

Gyártási körülmények hatásának vizsgálata additív feldolgozásra szánt akrilnitril butadién sztírol alapanyagra

1. Bevezetés

Első megjelenésüket (~1990) követően az ún. 3D nyomtatáson alapuló additív gyártási eljárásokat elsősorban vizuális prototípuskészítés céljából alkalmazták. Az elmúlt évtizedtől kezdődően azonban egyre gyakrabban készítenek a segítségükkel funkciós termékeket is, főként az egyedi- és kissorozat gyártásban.² A különböző additív eljárások közül az egyik legelterjedtebb az alapanyag extrúziós adagolásán alapuló ömledékrétegzés, vagy más néven huzalleolvasztásos technológia, ami elsősorban az ilyen gyártóberendezések alacsony költségének és viszonylag egyszerű működtetésének köszönhető.^{3,4} Az eljárást a szakirodalomban leggyakrabban *Fused Deposition Modeling*-nek (FDM), illetve *Fused Filament Fabrication*-nek (FFF) nevezik, mivel azonban ezek gyártó-specifikus megnevezések, ezért a vonatkozó szabvány (EN/ISO ASTM 52900) a *Material Extrusion* (MEX) kifejezést preferálja.

A MEX elvű 3D gyártási technológiát – annak számos nyilvánvaló pozitívuma mellett – több olyan tényező is hátráltatja, amelyek a potenciális alkalmazás területeit jelentősen korlátozzák. Az egyik legnagyobb problémát többek közt a kielégítő tulajdonságokkal rendelkező darabok legyártása jelenti, itt ugyanis mind a felhasznált alapanyag, mind pedig a technológia korlátai akadályt jelenthetnek. Az elmúlt néhány évben ugrásszerűen megnőtt a nemzetközi szakirodalomban azoknak a publikációknak a száma, amelyek ehhez a problémakörhöz kapcsolódnak.^{5,6} Napjainkban a MEX alapú 3D nyomtatás legelterjedtebb alapanyagai a politejsav és az akrilnitril butadién sztírol (ABS).^{7,8}

¹ Anyagtudományi és Technológiai Tanszék, Audi Hungaria Járműmérnöki Kar

² Medel F. – Abad J. – Esteban V.: Stiffness and damping behavior of 3D printed specimens, in *Polymer Testing*, 2022, 109, 107529.

³ Pearce J. M. – Blair C. M. – Laciak K. J. – Andrews R. – Nosrat A. H. – Zelenika-Zovko I.: 3-D Printing of Open Source Appropriate Technologies for Self-Directed Sustainable Development, in *Journal of Sustainable Development*, 2010, 3, 17–29 o.

⁴ Tymrak B. M. – Kreiger M. – Pearce J. M.: Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-D printers under realistic environmental conditions, in *Materials & Design*, 2014, 58, 242–246 o.

⁵ Coppola B. – Cappetti N. – Di Maio L. – Scarfato P. – Incarnato L.: 3D Printing of PLA/clay Nanocomposites: Influence of Printing Temperature on Printed Samples Properties, in *Materials*, 2018, 11, 1947.

⁶ Kariz M. – Sernek M. – Obućina M. – Kuzman M. K.: Effect of wood content in FDM filament on properties of 3D printed parts, in *Materials Today Communications*, 2018, 14, 135–140 o.

⁷ Fekete I. – Lendvai L.: Toughening of various PLA grades with natural rubber for 3D printing applications, 2020, 41–47 o.

⁸ Cano-Vicent A. – Tambuwala M. M. – Hassan Sk. S. – Barh D. – Aljabali A. A. A. – Birkett M. – Arjunan A. – Serrano-Aroca Á.: Fused deposition modelling: Current status, methodology, applications and future prospects, in *Additive Manufacturing*, 2021, 47, 102378.

