

Мищинов Б.П., Зиганшин И.Р., Порозова С.Е. Оптимизация параметров гелеобразования в водных суспензиях «диоксид титана – поливиниловый спирт» для 3D-печати // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2018. – Т. 20, № 4. – С. 67–71. DOI: 10.15593/2224-9877/2018.4.08

Mishchinov B.P., Zigan'shin I.R., Porozova S.E. Optimization of gel-casting parameters in aquatic "Titania - PVA" solutions for 3d-printing. *Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science*, 2018, vol. 20, no. 4, pp. 67–71. DOI: 10.15593/2224-9877/2018.4.08

ВЕСТНИК ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение
Т. 20, № 4, 2018
Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science
<http://vestnik.pstu.ru/mm/about/inf/>

DOI: 10.15593/2224-9877/2018.4.08
УДК 544.77:004.356.2

Б.П. Мищинов, И.Р. Зиганшин, С.Е. Порозова

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ
«ДИОКСИД ТИТАНА – ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ» ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ**

Объектом исследования данной статьи является 3D-печать как наиболее перспективное направление в аддитивных технологиях. Целями являются проверка пригодности керамических суспензий, использованных в гелевом литье, для 3D-печати керамики и выявление способов контроля наиболее важных для печати свойств. Гелевое литье как процесс создания керамических изделий из порошковых материалов и полимерных растворов (гелеобразователей) с образованием структурирующей сетки (гелированием) был выбран благодаря его перспективности в области создания прочных образцов. Использованы ранее проверенные суспензии «TiO₂ – водный раствор поливинилового спирта» в соотношении 1:1. В качестве способов контроля вязкости как одного из параметров, влияющих на возможность печати, использовались четыре добавки к гелеобразователю: глицерин, пропиленгликоль, твин 80 и полиметакрилат аммония, каждая из которых использовалась в количестве 10 об. %. В процессе проведения исследований выяснилось, что наибольшее влияние имеет другой фактор – скорость застывания суспензии на воздухе. После нескольких проверок было установлено, что некоторые суспензии способны релаксировать после выдержки, показывая при этом различные результаты при последовательных выдержках, равных по времени. Это может говорить о влиянии процесса гелирования, что подтверждается результатами исследования. Показана важность комбинации методов контроля ключевых свойств для достижения максимального результата. Использованный нами 3D-принтер протейшей модели позволяет говорить о возможности переноса разрабатываемой технологии на более сложные системы аддитивного производства. Суспензии с добавками твин 80 и пропиленгликоля показали удовлетворительные результаты текучести, однако требуют дальнейшего контроля скорости застывания на воздухе.

Ключевые слова: керамика, гелевое литье, аддитивные технологии, 3D-печать, глицерин, пропиленгликоль, твин 80, полиметакрилат аммония, вязкость, контроль текучести.

B.P. Mishchinov, I.R. Zigan'shin, S.E. Porozova

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

**OPTIMIZATION OF GEL-CASTING PARAMETERS
IN AQUATIC "TITANIA - PVA" SOLUTIONS FOR 3D-PRINTING**

The research object in this article is 3D-printing as the most prospect branch among additive technologies. The purpose was to investigate if gel-casting slurries would be applicable to 3d-printing of ceramics and to define methods of control for the most important properties of slurries. Gel-casting is a process of ceramics creating with the usage of powder materials and polymer solutions (gelation agents) that form structuring grid (gelation process), and the process was used due to it's prospects in acquiring durable samples. The "TiO₂ – aquatic solution of PVA" slurries that had been tested previously were used in this work. As the means of viscosity control four additions to gelation agent were used, that are glycerol, propylene glycol, Tween 80 and polymethacrylate ammonium; 10 % (vol.) of each were used. During the research it was found out that there's a property that affects 3D-printing the most – slurry drying rate. After multiple test it was found out that some suspensions can demonstrate "relaxing" effect after the delay by showing different viscosity at different delay times. Such result may tell us about the effect of gel-casting process, which is proved by further research. In this paper the importance of controlling methods combination for acquiring the best result is shown. The usage of a simple 3D-printer in this research allows us to tell about possibility to project the developed technology onto more complex systems of additive manufacturing. Slurries with Tween 80 and propylene glycol showed adequate fluidity, however further control of drying rate is required.

