

**О. О. Матвійчук**, канд. техн. наук, **Є. О. Пашенко**, д-р техн. наук, **В. П. Бондаренко**, член-кор. НАН України, **О. В. Євдокимова**, **М. О. Юрчук**, **І.О. Гнатенко**, кандидати технічних наук, **О. М. Барановський**, мол. наук. співроб.

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

## РОЗХІДНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО 3D ДРУКУ ТВЕРДОСПЛАВНИХ ЗАГОТОВОК

*Основна задача роботи – продемонструвати можливість виготовлення твердосплавних заготовок 3D друком методом поширювального наплавлення та виготовити для цього відповідний розхідний матеріал. В роботі обґрунтовано вибір вихідних складових зв'язуючої системи для виготовлення розхідного композитного матеріалу – філаменту, що наповнений твердосплавною сумішшю придатного для виготовлення заготовок твердих сплавів 3D друком методом поширювального наплавлення. Обґрунтовано об'ємний вміст твердосплавної суміші в полімерному зв'язуючому. Описано послідовність виготовлення філаменту; проведені випробування філаменту 3D друком. Основою зв'язуючої системи були парафін та подвійний сополімер етилену, що містив еластичну, суміщуючу та адгезійну складові. Вміст наповнювача був 40, 50, 55, 60 % (об.). В якості наповнювача використовували середньозернисті твердосплавні суміші BK20 та BK8. Встановлено, що оптимальний вміст наповнювача повинен складати 50 % (об.). Якість надрукованих виробів в значній мірі буде залежати від однорідності та рівномірності розмірів філаменту по діаметру, точності калібровки сопла принтера над робочою поверхнею, температур друку та основи. З надрукованих твердосплавних заготовок було видалено полімерне зв'язуюче шляхом термодеструкції в дві стадії: при 150 °С 60 хв та 300 °С 60 хв, та проведено подальше пробне спікання заготовок при температурі 1400 °С 30 хв в середовищі аргону. Для отримання спечених заготовок без пор та η-фази необхідно проводити якісну відгонку зв'язуючого у відновлювальному захисному середовищі. 3D друк методом поширювального наплавлення є перспективним для виготовлення плоских деталей складної форми інструментального призначення.*

**Ключові слова:** *тверді сплави, 3D друк, високонаповнені полімери, адитивне виробництво*

### Вступ

Виробництво твердих сплавів адитивними методами швидко розвивається [1–3]. Адитивне виробництво дозволяє виготовляти деталі складної форми без використання сталевих оснащень та скорочує час виготовлення. Основні методи адитивного виробництва, їх недоліки та переваги, які дозволяють здійснювати 3D друк твердосплавних виробів, детально розглянуті в роботах [1, 3]. Але безпосередньо для виробництва твердих сплавів на теперішній час придатні лише методи заготівельного виробництва: формування – відгонка – спікання. Формування здійснюється методами струмінного друку *Binder Jetting (BJ3DP)* [4] та термопластичного 3D друку, відомого як *Fused Deposition Modeling (FDM)*, високонаповненою полімерною суспензією [5]. Терміни *Binder Jetting (BJ3DP)* та *Fused Deposition Modeling (FDM)* є загально прийнятими в адитивному виробництві [6].

*BJ3DP* дозволяє друкувати будь-які заготовки за умови, що використовуються гранули твердосплавної суміші розміром близько 50 мкм, які під час 3D друку склеюються між собою полімерним в'язучим, а отримані заготовки після видалення зв'язуючого спікаються під тиском аргону до 7 МПа [3]. Недоліком методу є лише вартість струмінного 3D принтера, необхідність використання мікрогранул ультрадисперсної твердосплавної суміші та печей компресійного спікання.

Перевагою *FDM* методу є його простота та дешевизна, що дозволяє використовувати, по суті, домашній 3D принтер. Для нього лише необхідно виготовити якісний філамент, наповнений твердосплавною сумішшю. До філаменту висуваються жорсткі вимоги по точності його діаметру та овальності, які повинні складати  $1,75 \pm 0,05$  мм [2, 6]. Оптимізація траєкторії руху друкуючої головки 3D принтера та в'язкості розплаву високонаповненого полімеру дозволяють надрукувати заготовку практично без внутрішніх пор та мікроканалів [2] і після звичайного рідкофазного спікання отримати практично безпористий виріб. Ці два методи близькі до звичайного твердосплавного виробництва.

В порошковій металургії 3D-принтерні технології використовуються поки що рідко через високу вартість розхідних матеріалів. На ринку пропонуються філаменти на основі порошків бронзи, міді, нержавіючої сталі, вольфраму [7]. Розхідні матеріали на основі твердосплавних сумішей ще не продаються. Деякі складові розхідних матеріалів та методи підготовки порошків в публікаціях не розкриваються. Тому подальше використання 3D-принтерних технологій в твердосплавному виробництві в значній мірі залежить від розробки ефективних 3D-принтерних розхідних матеріалів.

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України має значний досвід з розробки технологій виготовлення твердосплавних виробів з використанням різних пластифікаторів: каучуку, воску, парафіну, полівінілового спирту. Але роботи по виготовленню твердосплавних сумішей на основі термопластів або термопластичних еластомерів для використання в 3D друці ще не проводились, а тому виконуються вперше.

Виходячи з цього, метою роботи було зробити вибір вихідних компонентів зв'язуючої системи, провести її наповнення твердосплавною сумішшю та виготовити розхідний робочий матеріал – філамент, перевірити його придатність до 3D друку заготовок з твердосплавних сумішей, відгонки полімерного зв'язуючого та подальшого спікання.

