідність визначення критичного напруження композитів при стисканні, в моделях 1-7 розраховували нелінійну модель матеріалу, а також враховували повну геометричну нелінійність. Дані для розрахунку пластичної поведінки парафіну було взято із статті [6], де було вказано значення напруження та значення пластичної

Таблиця 2 – Механічні властивості вихідних матеріалів

Механічні властивості	Речовини	
	Fe	Парафін
Модуль пружності, ГПа	180	0,08
Коефіцієнт Пуассона	0,285	0,43
Критична деформація, %	—	3,50
	Істинні напруження, МПа	Істинна деформація, %
	0,516	0
	0,707	0,003
	0,711	0,008
	0,714	0,013
	0,841	0,016
	1,051	0,019

деформації парафіну. В подальшому ці значення перераховували з урахуванням розміру перешийку при визначених навантаженнях для встановлення істинного стресу та істинної деформації (табл. 2). Їх використано при розрахунку міцності під час стискання композиту Fe-парафін.

Далі моделі були розбиті на сітку у вигляді скінченних елементів-трикутників параболического типу. Середня кількість скінченних елементів складала 100 000.

Для моделювання процесу тестування на стиск ліва сторона елементарного об'єму композиту була зафіксована, а навантаження на зразок було прикладене з правої сторони. В якості навантаження використовувалося переміщення правої стінки елементарного об'єму на 0,025 мкм. Сила тяжіння в розрахунку не врахована, оскільки не мала впливу на значення міцності під час стискання. Розрахунок проводився покроково з розбиттям в часі на рівні 382 кроки з переміщенням від 0 мкм до максимально заданого переміщення. За критерії оцінки результатів було обрано момент (крок), при якому в матеріалі з'являється 10 зон з перевищенням критичної деформації композиту. Це зони руйнування.

В даних розрахунках не враховувалася можлива хімічна взаємодія між Fe та парафіном (Pure wax). Для розрахунків вихідні значення механічних властивостей компонентів було обрано для температури $\leq 20^\circ\text{C}$ [5].

З рисунка 6 видно, що зони, в яких починається руйнування матеріалу (області сірого кольору), розташовані між зернами заліза, тобто частинки заліза відіграють роль концентраторів напружень. Розраховані значення критичного напруження та критичної деформації композитів при стиску наведені на рисунку 7 і 8, з яких видно, що зі збільшенням кількості заліза в філаменті модуль пружності збільшується, тобто

частинки заліза відіграють армуючу роль, в той же час значення критичної деформації (рис. 8) та міцності на стискання (рис. 9) зменшується зі збільшенням кількості заліза в зв'язуючому. Обраний парафін є доволі крихким, що не дозволяє за рахунок пластичних деформацій пересувати армуючі частинки заліза і перерозподілити у такий спосіб локальні напруження, які і стають причиною початку руйнування. Тому в такому композиті збільшення кількості частинок заліза зменшує міцність композиту.

Зі збільшенням кількості зерен заліза кількість зв'язуючого зменшується, а зерна Fe відіграють роль концентраторів напруження [9]. Оскільки зерна заліза в розроблених моделях (1-7) не присутні контакти Fe-Fe, які мають більшу міцність за контакти Fe-парафін, збільшення кількості Fe зменшує межу міцності на стискання композиту Fe-парафін (рис. 9). Для встановлення значень міцності на стискання, модуля пружності і головних напружень в композиті оцінювалися, по-перше, руйнування в парафіні як в матеріалі із гіршими механічними характеристиками, оскільки саме в ньому починається руйнування композиту.