Keywords: ceramics, gel-casting, additive technologies, 3D-printing, glycerol, propylene glycol, Tween 80, polymethacrylate ammonium, viscosity, fluidity.

Введение

Высокая популярность аддитивных технологий обусловлена их революционностью, которую можно сравнить с появлением печатного станка. Как в XV в. изобретение Гуттенберга привело к началу роста уровня грамотности и ускорению распространения информации, способствовало последующей популярности протестантизма и развитию науки, так же и 3D-печать может стать технологией, которая изменит современную промышленность, а также важной потребительской технологией [1]. Производство деталей с использованием аддитивных технологий позволяет без лишних проблем создавать внутренние полости сложной формы. Высокая точность 3D-печати определяет ее превосходство над заливкой в форму и меньшую зависимость от качества механической обработки [2].

В настоящее время основной проблемой аддитивных технологий является их неуниверсальность, обусловленная малым выбором материалов. В металлургии активно развиваются направления 3D-печати различными металлами [3, 4], сплавами [5, 6] и композитами [7, 8], однако количество типов используемых полимеров [9] и керамики [10] все еще достаточно мало. Более того, вектор развития данного направления все более смещается в сторону разработки проприетарных (закрытых и защищаемых патентами) материалов для печати [11], что в будущем может стать помехой для полноценного и широкого внедрения 3D-печати в современную промышленность. Именно поэтому попытки создания относительно дешевых, экологически чистых материалов с малозатратным технологическим процессом производства являются важными для дальнейшего развития индустрии аддитивных технологий.

Известно, что одним из наиболее экологических методов получения пористых и компактных керамических изделий является метод гелевого литья [12, 13] из водных суспензий, при осуществлении которого содержание выгорающих добавок составляет менее 5 % от массы керамического порошка [14]. Метод основан на получении и заливке в форму суспензии из керамического порошка и водного раствора полимера с образованием гелевой структуры в процессе застывания. Сушка и спекание заготовки приводят к формированию изделия с достаточно высокой прочностью [15]. Обычно в методе гелевого литья используют ультрадисперсные порошки [16]. Свойства получаемой керамики во многом определяются реологическими характеристиками суспензий. В случае получения гелевой структуры не заливкой в форму, а 3D-

печатью необходимо решить такие проблемы, как высокая вязкость подобных суспензий и высокая скорость их застывания.

Цель проведенного исследования – изучить влияние различных добавок и температуры на вязкость суспензий диоксида титана в водном растворе поливинилового спирта и их пригодность для использования в 3D-печати.

Материалы и методики исследований

В качестве керамического порошка использовали порошок диоксида титана, который представлял из себя промышленный субмикронный порошок рутила [17]. Размер частиц 250 нм рассчитан по удельной поверхности.

В качестве гелеобразователя применяли поливиниловый спирт (ПВС) в виде 10%-ного водного раствора [18]. Соотношение порошок: дисперсионная среда при приготовлении суспензий составило 1:1.

Для снижения вязкости к раствору ПВС добавляли один из следующих реагентов: глицерин ($C_3H_8O_3$), пропиленгликоль ($C_3H_8O_2$), полиметакрилат аммония ($NH_4[(C_5O_2H_8)n]$) и твин 80 ($C_{64}H_{126}O_{124}$). Все использованные в качестве добавок вещества известны как поверхностно-активные вещества, способные активно изменять свойства водных растворов.

Добавки вводили в количестве 10 об. % в раствор гелеобразователя. Соотношение дисперсионной и дисперсионной сред при этом не изменяли.

Исследования вязкости проводили на реометре Rheotest RN4.1 (Messgerate Medingen GmbH, Germany) [19] с использованием цилиндрической системы K1 при нагрузке 2000 Па. Максимальная погрешность измерений 3 %.