### **Вибір вихідних матеріалів**

В практиці виготовлення твердих сплавів при формуванні виробів, як правило, використовують парафін та синтетичний каучук. Для виготовлення складнопрофільних виробів з твердих сплавів ефективно використовувати парафін, бо він на стадії відгонки видаляється повністю, не залишаючи золи та вільного вуглецю в заготівці. Особливість композиції WC з Co або Ni, та зв'язуючим їх синтетичним каучуком така, що можна отримати щільний виріб після відгонки каучуку та спікання навіть при критично малому тиску пресування, тобто при великій пористості або великому вмісту пластифікатора, про що зазначав Івенсен [8]. Це робить виготовлення заготовок з твердих сплавів 3D друком методом *FDM* перспективним, оскільки вміст полімерного зв'язуючого може досягати 50 % (об.). Вміст такої кількості зв'язуючого в технології твердосплавного виробництва використовується здавна, коли необхідно отримати довгомірні вироби мундштучним пресуванням [9] або вироби складної форми інжекційним формуванням металевих чи метало-керамічних порошків [10].

При мундштучному пресуванні достатньо використовувати чистий парафін у кількості 50% (об.), але у чистому вигляді застосування парафіну для виготовлення композитних філаментів не годиться через недостатню міцність парафіну та малу адгезію до сферичних частинок наповнювача при кімнатній температурі [11]. В підігрітому стані, такі філаменти стають гнучкими, але вони не мають достатньої жорсткості, щоб бути проштовхнутими через канал розріджувача 3D принтера без деформації філаменту. Збільшити міцність можливо, якщо використовувати частинки з розвиненою дендритною поверхнею [12] та додаванням більш міцного полімеру [13].

При інжекційному формуванні зв'язуюча система є багатокомпонентною, щоб забезпечити необхідні реологічні властивості [10, 14] високонаповненої суспензії для

заповнення форми при певній температурі та тиску, забезпечити міцність заготовки при її транспортуванні, відгонці в'язучого та спіканні.

Зв'язуюче для інжекції, як правило, складається з суміші парафіну або восків з поліетиленом або поліпропіленом з додаванням карбонових кислот. Філаменти виготовити на основі такої композиції можливо лише у вигляді коротких стержнів [15] довжиною до 500 мм через їх ламкість. Такі стержні придатні для 3D друку методом *FDM*, але використання стержнів не забезпечує безперервності процесу 3D друку і, як наслідок, призводить до появи дефектів у виробках, простою обладнання.

Для отримання гнучкого довгомірного філаменту дослідники в якості основи використовують термоеластомери в поєднанні з більш міцним полімером, але їх кількість і тип залишаються нерозкритими з комерційних причин. Також додають деяку кількість воску, спорідненого до основного полімеру для регулювання в'язкості та диспергатори наповнювача, адгезиви. Такі композитні філаменти потребують високих 220–245 °С температур друку [6]. При таких температурах можуть починати відбуватися процеси термодеструкції полімерів та випаровування їх складових через активну дію дисперсних металів, таких як Co, Ni або залізо [16].

Для виготовлення гнучких філаментів можна також використовувати поліетилен або поліпропілен в чистому вигляді, але за нашим досвідом ми знаємо, що у такому випадку ступінь наповнення складає лише 25–30 % (об.), а отримати філамент зі ступенем наповнення більше 40 % нам не вдалося через перерозподіл зв'язуючого таким чином, що густина філаменту на виході з сопла екструдера була більшою і відповідала ступеню наповнення 60 % (об.); як наслідок, велике тертя об стінки сопла екструдера практично зупинило процес видавлювання філаменту. Нами проведено оцінку в'язкості системи при вмісті наповнювача 40, 50 та 60 % (об.) у чистому поліпропілені. В'язкість змінювалася від 4000 до 155000 Па·с, а додавання лише 30 % (об.) парафіну до поліпропілену зменшує цей показник в рази, відповідно 1500, 4500 та 59000 Па·с. Тобто, парафін відіграє роль пластифікатора та дозволяє провести наповнення більше 40 % (об.), але менше 60 % (об.). Більш точне наближення по вмісту наповнювача було нами зроблено в роботі [12], де ми досліджували вплив вмісту зв'язуючого на міцність при стиску зразків, наповнених сферичними частинками заліза та дендритними частинками нікелю, а також вплив температури на формозміну відповідних зразків. Нами було встановлено, що максимум міцності досягається при ступені наповнення 50 % (об.).

Отже, робочий матеріал для виготовлення філаменту, придатного для 3D друку, повинен складатися з дрібнодисперсної твердосплавної суміші, парафіну, поліетилену або поліпропілену з додаванням диспергатора, адгезиву та термоеластопласту для надання гнучкості, щоб забезпечити можливість намотування філаменту на бобіну діаметром  $\geq 100$  мм.

Парафін в складі зв'язуючої системи, окрім зниження в'язкості, забезпечує більш тугоплавкого термопласту змочування наповнювача, але разом з тим він призводить до зниження його міцності. Мікроструктури та залежність міцності від складу добре висвітлено в літературі [17, 18]. Для того, щоб підвищити гнучкість високонаповненого полімеру, необхідно до зв'язуючої системи додавати термоеластомери; але для того, щоб їх поєднати з поліетиленом, поліпропіленом або іншим термопластом, необхідно використовувати їхні сополімери. Найкраще для таких цілей підходять багатокомпонентні сополімери з різними функціональними групами, тому що вони мають низьку температуру плавлення, високу текучість, здатні створювати просторові сітки [19]. Створити такі сополімери в звичайних умовах складно. Тому необхідно використовувати те що пропонує сучасна хімічна промисловість.