Обговорення результатів визначення межі міцності на стискання

Залежність межі міцності на стискання від вмісту зв'язуючого в системах порошок Ni-віск і порошок Fe-парафін також суттєво відрізняються (рис. 10, 11). Ліва вітка залежності міцності від вмісту воску в системі порошок Ni-віск до 40 % (за об'ємом) воску подібна залежності міцності від вмісту парафіну в системі порошок Fe-парафін: зі збільшенням вмісту зв'язуючого міцність зростає по увігнутій кривій. При цьому міцність зразків системи порошок Ni-віск в 5-6 разів більша, ніж в системі порошок Fe-парафін. При збільшенні вмісту зв'язуючого міцність зразків в системі порошок

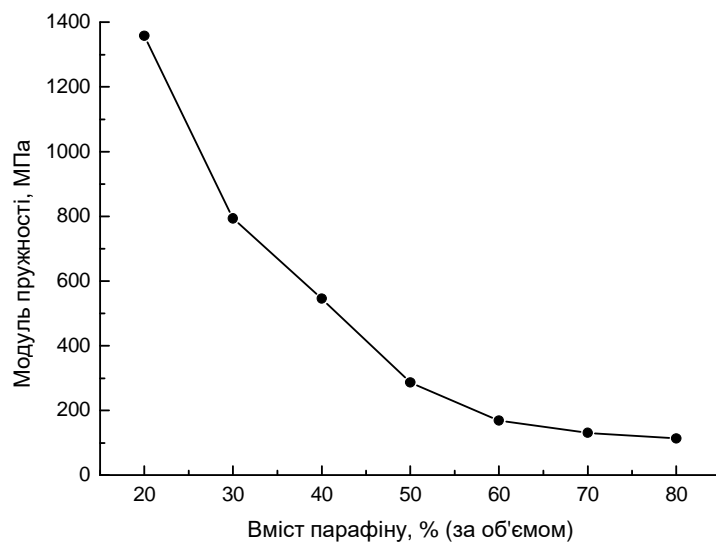


Рисунок 7 – Розрахункові значення модуля пружності композитів Fe-парафін залежно від кількості парафіну

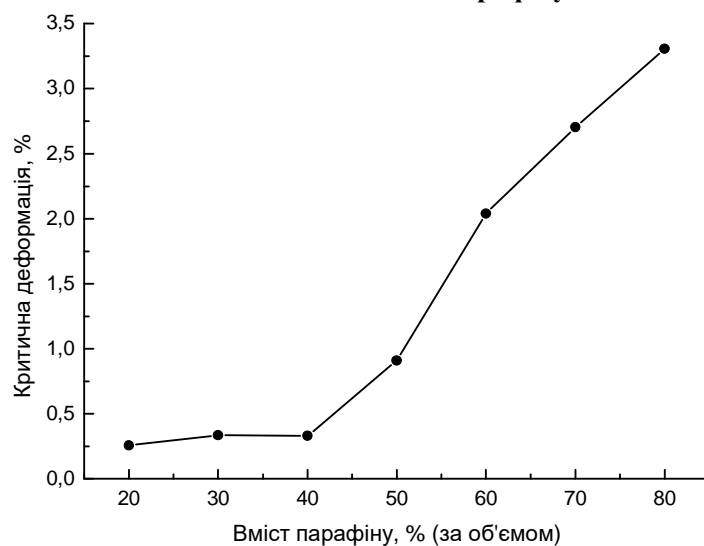


Рисунок 8 – Розрахункові значення критичної деформації композитів Fe-парафін залежно від кількості парафіну

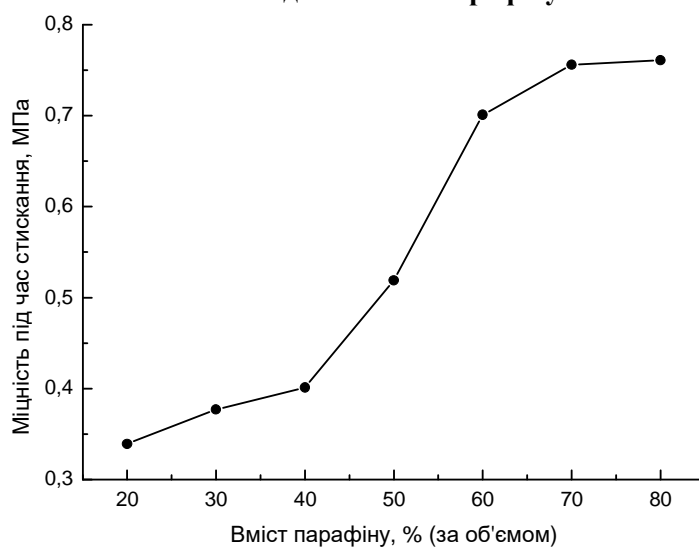


Рисунок 9 – Залежність розрахованого значення межі міцності на стиснення за Мізесом композиту Fe-парафін від кількості парафіну