В качестве 3D-принтера использовался Wanhao Duplicator I3 V2.1 (WANHAO Precision Casting Co., Ltd.). Дополнительно сконструирована система, позволяющая направлять суспензию во время печати посредством трубок и давления, создаваемого насосом, соединенным с шаговым мотором 3D-принтера зубчатой передачей.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена гистограмма, иллюстрирующая влияние добавок на вязкость суспензий на основе водного раствора поливинилового спирта.

Содержание добавки во всех случаях 10 об. %. Нагрузка 2000 Па.

Все использованные добавки позволяют снизить вязкость суспензий. Наилучший результат достигнут при введении твин 80. Ввиду специфики 3D-печати даже разница в значениях 0,08 Па·с мо-

жет играть большую роль, что было доказано на примере суспензий с полиметакрилатом аммония и твин 80, первая из которых оказалась слишком вязкой для использования, в то время как вязкость второй достигла удовлетворительной текучести. Уменьшение содержания полиметакрилата до 2 об. % почти не оказало воздействия на вязкость суспензии.

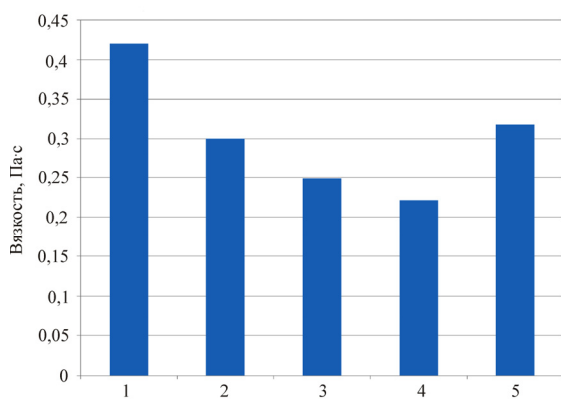


Рис. 1. Вязкость суспензий на основе поливинилового спирта в качестве дисперсионной среды: 1 – без добавок; 2 – с добавкой глицерина; 3 – с добавкой пропиленгликоля; 4 – с добавкой твин 80; 5 – с добавкой полиметакрилата аммония

Суспензии с добавками пропиленгликоля и глицерина показали положительные результаты в области снижения вязкости при температуре выше 40°, однако при этом была обнаружена другая проблема – высокая скорость застывания суспензии внутри сопла 3D-принтера. Исследования вязкости суспензий при значениях температуры 40, 60 и 90 °C показали, что нагрев вызывает постепенный рост вязкости, не связанный с открытостью системы, т.е. возможным снижением содержания дисперсионной среды. Подобный результат можно

объяснить наличием гелеобразования, в ходе которого образуется полимерная сетка, структурирующая частицы керамического порошка. Это подтверждается и тем, что в закрытой системе некоторые суспензии показывали способность релаксировать под большой нагрузкой (10 000 Па) после трех последовательных выдержек длительностью полчаса каждая, как показано на рис. 2. Можно заметить, что пики на начальном этапе характеризуют сопротивление сформированной структуры прикладываемому напряжению, а меньший их размер на втором и третьем времени выдержки говорит о необратимом разрушении полимерной сетки.

Установлено, что наиболее важным фактором, который предполагается контролировать с помощью температуры или модификации состава, является скорость высыхания суспензий на воздухе. Показано, что добавка твин 80 позволяет получить достаточно жидкую при комнатной температуре суспензию, которая быстро застывает при температуре выше 60 °C. Это позволяет обеспечить удовлетворительную скорость печати и отсутствие растекания суспензии.

В работе использовали простейший 3D-принтер Wanhao i3 Cura, технические ограничения которого определяют медленное развитие данной работы в области непосредственной 3D-печати. Излишне высокая минимальная температура нагрева сопла (170 °C), низкая максимальная скорость подачи материала и малые возможности в области создания алгоритма действий приводят к необходимости учитывать некоторые побочные факторы, в той или иной степени препятствующие практической проверке получаемых суспензий. Однако техническая простота используемого нами прибора позволяет транслировать полученные результаты на более совершенные модели. Известные работы