Для покращення гнучкості філаментів ми використали подвійний сополімер етилену: перша привита група в якому є бутілакрилат [20], що забезпечує необхідну гнучкість; друга

функціональна група – це гліциділметакрилат [21], який є згущувачем парафіну, утримує каркас з наповнювача до високих температур відгонки, а також забезпечує адгезію до наповнювача і при температурі 180 °С призводить до твердіння заготовки, що забезпечує необхідну міцність надрукованим виробам. Такий полімер є реакційно здатним або термореактивним і в подальшому буде скорочено позначатися – ТР полімер або ТРП. Температура його плавлення 110 °С, а текучість 8 г/10 хв.

### Методика приготування філаменту для 3D друку

В роботі ми виготовляли філаменти зі ступенем наповнення твердосплавною сумішшю 40; 50; 55; 60 % (об.). Кількість парафіну в зв'язуючому становила 70 % (об.), відповідно полімеру – 30 % (об.). Така кількість парафіну обумовлена його здатністю розчинятися в полімерах типу поліетилен та поліпропілен з утворенням двох взаємопроникаючих просторових сіток [17, 18] і не витікати з них.

Приготування термопластичної суміші на основі парафіну та ТР полімеру з додаванням твердосплавної суміші (наповнювача) здійснювали шляхом механічного перетирання розігрітої маси керамічним товчачиком в керамічному тиглі (рис. 1, а).

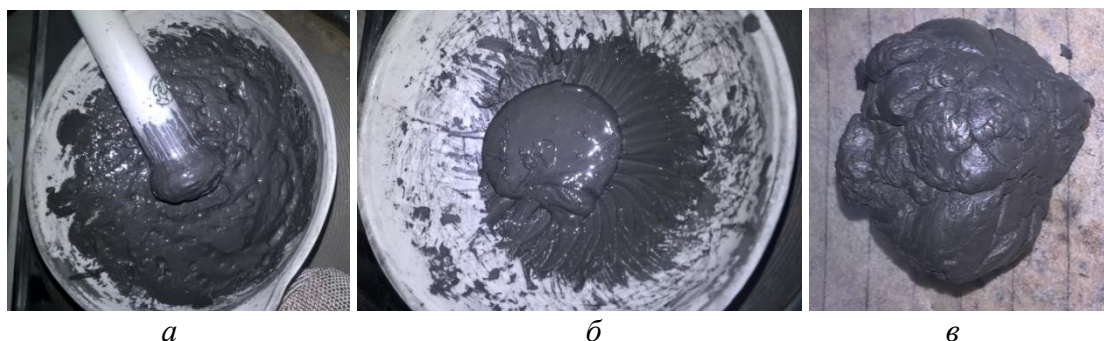


Рис. 1. Замішування наповнювача з сумішшю парафіну та ТР полімеру: а – розтирання розплаву суміші парафіну з ТР полімеру і наповнювачем; б – розплав замішаної суміші; в – охолоджена та вилучена з тиглю суміш

Для цього здійснювали такі дії: 1) розтоплення парафіну до рідкого стану; 2) додавання ТР полімеру та підвищення температури до 110 °С з одночасним перетиранням суміші для



Рис. 2. Завантажені в екструдер подрібнені кусочки високонаповненої термопластичної маси (а) та гранули для екструзії філаменту (б)

завантаження в екструдер для видавлювання філаменту (рис. 2, а).

Вимірювання температури під час приготування суміші здійснювали дистанційно пірометром FLUS IR-827 [22]. Екструзію філаментів здійснювали за допомогою

прискорення розчинення парафіну в ТР полімері (до отримання гелеподібного стану); 3) або одночасне додавання наповнювача та підйом температури до 150 °С з одночасним перемішуванням та перетиранням до утворення однорідної сметаноподібної маси (рис. 1, б); 4) охолодження та вилучення пластичної суміші (рис. 1, в); 5) подрібнення замішаної суміші на кусочки розміром ~ 5 – 10 мм та їх

лабораторного одношнекового екструдера *Wellzoom desktop filament extruder* [23] з постійною швидкістю обертання, змінним параметром була лише температура екструзії.

Температура екструзії філаментів знаходилася в діапазоні від 58 до 68 °С і для різних сумішей підбиралася з кроком  $\pm 1^\circ\text{C}$  від більшої до меншої. При температурі менше 58 °С екструзія філаменту не відбувалася, при температурі 68 °С і більше неможливо отримати рівний філамент через значне розмягчення. Після першої екструзії отриманий філамент був нерівномірний по діаметру та густині, тому з нього було нарізано гранули довжиною до 5 мм (рис. 2, б) та проведено повторну операцію екструзії до 3-5 разів зі зменшенням температури таким чином, щоб на виході із сопла виходив філамент діаметром 1,6–1,75 мм у твердому стані, без деформацій, прогинання чи розбухання.

У випадку використання гранул екструзія відбувається значно швидше, ніж при використанні кусочків застиглої маси: наприклад, наважка гранул масою 60 г екструдувалася за 10 хв. Процес екструзії та намотування філаменту приведений на рис. 3.



Рис. 3. Процес екструзії та намотування філаменту

В результаті екструзії кусків суміші та її гранул було отримано філамент (рис. 4) діаметром 1,6–1,75 мм, злам якого був досліджений на електронному мікроскопі (рис. 5) в Центрі електронної мікроскопії Інституту матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». З рис. 5, а видно, що філамент є однорідним, а всі частинки твердосплавної суміші повністю вкриті зв'язуючим (рис. 5, б, в), руйнування відбувається по зв'язуючому. Присутня незначна кількість пустот розміром 2–5 мкм, обумовлена захопленням повітря та недосконалістю перемішування в лабораторному екструдері.