A gyártott darabok minőségét számos a gyártási folyamattal kapcsolatos paraméter befolyásolhatja. A minőségi problémák vizuális prototípusok előállításakor csak esztétikai hibákban mutatkoznak meg, azonban funkcionális prototípusok, illetve különösen végtermékek gyártása esetén – amire manapság egyre több példa van – a termék jellegétől/funkciójától függően súlyos anyagi, vagy akár egészségügyi károk keletkezhetnek. Ilyen a minőséget befolyásoló paraméter példának okáért az alapanyag nedvességtartalma, amely túl magas érték esetén az anyag jelentős degradációjához vezet feldolgozás során, ami a mechanikai tulajdonságok romlásában csúcsosodhat ki.^{9,10} Emellett kialakulhatnak üregek, repedések a gyártott darabban és megjelenhetnek egyéb problémák is a nedvesség jelenlétében. Műanyagok feldolgozásakor ipari környezetben ez kevésbé jelent problémát, hiszen feldolgozást megelőzően az anyagot mindig megfelelően kiszárítják. Mivel azonban a MEX alapú 3D nyomtatást főként egyedi termékek gyártására, gyakran hétköznapi felhasználók alkalmazzák, az alapanyag szárítására sok esetben alig fordítanak hangsúlyt. Bár a közelmúltban megjelentek a piacon olyan kisméretű melegített terű kamrák, amelyek a filamentek nedvességtartalmának csökkentését hivatottak szolgálni, ezek határfoka jelenleg kérdéses.

Az ABS polimert hosszú évek óta előszeretettel használják különböző alkalmazási területeken¹¹, ideértve az additív gyártást is, ahol a MEX technológia első megjelenése óta az egyik legelterjedtebb alapanyagnak számít. Tulajdonságainak módosításának régóta bevett módja a keverékképzés, illetve a kompozit gyártás. Példának okáért bór nitriddel (BN) történő társítására is történtek kísérletek, ez a kerámia ugyanis kiválóan alkalmas adalék arra, hogy az ABS-ből készült termékek hővezető-képességét javítsa, miközben az elektromos vezetőképességet csökkenti.¹² Ezek a tulajdonságok elengedhetetlenek a napjainkban alkalmazott, egyre nagyobb energiasűrűségű elektronikai termékek (mikroprocesszorok, 5G eszközök stb.) gyártása során. Tekintve, hogy egy kimondottan hidrofób anyagról van szó, így ABS-hez adalékolva joggal feltételezhető, hogy csökkenti annak nedvességérzékenységét is.

Jelen kutatás fő célkitűzése, hogy ABS alapanyag MEX alapú 3D nyomtatása során feltérképezze a gyártáshoz használt filament alapanyag tárolási körülményeinek (páratartalom) hatását az előállított darab szerkezeti, mechanikai és egyéb tulajdonságaira. Továbbá kísérletet tenni az ABS polimer bór nitrid részecskékkal történő társítására annak megvizsgálása céljából, hogy ezek az

⁹ Fang L. – Yan Y. – Agarwal O. – Yao S. – Seppala J. E. – Kang S. H.: Effects of Environmental Temperature and Humidity on the Geometry and Strength of Polycarbonate Specimens Prepared by Fused Filament Fabrication, in *Materials*, 2020, 13, 4414.

¹⁰ Lendvai L. – Fekete I.: Effect of Filament Storage Conditions on the Mechanical Properties of 3D Printed Objects Prepared with Fused Filament Fabrication, in *IEEE International Conference on Cognitive Infocommunications*, 2021, 707–710 o.

¹¹ Jakab S. K. – Dogossy G.: Effect of Injection Molding Parameters on the Chemical Foaming of Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) Using Breathing Mold Technology, in *Chemical Engineering Transactions*, 2023, 107, 247–252 o.

¹² Lendvai L. – Singh T. – Rigotti D. – Pegoretti A.: Thermally conductive and electrically resistive acrylonitrile butadiene styrene (ABS)/boron nitride composites: Optimal design using a multi-criteria decision-making approach, in *Journal of Materials Research and Technology* 2023, 26, 8776–8788 o.

eredendően hidrofób szemcsék alkalmasak-e a környezeti páratartalomtól való érzékenység csökkentésére.