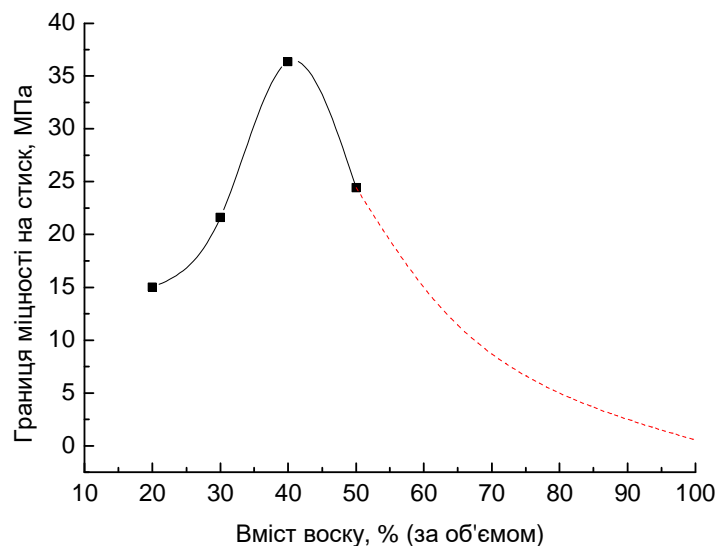


Рисунок 10 – Залежність міцності під час стискання зразків порошок Ni-віск від вмісту воску

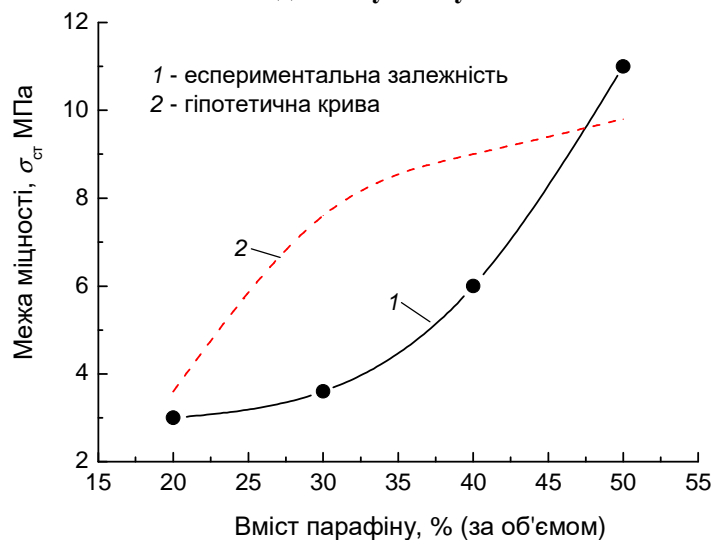


Рисунок 11 – Залежність міцності під час стискання зразків порошок Fe-парафін від вмісту парафіну

Fe-парафін зростає, а в системі порошок Ni-віск зменшується аж до міцності чистого воску.

З позицій теорії [9, 10], міцність системи порошок металу-органічне (не кристалічне) зв'язуюче зі збільшенням вмісту зв'язуючого повинна або весь час зменшуватися, або збільшуватися по опуклій кривій, наближаючись в обох випадках до міцності зв'язуючого. Якщо в системі превалює міцність адгезійного зв'язку, то міцність зі збільшенням вмісту зв'язуючого повинна весь час зменшуватися, тому що площа контактів метал-зв'язуюче весь час зменшується. Якщо ж превалює міцність когезійного зв'язку в зв'язуючому, то зі збільшенням вмісту зв'язуючого міцність повинна збільшуватися за опуклою кривою чи прямою, досягаючи міцності чистого зв'язуючого. В системі Ni-віск міцність на лівій вітці кривої збільшується, а сама ліва вітка є увігнутою. Така залежність свідчить

про те, що в досліджуваних системах діє багато чинників.