Рис. 4. Екструдований філамент на основі парафіну, ТР полімеру та твердосплавної суміші ВК8 або ВК20, діаметр філаменту 1,6–1,75 мм

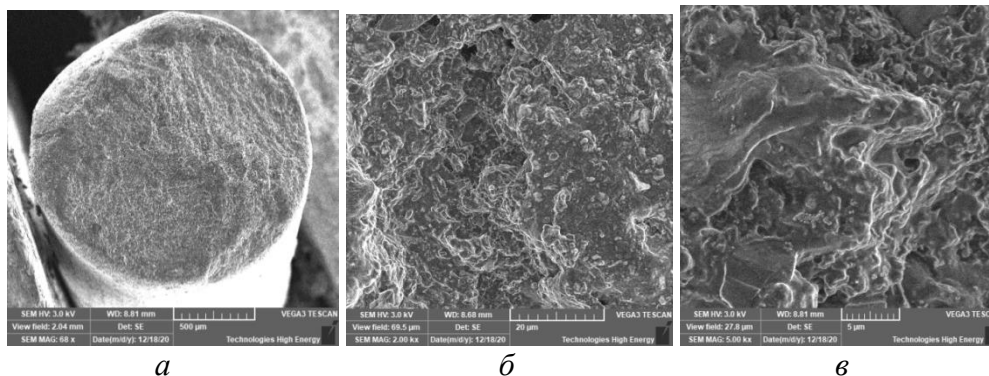


Рис. 5. Електронно-мікроскопічне зображення зламу філаменту, що наповнений 50 % (об.) твердосплавною сумішшю ВК20, а зв'язуюче містить 70 % парафіну

Випробовування придатності до 3D друку виготовлених філаментів здійснювали з допомогою 3D-принтера *Prusa i3* на поверхню чистого боросілікатного скла. Моделями для 3D друку було обрано ½ штапика розміром 6×6×45, фрезу, кільце, пластину (рис. 6).

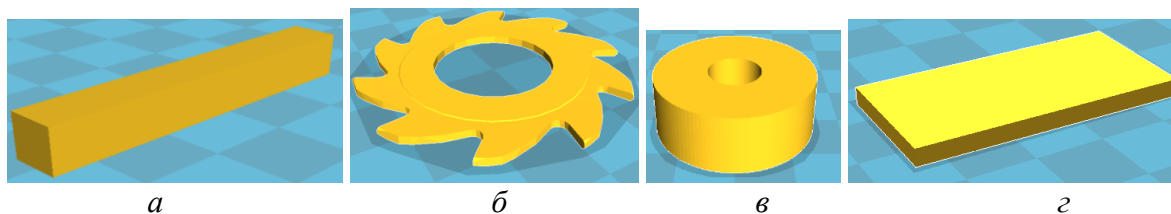


Рис. 6. Моделі для генерації G-коду і 3D-друку: штапик розміром 6×6×45 та модель заповнення; (а); фреза (б); кільце (в); пластина (г)

Генерацію G-коду принтера здійснювали за допомогою програми слайсера *Cura* [24]. Найважливіші параметри та їх значення, які ми задавали перед тим, як згенерувати G-код для друку на 3D-принтері *Prusa i3*, були наступні: температура сопла розріджувача, 140 – 150 °С; температура стола, 20-25°С; швидкість друку, 20–30 мм/с; товщина шару, 0,2 мм; товщина першого шару, 0,3 мм; густина заповнення, 100 %; профіль заповнення, кут растру ± 45°; діаметр сопла розріджувача, 1 мм; товщина стінки, 1 мм; відкат філаменту, вимкнений; діаметр філаменту, 1,6 мм; текучість, 100; швидкість вентилятора для охолодження, 255 об/хв; мінімальний час охолодження шару, 5 с.

### Результати експериментальних випробувань 3D друком робочих матеріалів (філаментів)

Термопластичну пасту, наповнену сумішшю 60 % (об.) ВК20, отримати не вдалося. Результатом змішування була лише непластична суха маса порошків. Це пов'язано з тим, що твердосплавна суміш має 20 % (мас.) частинок кобальту розміром близько 1 мкм, що вносить свій вклад в збільшення в'язкості розплаву зв'язуючого, та відповідно 80 % (мас.) частинок карбиду вольфраму розміром частинок 2,5 мкм. З іншого боку, вміст 60 % (об.) знаходиться поряд з критичним вмістом наповнювача, який за літературними даними [25] становить 64 % (об.), при якому в'язкість системи стрімко зростає. Додавання поверхнево активної речовини у кількості 0,5 г на 50 г суміші не дозволило покращити ситуації цієї системи, і лише при вмісті твердосплавної суміші 55 % (об.) було отримано термопластичну масу та виготовлено зразки філаменту; але вони не були придатні для друку через відсутність рідкої фази в процесі нагрівання, було лише розм'якшення. Значення густини, розраховані по формулі адитивності [25] та фактично визначені на філаменті, приведені в таблиці. Визначити твердість таких

матеріалів не вдалося через їх високу пластичність. Порівняно з ВК20 вдалося виготовити філамент з 60 % (об.) ВК8, але він також не був придатний для друку.

### Залежність густини та коерцитивної сили від вмісту твердосплавної суміші марок ВК8 та ВК20 у зв'язуючому

Вміст наповнювача, % (об.)	Співвідношення парафіну та ТРП, 70/30% (об.)			
	ВК8		ВК20	
	Властивості			
	Густина, г/см <sup>3</sup> Розр./Вимір	К.с., кА/м затвердлої пасти	Густина, г/см <sup>3</sup> Розр./Вимір	К.с., кА/м затвердлої пасти
60	9,25/9,3	11,4	8,46/–	–
55	8,55/8,1	12,0	7,84/6,8	17,0
50	7,86/7,5	9,9	7,21/6,5	15,9
40	6,47/6,5	6,7	5,94/5,1	15,7

З таблиці можна побачити, що значення коерцитивної сили застиглих замішаних сумішей масою 60 г доволі високі, що може свідчити про якісне замішування і відсутність крупних пор. Разом з тим, густина філаментів вказує на те, що деяка доля дрібніших пор може бути присутня, що підтверджується електронно-мікроскопічними зображеннями (рис. 6).