2. Felhasznált alapanyagok, gyártási és vizsgálati módszerek

2.1. Felhasznált alapanyagok

A kutatáshoz alapanyagként a Trinseo (Wayne, Pennsylvania, USA) által forgalmazott Magnum 3453 típusú, extrúziós célra szánt ABS granulátumot alkalmaztam. A választott polimer sűrűsége $1,05 \text{ g/cm}^3$, folyásindexe (MFI) pedig 15 g/10 perc (220°C , 10 kg). Adalékanyagként HeBoFill® 482 típusú hexagonális bór nitrid nanorészecskéket alkalmaztam, amelyek a Henze BNP-től lettek beszerezve (Lauben, Németország). A BN részecskék sűrűsége $1,88 \text{ g/cm}^3$, míg a szemcsék által alkotott aggregátumok mérete $<30 \mu\text{m}$ a hivatalos adatlap szerint.

2.2. Gyártási eljárások

A gyártás első lépéseként különböző BN tartalmú ABS alapú kompozitokat hoztam létre. Ezt ömledékkeverés útján, egy 50 cm^3 -es gyúrókamrával felszerelt Haake PolyLab belső keverővel (Vreden, Németország) hajtottam végre. A kompaundálás során a kamra hőmérséklete 190°C , a keverőszárak névleges fordulatszáma pedig 60 1/perc volt. A kompaundálás során először az ABS-t adagoltam a gyúrókamrába, majd annak teljes megolvadását követően – kb. három perc után – adtam hozzá a BN-t, amellyel együtt további hét percig kevertem a megfelelő diszperezió elérése érdekében. Ilyen módon három különböző anyagmintát gyártottam le, amelyek $0 \text{ v\%}$, $5 \text{ v\%}$ és $10 \text{ v\%}$ BN-t tartalmaztak (minták rövidítése: ABS, ABS_5BN, ABS_10BN). A létrehozott ABS/BN kompozitokat egy F.Ili Virginio kalapácsos daráló (Gambellara, Olaszország) segítségével aprítottam $\sim 3 \text{ mm}$ nagyságú szemcsékké. Ezt követően a szemcséket egy 3devo Precision 450 típusú extruderrel (Utrecht, Hollandia) formáltam MEX elvű 3D nyomtatásra alkalmas filamentekké. Az extruder fűthető zónáinak hőmérsékletei a következőképpen alakultak az adagolótól a szerszám irányába: 240°C , 230°C , 230°C , 220°C .

A filamentekből a CraftUnique Kft. által forgalmazott Craftbot Plus asztali, MEX elven működő 3D nyomtatóval (Budapest, Magyarország) gyártottam minősítésre alkalmas próbatesteket. Nyomtatás során a nyomtatófej hőmérséklete 260°C volt, míg a tárgyasztal 110°C -ra volt fűtve. A nyomtatófej mozgási sebessége 50 mm/mp-re volt állítva, a rétegvastagság $0,2 \text{ mm}$, a héj rétegek száma pedig 1 db volt. A nyomtatáshoz használt filamentet egy Angelantoni ACS DY110 klímaszekrényből (Massa Martana, Italy) vezettem a 3D nyomtatóba, amelyben a hőmérséklet 30°C volt, míg páratartalom az első esetben 10% , a második esetben pedig 90% volt. Az alkalmazott páratérben a filament a 3D nyomtatást megelőzően legalább egy hetet töltött az egyensúlyi nedvességtartalom elérése céljából.

2.3. Vizsgálati módszerek

Az ABS, illetve annak BN-nel töltött kompozitjainak nedvességfelvételének vizsgálatához ~0,2 g tömegű darabokat alkalmaztam, amelyeket első lépésként egy héten keresztül 80 °C-on szárítottam a nedvesség eliminálása céljából. Ezt követően két különböző páratérű exsikkátorba helyeztem őket. Az egyik exsikkátorban a páratartalom beállítására NaOH sót helyeztem el, ami szobahőmérsékleten $9.32 \pm 0.90\%$ egyensúlyi páratartalmat biztosít a környezetének¹³, míg a másikban desztillált víz biztosította a 100% páratartalmat. A vizsgált darabok tömegének változását egy héten keresztül napi rendszerességgel vizsgáltam, majd a nedvességfelvételük mértékét (WA) az (1) összefüggés alapján határoztam meg. A mérést mindhárom anyagminta, illetve mindkét páratér esetében öt próbatesten végeztem el, majd az eredményekből átlagot és szórást határoztam meg.

$$WA = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

ahol W_t a t óra exsikkátorban történő tárolás utáni tömeget, míg W_0 a mérés kezdetekor mért száraz tömeget jelenti.