В системі порошок Ni-віск дендритна форма частинок нікелю забезпечує підвищення міцності композиту за рахунок механічного зчеплення частинок зі зв'язуючим і між собою. В результаті міцність композиту порошок Ni-віск з 20 % (за об'ємом) воску в 5 разів перевищує міцність композиту порошок Fe-парафін з тим же вмістом парафіну. Зі збільшенням вмісту зв'язуючого міцність композиту в обох системах зростає. Це зростання, на наш погляд, обумовлене переважаною дією когезійних зв'язків у прошарках зв'язуючого над дією адгезійних зв'язків між частинками і зв'язуючим. Після досягнення максимуму в системі Ni-віск міцність зменшується, тому що при високому вмісті зв'язуючого буде превалювати зменшення міцності композиту за рахунок зменшення

частки адгезійної складової. Таке зниження спостерігається в системі порошок Ni-віск, де вплив адгезійної складової дуже відчутна. Водночас в системі порошок Fe-парафін найбільший вплив має когезійна взаємодія, оскільки зі збільшенням вмісту зв'язуючого міцність зростає. На таку поведінку композитів впливає різна форма порошків нікелю та заліза, що безпосередньо впливає на міцність зчеплювання частинок порошку зі зв'язуючим.

Особливістю даних систем є те, що ліві вітки кривої є увігнутими. На наш погляд, це обумовлене значною пористістю зразків з малим вмістом зв'язуючого, бо їх фактична густина набагато менша адитивної. Зі збільшенням вмісту зв'язуючого фактична густина наближається до адитивної, тобто композит перестає бути пористим. Тоді залежність міцності від вмісту зв'язуючого забезпечується тільки за рахунок властивостей компонентів композиту і їх адгезивної взаємодії, зменшуючись до міцності чистого зв'язуючого.

Про те, що кривизна на лівій вітці кривої обумовлена, в основному, пористістю, свідчить також той факт, що для твердих сплавів WC-Co, пористість яких практично відсутня, ліва вітка кривої залежності міцності на стискання від вмісту пластичного зв'язуючого металу кобальту є прямолінійною і не залежить від розміру частинок WC [11].

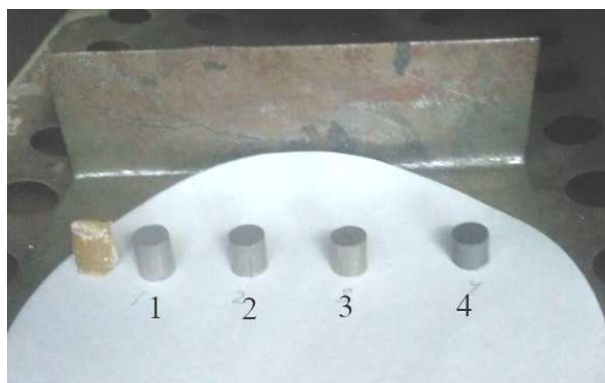
Кількісно визначити вплив кожного з факторів на міцність композитів зі зв'язуючим парафіном чи воском поки що неможливо.

Отримані значення міцності на стискання при 40-50 % (за об'ємом) зв'язуючого є достатніми, щоб ці композити не руйнувалися в друкуючій головці 3D-принтера. Тому було важливим встановити можливість видавлювання досліджуваних композитів крізь сопло інжектора. Для цього було досліджено вплив температури на стан зразків із вмістом зв'язуючого 20-50 % (за об'ємом).