Температура 3D-друку філаментами, що наповнені сплавом 50% (об.) ВК20, складає 150 °С, а 40 % (об.) відповідно 140 °С. Причому основний вплив на якість надрукованого виробу здійснює температура основи, тому що зв'язуюча система воскоподібна і має високий ступінь наповнення, а це призводить до повільного охолодження надрукованих шарів виробу, тому розігрів може призвести до розтікання виробу (рис. 7, а).

Зразки надрукованих половинок штапиків з суміші ВК20 з вмістом у зв'язуючому 40 та 50 % (об.) приведені на рис. 7.

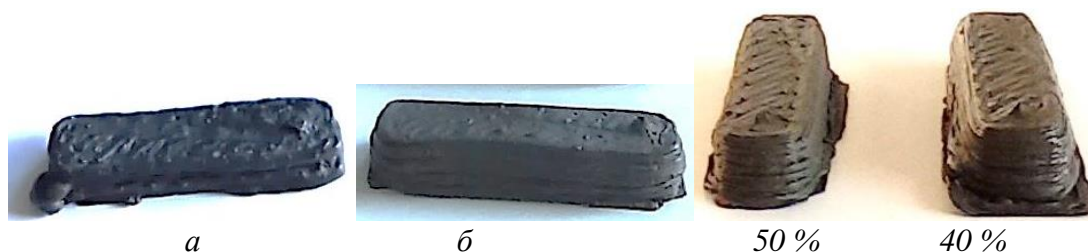


Рис. 7. Надруковані половинки штапиків з суміші ВК20 зі ступенем наповнення 40 (а) та 50 (б) % (об.), розміщені поряд (в)

Зразки з 40 та 50 % (об.) наповненням були відігнані двоступенево при 150 °С – 60 хв та 300 °С – 60 хв, та спечені при 1400 °С, 30 хв у кораксі в середовищі аргону (рис. 8). Лінійна усадка після спікання в обох випадках становила ~30 %. Графіт в мікроструктурі відсутній, але присутні пори 10–20 мкм (рис. 8, в) та домішки заліза, обумовлені підготовкою суміші в планетарному млині.

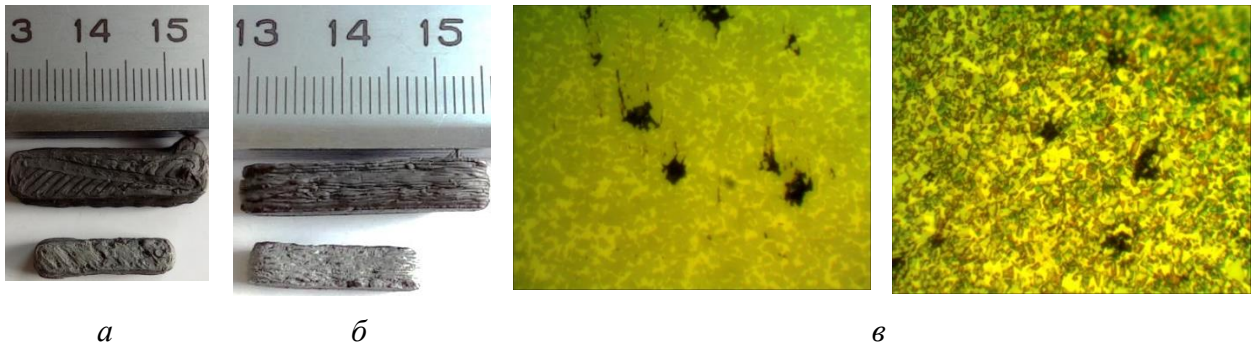


Рис. 8. Спечені при температурі 1400 °С, 30 хв половинки штапиків з ВК20: а – 40 % наповнення; б – 50 % наповнення; в – не травлена та травлена на фазу,  $\times 100$

По аналогії з ВК20 було виготовлено філаменти, що наповнені сумішшю ВК8: 50 % ВК8 + 50 % Зв. (70 % Парафін+30% ТРП) та 50 % ВК8 + 50 % Зв. (50 % Парафін+50% ТРП). Проведені відповідні випробовування 3D-друком деталей: фреза, пластина, кільце (рис. 9–10).

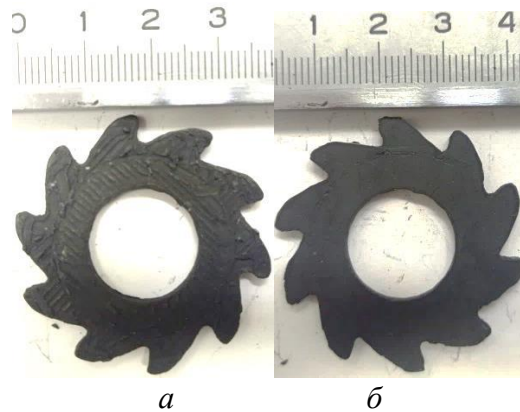


Рис. 9. Надрукована фреза з філаменту, наповненого сумішшю ВК8 50 % ВК8 + 50 % Зв. (70 % Парафін+30% ТРП): а – верх заготовки, б – низ заготовки



Рис. 10. Надруковані пластина та кільце з філаменту, наповненого сумішшю ВК8 50 % ВК8 + 50 % Зв. (50 % Парафін+50% ТРП): а – пластина, б – кільце (верх та низ)

Надруковані фрези ВК8 + 50 % Зв. (50 % Парафін+50% ТРП) були нормалізовані та спечені (рис. 11). Відбулася рівномірна усадка виробу, деформації та розривів не спостерігалось.