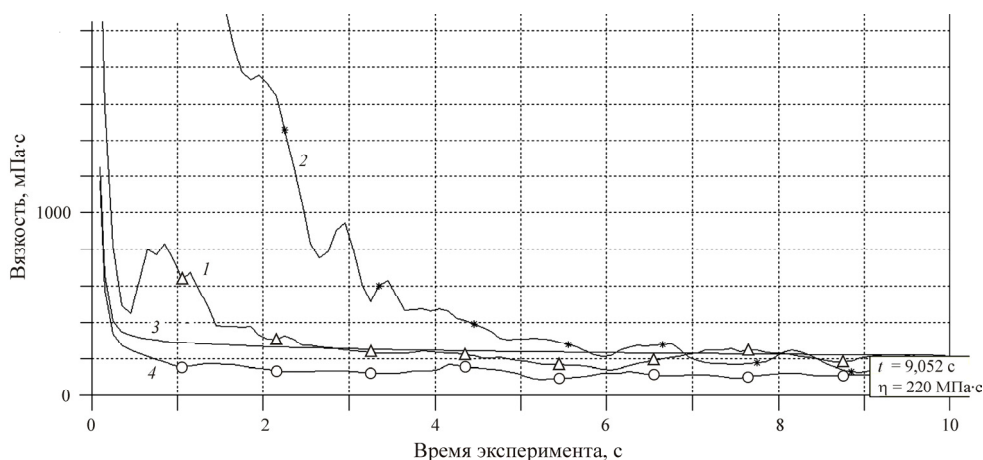


Рис. 2. Диаграммы измерения вязкости суспензии с 10 об. % твин 80 при разном времени выдержки: 1 – без выдержки; 2 – первая выдержка; 3 – вторая выдержка; 4 – третья выдержка. Все выдержки проводились последовательно в течение 30 мин каждая

в данной области [20] выполнены с использованием более затратных технологий на более дорогих приборах, что делает подобные результаты зависимыми от конкретного типа 3D-принтеров и зачастую конкретного проприетарного сырья.

Выводы

Исследована возможность применения суспензий, используемых в гелевом литье, для осуществления процесса 3D-печати. Результаты показали, что подобные составы могут быть использованы, однако требуется более тщательный контроль определенных параметров. Показана необходимость комбинации методов контроля для достижения наиболее подходящих результатов. Использование простого 3D-принтера дает нам возможность говорить о потенциальной универсальности разрабатываемой технологии.

Список литературы

1. 3D printed guns: The next John Moses browning will use GitHub // In Range TV. – URL: <https://www.youtube.com/watch?v=StafRn4mjj0> (accessed 6 August 2018).
2. Jianchao Zhang, Zhihong Yu. Overview of 3D printing technologies for reverse engineering product design // *Autom. Contr. and Comp. Sci.* – 2016. – Vol. 50, № 2. – P. 91–97. DOI: 10.3103/S0146411616020073
3. 3D gel-printing – an additive manufacturing method for producing complex shape parts / Xiangyuan Ren, Huiping Shao, Tao Lin, Hang Zheng // *Mater. and Design.* – 2016. – Vol. 101. – P. 80–87.
4. Spheroidization by plasma processing and characterization of stainless steel powder for 3d printing / Lina Ji, Changzhen Wang, Wenjie Wu [et al.] // *The Miner., Metals & Mater. Soc. and ASM Int.* – 2017. – Vol. 48A. – P. 4831–4841.
5. Van Humbeeck Jan Additive manufacturing of shape memory alloys // *Shap. Mem. Superelasticity.* – 2018. – Vol. 4. – P. 309–312.
6. Characterization of Ni–Ti alloy powders for use in additive manufacturing / Gozde S. Altug-Peduka, Savas Dilibalç [et al.] // *Russian J. of Non-Ferrous Metals.* – 2018. – Vol. 59, № 4. – P. 433–439.
7. On the formability of ultrasonic additive manufactured Al–Ti laminated composites / Irfan Kaya, O*Mer Necati Cora, Dog An Acar [et al.] // *Metal. and Mater. Trans. A.* – 2018. – Vol. 49, iss. 10. – P. 5051–5064.
8. 3D gel-printing of TiC-reinforced 316L stainless steel: influence of the printing parameters / Zhenhui Ji, Dechao Zhao, Junjie Hao [et al.] // *J. of Mater. Eng. and Perform.* – 2018. – Vol. 27, iss. 10. – P. 1–11.
9. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics / Zak C. Eckel, Chaoyin Zhou, John H. Martinet [et al.] // *Science.* – 01 Jan 2016. – Vol. 351, iss. 6268. – P. 58–62. DOI: 10.1126/science.aad2688
10. Peter Dorfinger, Jurgen Stampfl, Robert Liska. Toughening of photopolymers for stereolithography (SL) // *Mater. Sci. Forum.* – July 2015. – Vol. 825–826. – P. 53–59.