Вплив вмісту зв'язуючого на формозміну зразків системи порошок металу – органічне зв'язуюче під час нагрівання

Спресовані зразки перед нагріванням поміщали на металеву підставку, застелену папером (рис. 12). Поряд зі зразками композитів зліва було поставлено зразок з воску чи парафіну. Зразки розміщали зліва на право з таким вмістом зв'язуючого: 20, 30, 40, 50 % (за об'ємом). Після цього підставку зі зразками поміщали в робочу зону сушильної шафи (рис. 13) та поступово нагрівали. Температуру фіксували за допомогою термометра, що вбудований в кор-

пус шафи. Репером служив зразок з чистого воску, який плавився при 63 °С. Враховуючи це, було визначено поправку на покази термометра, яка становила 61 °С. Стан зразків за різних температур показано на рис. 14 та 15.



1 – 20, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 50 %

Рисунок 12 – Зовнішній вигляд зразків з вмістом зв'язуючого (за об'ємом) перед завантаженням до сушильної шафи



Рисунок 13 – Сушильна шафа

З рисунку 14, а видно, що при 40 °С віск ще не розплавився, хоча змінив колір на більш світлий. Розміри і зовнішній вигляд зразків не змінилися.

При 63 °С віск почав плавитися, утворивши пляму на папері (рис. 14, б). Під зразком з 50 % (за об'ємом) воску з'явилася невелика пляма. Інші зразки були без змін. Отримані дані вказують на те, що за вмісту воску 20-40 % (за об'ємом) капілярні сили утримують розплавлений віск в порах зразків, а за вмісту 50 % (за об'ємом) незначна частина воску поглинається зі зразка папером. Форма зразків при цьому не змінюється.

При 85 °С зразок з воску розплавився повністю. Під зразком 50 % (за об'ємом) воску пляма стала більшою (рис. 14, в). Зразок з 20 % (за об'ємом) воску перемістили на інше місце. Форма і вигляд його не змінилися.



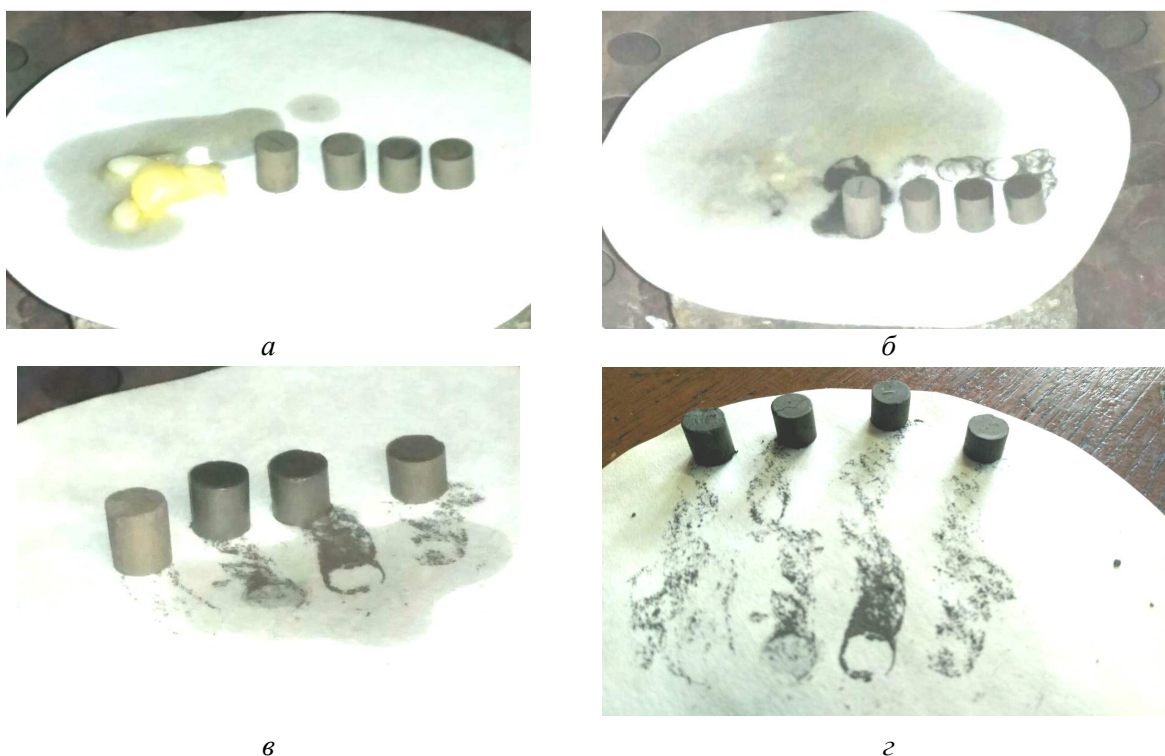
a – 40 °C; *б* – 63 °C; *в* – 85 °C; *г* – 97 °C; *д* – 119 °C; *е* – 145 °C; *ж* – 201 °C; *з* – 230 °C