A 3D nyomtatott darabok mechanikai tulajdonságait szakítóvizsgálatok alapján minősítettem, amit egy 10 kN-os erőmérő cellával felszerelt Instron 5582 típusú univerzális vizsgálóberendezésen hajtottam végre. A vizsgálatot ISO 527-2 szabvány szerinti 1BA próbatesteken végeztem. A mérés során a kezdeti befogási hossz 58 mm volt, a mérés sebessége – a modulus meghatározásának tartományán alkalmazott 1 mm/perc-et követően – 5 mm/perc volt. A szakítóvizsgálatot minden alapanyag/páratartalom esetén 5-5 próbatesten végeztem el, majd az eredményekből átlagot és szórást határoztam meg.

A makrostruktúrát, illetve a 3D nyomtatott darabokban fellelhető üregeket komputer tomográfias (CT) vizsgálatok eredményei alapján minősítettem. A CT vizsgálatok egy Yxlon CT Modular típusú eszközzel (Hamburg, Germany) lettek végrehajtva. A vizsgálatához alkalmazott gyorsító feszültség és áramerősség 190 kV és 0,12 A volt. A mérés kiértékelése VGSTUDIO MAX 3.3.6 szoftverrel történt.

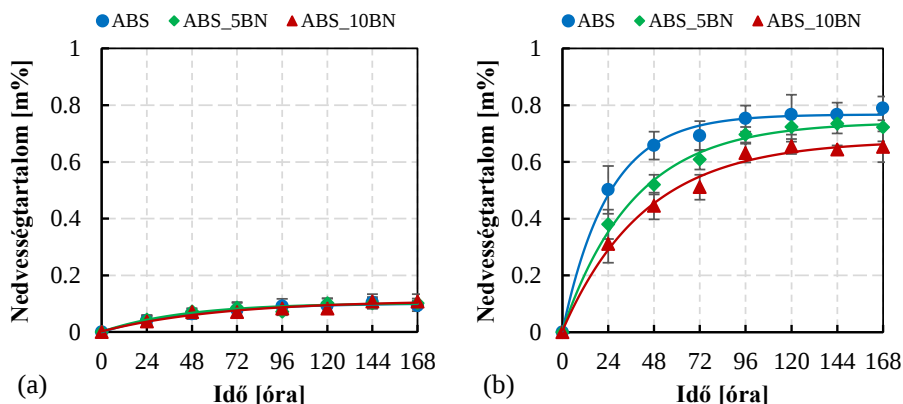
3. Mérési eredmények

3.1. Nedvességfelvételi viselkedés

A nedvességfelvétel meghatározásának eredményeit az 1. ábra összesíti. Az 1/a ábrán látható az előállított minták nedvességfelvétele NaOH-val szabályozott páratérű exsikkátoron belül. Az eredmények alapján ebben a viszonylag száraz környezetben a három minta nedvességfelvételében nem mutatkozik észrevehető különbség, BN tartalomtól függetlenül az egy hét alatt felvett nedvesség 0,1% körüli értékre adódott. Ezzel szemben a desztillált vízzel szabályozott páratartalmú közegben (1/b ábra) lényeges eltérés mutatkozott a különböző anyagok közt. A legnagyobb különbség az első 24 órát követően volt megfigyelhető, ennyi idő alatt a

¹³ Greenspan L.: Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions, in *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry*, 1977, 81A, 89–96 o.

töltetlen ABS közel kétszer annyi nedvességet vett fel, mint az ABS_10BN kompozit, ami a BN szemcsék hidrofil jellegének tudható be. Az idő múlásával a minták nedvességtartalma egyre közelebb került egymáshoz. Egy hetet követően a töltetlen ABS tömege 0,8%-kal nőtt, míg az 5-10 v% BN tartalmú minták nedvességhelyettesítése 0,65-0,75% közé esett.