Рис. 11. Спечена у кораксі в середовищі аргону фреза, що була надрукована з філаменту, наповненого сумішшю ВК8 50 % ВК8 + 50 % Зв. (50 % Парафін+50% ТРП): а – верх заготовки, б – низ заготовки

### Висновки

1. Робочі матеріали на основі парафіну, що містить сополімер етилену з привитими функціональними групами, необхідними для надання гнучкості, міцності, сумісності з наповнювачем та адгезії, наповнені твердосплавними сумішами, є перспективними матеріалами для виготовлення філаментів, що потребують невисоких температур 3D друку на FDM принтері.
2. Оптимальний вміст наповнювача у зв'язуючому складає 50 % (об.).
3. Вагомий вплив на якість друку такими воскоподібними, з низькою температурою розм'ягчення та плавлення матеріалами здійснюють параметри 3D друку, зокрема температури соплота та основи, а якість поверхні залежить від рівномірності зазору між соплом та платформою для друку по всій площі.
4. Отримання безпористих виробів потребує проведення подальших досліджень з оптимізації процесу видалення зв'язуючого та спікання.

О. О. Matviichuk, Y. O. Pashchenko, V. P. Bondarenko, O. V. Evdokymova,  
M. O. Yurchuk, I.O. Hnatenko, O. M. Baranovsky

V. N. Bakul Institute for Superhard materials National Academy of Sciences of Ukraine

### CONSUMABLE MATERIAL FOR THERMOPLASTIC 3D PRINTING OF CEMENTED CARBIDE PARTS

The main task of the work is to demonstrate the possibility of manufacturing hard-alloy parts by 3D printing by layer-by-layer deposition and to manufacture the corresponding consumable composite material for this. The choice of the initial components of the binder system for the manufacture of a consumable composite material - a filament filled with a hard alloy mixture, suitable for the manufacture of hard alloy parts by 3D printing by layer-by-layer deposition is substantiated. The volumetric content of the hard alloy mixture in the polymer binder has been substantiated. The filament manufacturing sequence is described. Filaments were tested by 3D printing. The basis of the binder system was paraffin and a double ethylene copolymer containing elastic, combining and adhesive components. The filler content was 40, 50, 55, 60 % (vol.). Medium-grain size carbide mixtures of the VK20 and VK8 grades were used as a filler. It was found that the optimal filler content is 50 % (vol.). The quality of printed products are strongly depends on the uniformity and homogeneity of filament diameters; the accuracy of the calibration of the printer nozzle over the work surface, printing temperatures and work surface. The polymer binder was removed from the printed simples by thermal destruction in two stages: at 150 ° C for 60 min and 300 ° C for 60 min, and further test sintering of the simples was carried out at a temperature of 1400 ° C for 30 min in an argon atmosphere. To obtain sintered simples without pores and η phase, it is necessary to carry out high-quality removal of the binder in recovering and protective environment. 3D printing by layer-by-layer deposition is promising for the manufacture of plan parts of complex shape for instrumental purposes.

**Key words:** *Cemented carbides, 3D printing, highly filled polymers, additive manufacturing*

**А. А. Матвийчук, Е. А. Пашенко, В. П. Бондаренко, О. В. Евдокимова,  
Н. А. Юрчук, И.А. Гнатенко, А. М. Барановский**

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины*

### **РАСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНОЙ 3D ПЕЧАТИ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ ЗАГОТОВОК**

*Основная задача работы – продемонстрировать возможность изготовления твердосплавных заготовок 3D печатью методом послойного наплавления и изготовить для этого соответствующий расходный композитный материал. В работе обоснован выбор исходных составляющих связующей системы для изготовления расходного композитного материала – филамента, наполненного твердосплавной смесью, пригодного для изготовления заготовок твердых сплавов 3D печатью методом послойного наплавления. Обосновано объемное содержание твердосплавной смеси в полимерном связующем. Описана последовательность изготовления филаментов; проведены испытания филаментов 3D печатью. Основой связующей системы были парафин и двойной сополимер этилена, содержащий эластичную, совмещающую и адгезионную составляющие. Содержание наполнителя было 40,50, 55, 60% (об.). В качестве наполнителя использовали среднезернистые твердосплавные смеси марок BK20 и BK8. Установлено, что оптимальное содержание наполнителя составляет 50 % (об.). Качество напечатанных изделий в значительной степени будет зависеть от однородности и равномерности размеров филаментов по диаметру; точности калибровки сопла принтера над рабочей поверхностью, температур печати и основания. Из напечатанных твердосплавных заготовок было удалено полимерное связующее путем термодеструкции в две стадии: при 150 °С 60 мин и 300 °С 60 мин, и проведено дальнейшее пробное спекание заготовок при температуре 1400 °С 30 мин в среде аргона. Для получения спеченных заготовок без пор и η фазы необходимо проводить качественную отгонку связующего в восстановительной защитной среде. 3D печать методом послойного наплавления является перспективной для изготовления плоских деталей сложной формы инструментального назначения.*