Рисунок 14 – Зовнішній вигляд зразків Ні-віск за різних температур



a – перше переміщення; *б* – друге переміщення

Рисунок 15 – Зовнішній вигляд зразків Ні-віск після нагрівання в сушильній шафі



a – 50 °C; *б* – 90 °C; *в* – 180 °C; *г* – 240 °C

Рисунок 16 – Вид зразків Fe-парафін при різних температурах

При 97 °C віск продовжував розпливатися папером (рис. 14, *з*). Зразки перемістили на чисту поверхню. Від зразка з 50 % (за об'ємом) воску залишився тонкий слід металевого порошку.

При 119 °C віск продовжував розтікатися папером (рис. 14, *д*). Слід від порошку нікелю став помітним і у зразка з 40 % (за об'ємом) воску. Всі зразки зберігали свою форму навіть після незначного постукування, а зразок з 50 % (за об'ємом) воску надколовся.

При 145 °C воскова пляма майже не змінилась (рис. 14, *е*). Зразки не змінили своєї форми, але їх колір став більш світлим. З'явилася легка пара.

При 170 °C помітних змін не відбулося.

При 201 °C почав більш інтенсивно випаровуватися віск з паперової підкладки (рис. 14, *ж*). Решта – без змін.

При 230 °C віск почав випаровуватися із зразків (рис. 14, *з*). Пара була інтенсивною і здійснювалася над всією площею підставки.

Після досягнення 230 °C зразки виїняли з сушильної шафи (рис. 15). Під час першого переміщення за допомогою пінцета вони зберегли свою форму (рис. 15, *а*), але після зразків з 30-50 % (за об'ємом) залишилися сліди осипання. Після другого переміщення (рис. 15, *б*), зразок, що мав 50 % (за об'ємом) воску, зруйнувався. Від зразків з 30 і 40 % (за об'ємом) воску зали-

шилася суттєві сліди осипання. Зразок з 20 % (за об'ємом) воску практично не осипається.

Загалом можна відмітити, що зі зразків з вмістом воску 30-50 % (за об'ємом) при високій температурі спостерігається інтенсивне осипання, обумовлене слабкими зв'язками, навіть між дендритними частинками.

Найменша міцність між частинками порошку у композитах з 40 і 50 % (за об'ємом) воску. Тому можна вважати, що за високих (~ 200 °C) температур, коли розплавлений віск зберігається в об'ємі сопла екструдера 3D-принтера, зразки з вмістом 40-50 % (за об'ємом) воску можуть видавлюватися із сопла екструдера 3D-принтера. Зразок з 20 % (за об'ємом) воску досить міцний, порошок з нього не осипається, тож екструдувати його неможливою. При екструзії зразка з вмістом 30 % (за об'ємом) воску можуть виникати проблеми, пов'язані з швидким закупорюванням сопла, чи відсутністю розтікання розплавленого екструдованого матеріалу попереднім шаром виробу, що друкується.