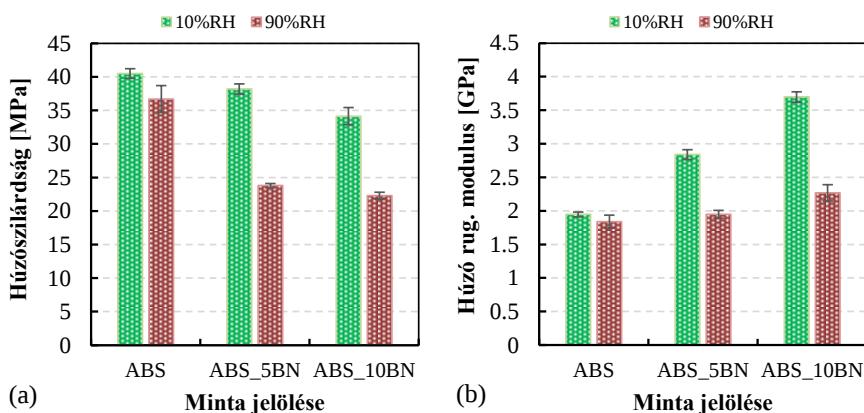
1. ábra: Különböző mennyiségű (0-10 v%) bór nitridet tartalmazó ABS alapú minták nedvességtartalmának változása NaOH-val (a) és desztillált vízzel (b) szabályozott páratérű exsikkátorban

3.2. Mechanikai tulajdonságok

A különböző (10%, 90%) páratartalom mellett tárolt filamentekből 3D nyomtatás útján előállított próbatestek szakítóvizsgálattal meghatározott mechanikai tulajdonságainak alakulását a 2. ábra mutatja. A húzószilárdság esetében (2/a ábra) megfigyelhető, hogy az a BN részecskék hozzáadásával fokozatosan csökken. Ez a fajta szilárdságcsökkenés általánosnak tekinthető kerámia szemcsékkel töltött polimer kompozitok esetében, ha a határfelületi adhézio nincs valamilyen kapcsoló anyaggal, vagy felületkezeléssel támogatva. A szilárdság csökkenésének százalékos aránya hozzávetőlegesen lineáris ütemben következett be a BN szemcsék térfogatszázalékos arányának növelésével. A filament tárolási környezetének páratartalom hatását megvizsgálva észrevehető, hogy az alacsonyabb páratartalom minden minta esetében előnyösebb a szilárdság szempontjából. A filament által felvett nedvesség számos szempontból problémát jelenthet, ami indokolja ezt a tendenciát: (i) megváltozik az anyag folyóképessége, (ii) hidrolitikus degradáció jelentkezhet és (iii) a víz forrásából eredő gőzbuborékok jelenhetnek meg a darabon belül. Érdekes módon a legkisebb csökkenés (~10%) a töltetlen ABS esetében mutatkozott, ami a korábbiak alapján pedig a legnagyobb nedvességhelyettesítő képességgel rendelkezik a három minta közül.

A húzó rugalmassági modulus értékeit megvizsgálva (2/b ábra) észrevehető, hogy az a BN hozzáadásával jelentősen megnövekszik a töltetlen ABS-hez képest. A 10%-os páratérből 3D nyomtatott filamentek esetében már 5 v% BN jelenléte is ~50%-os növekedést jelent, 10 v% BN tartalomnál pedig közel kétszeres növekedés