**Ключевые слова:** *твердые сплавы, 3D печать, высоконаполненные полимеры, аддитивное производство*

#### **Література**

1. Kenneth J. A. Brookes Additive hardmetals: Johannes Pötschke of Fraunhofer IKTS surveys the field Metal // Powder Report. – 2018. – V. 73, N 3. – P. 128–132; <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2018.03.048>.
2. Lengauer W., Duretek I., Fürst M., Schwarz V., Gonzalez-Gutierrez J., Schuschnigg S., Kukla C., Kitzmantel M., Neubauer E., Lieberwirth C. Fabrication and properties of extrusionbased 3D-printed hardmetal and cermet components // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – V. 82. – P.141–149; <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.04.011>.
3. Yang Y., Zhang C., Wang D., Nie L., Wellmann D., Tian Y. Additive manufacturing of WC-Co hardmetals: a review// The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2020 – V. 108. – P. 1653–1673; <https://doi.org/10.1007/s00170-020-05389-5>.
4. Enneti R. K., Prough K. C., Wolfe T. A., Klein A., Studley N., Trasorras J. L. Sintering of WC-12%Co processed by binder jet 3D printing (BJ3DP) technology // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2018. – V.71. – P. 28–35; <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.10.023>.
5. Gonzalez-Gutierrez J., Cano S., Schuschnigg S., Kukla C., Sapkota J., Holzer C. Additive manufacturing of metallic and ceramic components by the material extrusion of highly-

- filled polymers: A review and future perspectives // *Materials*. – 2018. – N 11. – P. 840–876; <https://doi.org/10.3390/ma11050840>.
6. ISO/ASTM52900-15. Standard Terminology for Additive Manufacturing – General Principles – Terminology. – West Conshohocken: ASTM International, 2015; <https://doi.org/10.1520/ISOASTM52900-15>.
  7. Range of materials for metal and ceramic FDM/FFF 3D printing [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://shop.thevirtualfoundry.com>.
  8. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Metallurgiya, 1976. – 528 с.
  9. Аксенов Г.И. Основы порошковой металлургии. – Куйбышев: Куйбышевское книжное издательство, 1962. – 192 с.
  10. German R.M., Bose, A. Injection Moulding of Metals and Ceramics. Metals Powder Industries Federation. – Princeton, New Jersey, 1997. – 413 p.
  11. Bondarenko V., Evdokymova O., Matviichuk O., et al. Iron–Paraffin Composite Material for 3D Printing by Fused Deposition Modeling Method. // *Powder Metall Met Ceram*. – 2021. – V. 59. – P. 730–738; <https://doi.org/10.1007/s11106-021-00208-2>.
  12. Бондаренко В.П., Матвійчук О.О., Хусейн О.О., Кутах К.Є., Євдокимова О.В., Цисар М.О., Гнатенко І.В. Вплив вмісту зв'язуючого на фізико-механічні властивості композитних матеріалів типу порошок металу – воскоподібна речовина // *Науковий вісник івано-франківського національного технічного університету нафти і газу*. – 2020. – № 2(49) С. 39–52; [https://doi.org/10.31471/1993-9965-2020-2\(49\)-39-52](https://doi.org/10.31471/1993-9965-2020-2(49)-39-52).
  13. 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; <https://www.epma.com/publications/euro-pm-proceedings/product/ep13021>.
  14. 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. – V. 143, – N 3. P. 12; <https://doi.org/10.1115/1.4048268>.
  15. Nötzel D., Eickhoff R. and Hanemann T. Fused Filament Fabrication of Small Ceramic Components // *Materials*. – 2018. – V. 11. – 1463; <https://doi.org/10.3390/ma11081463>.
  16. Амброж И., Амброж Л. и др. Полипропилен / Под ред. В. И. Пилиповского, И. К. Ярцева. – Л.: Изд-во: «Химия» Ленинградское отделение, 1967. – 316 с.
  17. Chen F., Wolcott M. Polyethylene/paraffin binary composites for phase change material energy storage in building: A morphology, thermal properties, and paraffin leakage study // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2015. – V. 137. – P. 79–85; <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.01.010>.
  18. Sotomayor M. E., Krupa I., Várez A., Levenfeld B. Thermal and mechanical characterization of injection moulded high density polyethylene/paraffin wax blends as phase change materials // *Renewable Energy*. 2014. – V. 68. – P. 140–145; <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.01.036>.
  19. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.; Изд-во: «Химия» Ленинградское отделение, 1969. – 128 с.
  20. Vial T. M. Recent developments in acrylic elastomers // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1971. – V. 44, № 2. – P. 344 – 362; <https://doi.org/10.5254/1.3547371>.
  21. Коршунов М. А., Михлин В. О., Морусина С. В., Потопчина О. Б. Синтез и применение глицидилметакрилата. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1979. – 58 с.
  22. Пірометр FLUS IR-827 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://simvolt.ua/pirometr-flus-ir-827-30550-s-121-zi-zmynnim-koefitsientom-emisii/>.

23. Настільний екструдер Wellzoom desktop filament extruder [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://wellzoomextruder.com/>.
24. Програми слайсери Cura [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://ultimaker.com/software/ultimaker-cura>.
25. Ким В. С., Скачков В. В. Диспергирование и смешение в процессах производства и переработки пластмасс. – М.: Химия, 1988. – 240 с.