Вплив нагрівання на стан зразків системи порошок Fe-парафін наведено на рисунку 16. Встановлено, що витікання парафину і осипання у всіх зразків починається вже за температури 90 °C. На наш погляд, це обумовлено менш міцними зв'язками між сферичними частинками заліза порівняно з дендритоподібними частин-

Література

ками нікелю. З підвищенням температури осипання стає більш інтенсивним, хоча форма зразків зберігається. Зразки 30-50 % (за об'ємом) парафіну, ймовірно, будуть екструдуватися. Висновок про можливість екструзії матеріалу з 20 % (за об'ємом) парафіну з сопла екструдера зробити важко, бо осипання цих зразків незначне. Для впевненого висновку необхідно провести спеціальні дослідження зі встановлення взаємозв'язку між здатністю зразків осипатися і екструдуватися із сопла екструдера.

Висновки

1. При використанні малов'язких, легкоплавких зв'язуючих (віск, парафін) фізико-механічні характеристики високонаповнених (≥ 50 % (за об'ємом)) композитів суттєво залежать від стану поверхні частинок вихідного порошку. Дендритна форма частинок нікелю при малих вмістах зв'язуючого (20-30 % (за об'ємом)) обумовлює більш високі мікротвердості і міцність під час стискання через більшу частку адгезійної складової.

2. Залежності фізико-механічних властивостей композитів при використанні як зв'язуючого воску чи парафіну залежать від багатьох факторів (стану частинок, співвідношення закритої і відкритої пористості), які важко визначити, тому обґрунтування отриманих залежностей проведено лише якісно, враховуючи явні переваги одного з факторів – адгезійного чи когезійного зв'язку і вмісту зв'язуючого.

3. Вперше встановлено, що наявність у зразках різних типів пористості обумовлює увігнутий характер лівої вітки кривої на залежності міцності під час стискання від вмісту зв'язуючого.

4. Вперше показано, що основною зміною стану пресовок з порошків металів і легкоплавкого зв'язуючого при нагріванні є збільшення здатності до осипання частинок порошку зі зразка за збільшенням вмісту зв'язуючого до 50 % (за об'ємом), що вказує на зменшення міцності адгезійних зв'язків між частинками. При більшій частці адгезійного зв'язку осипання є суттєво меншим і розпочинається при більш високій температурі.

5. На основі інтенсивності осипання зроблено висновок, що композити з вмістом 40-50 % (за об'ємом) легкоплавкого зв'язуючого можуть при високій температурі (≈ 200 °C) бути здатними до екструдювання з сопла екструдера 3D-принтера.

1. Guo N., Leu M.C. Additive manufacturing: Technology, applications and research needs. *Frontiers Mechanical Eng.* 2013. No. 8. P. 215–243. <https://doi.org/10.1007/s11465-013-0248-8>.

2. Cruz N., Santos, L., Vasco J., Barreiros F.M. Binder system for fused deposition of metals. *Proceedings of the Euro PM2013. Congress & Exhibition* (15–18 September 2013, Gothenburg, Sweden). EPMA: Greece, Athens, 2013. P. 79–84. URL: <https://www.epma.com/publications/euro-pm-proceedings/product/ep13021>.

3. Ryu S., Han S., Kim J., Moon H., Kim J., & Ko S.W. Tensile and compressive strength characteristics of Aluminized Paraffin Wax Fuel for various particle size and contents. *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers.* 2016. Vol. 20, No. 5. P. 70–76. DOI: 10.6108/KSPE.2016.20.5.070.

4. Ивановский Л. Е. Энциклопедия восков. Том 1. Воски и их важнейшие свойства / Пер. с нем. В.В. Зотовой; под ред. канд. геол.-минерал. наук В.Н. Муратова. Л.: Гостоптехиздат, 1956. 146 с.

5. Mohan N., Senthil P., Vinodh S., Jayanth N. A review on composite materials and process parameters optimisation for the fused deposition modelling process. *Virtual and Physical Prototyping.* 2017. Vol. 12, No. 1. P. 47–59. DOI: 10.1080/17452759.2016.1274490.

6. Kadiresh P.N. Mechanical characteristics of paraffin Wax-HTPB based hybrid rocket fuel. *Proc. of Int. Conf. of Aerospace and Mechanical Engineering.* 2019. P. 91–103. URL: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-15-4756-0_9

7. Панишко Ю.М., Ковцун В.І., Козій Р.С., Тарасов В.В. Комплексна характеристика бджолиного воску (Огляд літератури). *Здоровий спосіб життя: зб. наук. ст.* Львів, 2010. Вип. 49. С. 20–25.