11. Rapid prototyping and manufacturing by gelcasting of metallic and ceramic slurries / Jurgen Stampfl, Hao-Chih Liu, Seo Woo Nam [et al.] // *Mater. Sci. and Eng.* – 2002. – A334. – P. 187–192.

12. Xu Guo. Gel casting of high strength ceramics / Chalmers University of Technol. – Sweden, 2011. – 45 p.

13. Gales Francois. Method for gel casting bodies from ceramic glass or metal powder // *Europ. publication server.* – URL: <http://www.epo.org/searching/free.html> (accessed 6 January 2016).

14. Cryogenic 3D printing of super soft hydrogels / Zhengchu Tan, Cristian Parisi, Lucy Di Silvio [et al.] // *Scientific Reports.* – 2017. – Vol. 7. – P. 2045–2322.

15. Galip Sarper KOÇLAR. Gelcasting of alumina ceramics with gelatin and carrageenan gum and investigation of their mechanical properties // *İzmir Institute of Technology.* – 2013. – Vol. 35. – P. 1–60.

16. Мишинов Б.П., Порозова С.Е. Формирование структуры материала в процессе гелевого литья нанопорошка диоксида титана // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2014. – № 3. – С. 37–42.

17. Мишинов Б.П., Порозова С.Е. Оптимизация условий получения пористой керамики гелевым литьем субмикронного порошка диоксида титана // *Современные проблемы науки и образования.* – 2015. – № 2.

18. Зиганшин И.Р. Пористые материалы на основе диоксида циркония, допированного оксидами иттрия и церия: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Пермь, 2012. – 18 с.

19. Boitsova A.A., Kondrasheva N.K. Rheological properties of hydrocarbon systems with a high content of resins and asphaltenes // *J. of Eng. Phys. and Therm.* – 2018. – Vol. 91, № 4. – P. 1038–1046.

20. Additive manufacturing of bioactive glasses and silicate bioceramics / R. Gmeiner, U. Deisinger, J. Schönherr, B. Lechner, R. Detsch, A.R. Boccaccini, J. Stampfl // *J. Ceram. Sci. Tech.* – 2015. – Vol. 06(02). – P. 75–86. DOI: 10.4416/JCST2015-00001

References

1. 3D printed guns: The next John Moses browning will use GitHub. In Range TV. URL: <https://www.youtube.com/watch?v=StafRn4mjj0> (accessed 6 August 2018).
2. Jianchao Zhang, Zhihong Yu. Overview of 3D printing technologies for reverse engineering product design. *Autom. Contr. and Comp. Sci.*, 2016, vol. 50, no.2, pp. 91–97. DOI: 10.3103/S0146411616020073.
3. Ren X., Shao H., Lin T., Zheng H. 3D gel-printing – an additive manufacturing method for producing complex shape parts. *Materials and Design*, 2016, vol. 101, pp. 80–87.
4. Ji L., Wang Ch., Wu W. Spheroidization by plasma processing and characterization of stainless steel powder for 3d printing. *The Miner., Metals & Mater. Soc. and ASM Int.*, 2017, vol. 48A, pp. 4831–4841.
5. Van Humbeeck Jan. Additive manufacturing of shape memory alloys. *Shape Memory and Superelasticity*, 2018, vol. 4. – P. 309–312.

6. Gozde S. Altug-Peduka, Savas Dilibalç. Characterization of Ni-Ti alloy powders for use in additive manufacturing. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2018, vol. 59, no. 4, pp. 433–439.