Надійшла 09.08.21

### References

1. Kenneth, J. A. (2018). Brookes Additive hardmetals: Johannes Pötschke of Fraunhofer IKTS surveys the field Metal. *Powder Report Volume 73*, 3, 128–132.
2. Lengauer, W., Duretek, I., Fürst, M., et al. (2019). Fabrication and properties of extrusionbased 3D-printed hardmetal and cermet components. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 82, 141–149.
3. Yang, Y., Zhang, C., Wang, D., et al. (2020). Additive manufacturing of WC-Co hardmetals: a review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 108, 1653–1673.
4. Enneti, R. K., Prough, K. C., Wolfe, et al. (2018). Sintering of WC-12%Co processed by binder jet 3D printing (BJ3DP) technology. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 71, 28–35.
5. Gonzalez-Gutierrez, J., Cano, S., Schuschnigg, S., et al. (2018). Additive manufacturing of metallic and ceramic components by the material extrusion of highly-filled polymers: A review and future perspectives. *Materials*, 11, 840–876.
6. Standard Terminology for Additive Manufacturing – General Principles – Terminology. (2015). *ISO/ASTM52900-15*. ASTM International, West Conshohocken.
7. Range of materials for metal and ceramic FDM/FFF 3D printing. *shop.thevirtualfoundry.com*. Retrieved from <https://shop.thevirtualfoundry.com>.
8. Tretyakov, V.I. (1976). *Osnovy metallovedeniia i tekhnologii proizvodstva spechennykh tverdykh splavov [Fundamentals of metal science and technology for the production of sintered hard alloys]*. Moscow: Metallurhiia [in Russian].
9. Aksenov, G.I. (1962). *Osnovy poroshkovoi metallurhii [Fundamentals of Powder Metallurgy]*. Kuibyshev: Kuibyshevskoe knizhnoe izdatelstvo, - 192 s. [in Russian]
10. German R.M., & Bose, A. (1997). *Injection Moulding of Metals and Ceramics. Metals Powder Industries Federation*. Princeton, New Jersey.
11. Bondarenko, V., Evdokymova, O., Matviichuk, O. et al. (2021). Iron–Paraffin Composite Material for 3D Printing by Fused Deposition Modeling Method. *Powder Metall Met Ceram.*, 59, 730–738.
12. Bondarenko, V. P., Matviichuk, O. O., Khusein, O. O., et al. (2020). Vplyv vmistu zviazuiuchoho na fizyko-mekhanichni vlastyvoli kompozytnykh materialiv typu poroshok metalu – voskopodibna rechovyna [Influence of binder content on physical and mechanical properties of composite materials such as metal powder-waxy substance]. *Naukovyi visnyk ivano-frankivskoho natsionalnoho tekhnichnoho universytetu nafty i hazu – Scientific Bulletin of Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas*, 2(49), 39–52 [in Ukrainian]
13. Cruz N., Santos, L., Vasco J., Barreiros F.M. (2013). Binder system for fused deposition of metals. Proceedings from the Euro PM'13: *Congress & Exhibition (15–18 September 2013)*. (pp. 79–84). EPMA: Greece, Athens.

14. Tafti, A.A., Demers, V., Vachon, G., & Brailovski, V. (2021). Effect of binder constituents and solids loading on the rheological behavior of irregular iron-based feedstocks. *J. Manufacturing Sci. Eng.*, 143, 3. 12.
15. Nötzel, D., Eickhoff, R., & Hanemann, T. (2018). Fused Filament Fabrication of Small Ceramic Components. *Materials*, 11, 1463.
16. Ambroz, I., Ambroz, L., et al. (1967). *Polipropilen [Polypropylene]*. V. I. Pilipovskii, I. K. Yartsev (Eds.). Leningrad: Khimiia [in Russian].
17. Chen, F., & Wolcott, M. (2015). Polyethylene/paraffin binary composites for phase change material energy storage in building: A morphology, thermal properties, and paraffin leakage study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 137, 79–85.
18. Sotomayor, M. E., Krupa, I., Várez, A., & Levenfeld, B. (2014). *Thermal and mechanical characterization of injection moulded high density polyethylene/paraffin wax blends as phase change materials*. *Renewable Energy*, 68, 140–145.
19. Sirota, A.G. (1969). *Modifikatsiia struktury i svoistv poliolefinov [Modification of the structure and properties of polyolefins]*. Leningrad: Khimiya [in Russian].
20. Vial, T. M. (1971). Recent developments in acrylic elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, 44, 2, 344–362.
21. Korshunov, M. A., Mikhlin, V. O., Morusina, S. V., & Potopchina O. B. (1979). *Sintez i primeneniye hlitsidilmetakrilata [Synthesis and application of glycidyl methacrylate]*. Moskva : TSNIITneftkhim [in Russian].
22. Pyrometer FLUS IR-827. *simvolt.ua*. Retrieved from <https://simvolt.ua/pirometr-flus-ir-827-30550-s-121-zi-zmynnim-koefitsientom-emisii/>.
23. Wellzoom desktop filament extruder. *wellzoomextruder.com*. Retrieved from <http://wellzoomextruder.com/>
24. Slicer programs *Cura*. *ultimaker.com*. Retrieved from <https://ultimaker.com/software/ultimaker-cura>.
25. Kim, V. S., & Skachkov, V. V. (1988). *Dispergirovaniye i smesheniye v protsessakh proizvodstva i pererabotki plastmass [Dispersion and mixing in the processes of production and processing of plastics]*. – Moscow: Khimiya [in Russian]

УДК 621.762

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-391-400

**Н. В. Литошенко, І. В. Андрєєв, О. О. Матвійчук,  
О. В. Євдокімова**, кандидати технічних наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2,  
04074 м. Київ, Україна, e-mail: lytnat@ukr.net*

### **ОЦІНКА ЗАЛИШКОВИХ ТЕРМІЧНИХ НАПРУЖЕНЬ В ХАРАКТЕРНИХ ЕЛЕМЕНТАХ МІКРОСТРУКТУРИ ГЕТЕРОФАЗНИХ КЕРАМІЧНИХ КОМПЗИТІВ**

*Завдання наукового дослідження полягає в тому, щоб оцінити рівень залишкових термічних напружень на міжфазних поверхнях багатокомпонентних керамічних композитних матеріалів з шаруватою структурою зміцнюючої фази. Для цього запропоновано аналітичні методи, що враховують стереометричні параметри мікроструктури, пружні модулі і коефіцієнти теплового розширення фаз, температуру припинення релаксації залишкових термічних напружень при охолодженні композиту після спікання.*