8. Tafti A. A., Demers V., Vachon G., Brailovski V. Effect of binder constituents and solids loading on the rheological behavior of irregular iron-based feedstocks. *J. Manufacturing Sci. Eng.* 2021. Vol. 143, No. 3. P. 12. DOI: <https://doi.org/10.1115/1.4048268>.

9. Соломатов В.И. Развитие полиструктурной теории композиционных строительных материалов. *ИВУЗ: Строительство.* Новосибирск, 1985. № 8. С 58–64.

10. Соломатов В.И., Бобрышев А.И., Химлер К.Г. Полимерные композиционные материалы в строительстве. М.: Стройиздат, 1988. 308 с.

11. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. М.: Металлургия, 1976. 528 с.

References

1. Guo N., Leu, M.C. Additive manufacturing: Technology, applications and research needs. *Frontiers Mechanical Eng.* 2013, No. 8. P. 215–243. <https://doi.org/10.1007/s11465-013-0248-8>.
2. Cruz N., Santos, L., Vasco J., Barreiros F.M. Binder system for fused deposition of metals. Proceedings of the *Euro PM2013. Congress & Exhibition* (15–18 September 2013, Gothenburg, Sweden). EPMA: Greece, Athens, 2013. P. 79–84. URL: <https://www.epma.com/publications/euro-pm-proceedings/product/ep13021>.
3. Ryu S., Han S., Kim J., Moon H., Kim J., & Ko S.W. Tensile and compressive strength characteristics of Aluminized Paraffin Wax Fuel for various particle size and contents. *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers.* 2016. Vol. 20, No. 5. P. 70–76. DOI: 10.6108/KSPE.2016.20.5.070.
4. Ivanovskiy L. E. Entsiklopediya voskov. Tom 1. Voski i ih vazhneyshie svoystva / Per. s nem. V.V. Zotovoy; pod red. kand. geol.-mineral. nauk V.N. Muratova. L.: Gostoptehizdat, 1956. 146 p. [in Russian]
5. Mohan N., Senthil P., Vinodh S., Jayanth N. A review on composite materials and process parameters optimisation for the fused deposition modelling process. *Virtual and Physical Prototyping.* 2017. Vol. 12, No. 1. P. 47–59. DOI: 10.1080/17452759.2016.1274490.
6. Kadiresh P.N. Mechanical characteristics of paraffin Wax-HTPB based hybrid rocket fuel. *Proc. of Int. Conf. of Aerospace and Mechanical Engineering.* 2019. P. 91–103. URL: https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-981-15-4756-0_9
7. Panyshko Yu. M., Kovtsun V.I., Kozii R.S., Tarasov V.V. Kompleksna kharakterystyka bdzholynoho vosku (Ohliad literatury) *Zdorovy sposib zhyttia: zb. nauk. st. Lviv*, 2010. Vyp. 49. P. 20–25. [in Russian]
8. Tafti A. A., Demers V., Vachon G., Brailovski V. Effect of binder constituents and solids loading on the rheological behavior of irregular iron-based feedstocks. *J. Manufacturing Sci. Eng.* 2021. Vol. 143, No. 3. P. 12.
9. Solomatov V.I. Razvitie polistrukturnoi teorii kompozitsionnykh stroitelnykh materialov. *IVUZ; Stroitelstvo.* Novosibirsk, 1985. No 8. P. 58–64. [in Russian]
10. Solomatov V.I., Bobryshev A.I., Himmler K.G. Polimernye kompozitsionnye materialy v stroitelstve. M.: Stroiizdat, 1988. 308 p. [in Russian]
11. Tretyakov V.I. Osnovy metallovedeniya i tehnologii proizvodstva spechennykh tverdykh spлавov. M.: Metallurgiya, 1976. 528 p. [in Russian]