7. Irfan Kaya, O*Mer Necati Cora, Dog An Acar. On the formability of ultrasonic additive manufactured Al-Ti laminated composites. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2018, vol. 49, iss. 10, pp. 5051–5064.

8. Zhenhui Ji, Dechao Zhao, Junjie Hao. 3D gel-printing of TiC-reinforced 316L stainless steel: influence of the printing parameters. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2018, vol. 27, iss. 10, pp. 1–11.

9. Zak C. Eckel, Chaoyin Zhou, John H. Martine. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics. *Science*. 01 Jan 2016, vol. 351, iss. 6268, pp. 58–62. DOI: 10.1126/science.aad2688.

10. Peter Dorfinger, Jurgen Stampfl, Robert Liska. Toughening of photopolymers for stereolithography (SL). *Materials Science Forum*. July 2015, vol. 825–826, pp. 53–59.

11. Jurgen Stampfl, Hao-Chih Liu, Seo Woo Nam. Rapid prototyping and manufacturing by gelcasting of metallic and ceramic slurries. *Materials Science and Engineering*, 2002, A334, pp. 187–192.

12. Xu Guo. Gel casting of high strength ceramics. *Chalmers University of Technology*, Sweden, 2011, 45 p.

13. Gales Francois. Method for gel casting bodies from ceramic glass or metal powder. *European Publication Server*. URL: <http://www.epo.org/searching/free.html> (accessed 6 January 2016).

14. Zhengchu Tan, Cristian Parisi, Lucy Di Silvio. Cryogenic 3D printing of super soft hydrogels. *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, pp. 2045–2322.

15. Galip Sarper KOÇLAR. Gelcasting of alumina ceramics with gelatin and carrageenan gum and investigation of their mechanical properties. *İzmir Institute of Technology*, 2013, vol. 35, pp. 1–60.

16. Mishchinov B.P., Porozova S.E. Formirovanie struktury materiala v protsesse gelevogo lit'ia nanoporo-roshka dioksida titana [Formation of the structure of the material in the process of gel casting titanium dioxide nanopowder]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mashinostroenie, materialovedenie*, 2014, no. 3, pp. 37–42.

17. Mishchinov B.P., Porozova S.E. Optimizatsiia uslovii polucheniia poristoi keramiki gelevym lit'em submikronnogo poroshka dioksida titana [Optimization of conditions for obtaining porous ceramics by gel casting of submicron titanium dioxide powder]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniia*, 2015, no. 2.

18. Zigan'shin I.R. Poristye materialy na osnove dioksida tsirkoniia, dopirovannogo oksidami ittriia i tseriia

[Porous materials based on zirconium dioxide doped with yttrium and cerium oxides]. Abstract of Ph. D. thesis. Perm', 2012, 18 p.

19. Boitsova A.A., Kondrasheva N.K. Rheological properties of hydrocarbon systems with a high content of res-ins and asphaltenes. *Journal of Engineering Physics*, 2018, vol. 91, no. 4, pp. 1038–1046.

20. Gmeiner R., Deisinger U., Schönherr J., Lechner B., Detsch R., Boccaccini A.R., Stampf J. Additive manufacturing of bioactive glasses and silicate bioceramics. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 2015, vol. 06(02), pp. 75–86. DOI: 10.4416/JCST2015-00001

Получено 16.10.18

Опубликовано 20.12.18

Об авторах

Мишинов Борис Павлович (Пермь, Россия) – аспирант кафедры материалов, технологий и конструирования машин Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: clay1326@gmail.com.

Зиганшин Ильдар Равимович (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры материалов, технологий и конструирования машин Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: zigildar@yandex.ru.

Порозова Светлана Евгеньевна (Пермь, Россия) – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры материалов, технологий и конструирования машин Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: sw.porozova@yandex.ru.

About the authors

Boris P. Mishchinov (Perm, Russian Federation) – Postgraduate Student, Department of Machine Construction and Technologies of Material Processing, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: clay1326@gmail.com.

Ildar R. Zigan'shin (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor, Department of Machine Construction and Technologies of Material Processing, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: zigildar@yandex.ru.

Svetlana E. Porozova (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Machine Construction and Technologies of Material Processing, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: sw.porozova@yandex.ru.