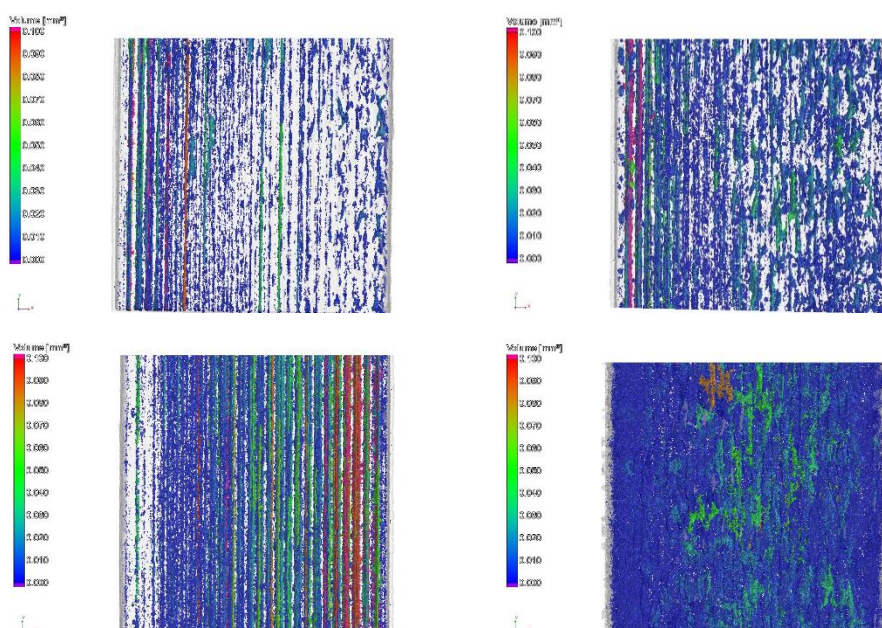
volt tapasztalható. A megnövekedett modulus nem meglepő a nagymerevségű kerámia szemcsék jelenlétében. Annak a magyarázata pedig, hogy a kompozitok merevsége nőni tudott a szilárdság csökkenése mellett is abban keresendő, hogy előbbi tulajdonságot sokkal kevésbé befolyásolja az összetevők közti kapcsolat erőssége, helyette nagyobb jelentősége van az alkotók önálló tulajdonságainak. A 90%-os páratér alkalmazása – hasonlóan a szilárdsághoz – ezúttal is kevésbé volt előnyösnek tekinthető. A BN tartalom pozitív hatása ebben az esetben alig-alig mutatkozott meg.



2. ábra: 10% és 90% relatív páratartalmú térben tárolt filamentből 3D nyomtatott, különböző mennyiségű (0-10 v%) bór nitridet tartalmazó ABS minták húzószilárdsága (a) és húzó rugalmassági modulusa (b)

3.3. Makrostruktúra

A 3D nyomtatott próbatestek makrostruktúrájának vizsgálatát CT mérések alapján elemeztem. Az ABS és az ABS_10BN mintákról készült felvételek a 3. ábrán láthatók. A felvételeken fellelhető színes szegmensek a nyomtatott darabok belsejében található üregeket jelzik, a színük pedig az üreg méretének nagyságával arányos. A töltetlen ABS felvételein (felül) jól megfigyelhetők a hosszanti üregek. Ezek jelenléte MEX elven működő 3D nyomtatóval készült darabok esetében normális a kitöltési orientáció mentén. A 10%-os (balra) és 90%-os (jobbra) páratartalmú térből húzott filamentekből készült próbatestek között jelentős különbség mutatkozik. Utóbbi esetében a nyomtatás során lerakott szálak közti üregek nagysága jelentősen megnőtt, ezen túlmenően pedig nagyszámú körkörös (gömb) formájú üreg jelent meg, utóbbiak vélhetően az elforrt nedvesség következményeként. Ezek jól magyarázzák a jelentősen alacsonyabb szilárdságot és húzó rugalmassági modulusát a nedvesebb közegben tárolt filamentből készült daraboknál. Az ABS_10BN minta (alul) lényegesen több és nagyobb üreget tartalmazott a töltetlen ABS-hez képest, különösképpen a 90%-os páratartalom esetén, ami indokolja a BN-t tartalmazó kompozitok esetében kimutatott nagyobb arányú csökkenését a mechanikai tulajdonságokban.



3. ábra: Az ABS (felül) és az ABS_10BN minták (alul) komputer tomográfus felvételei 10% relatív páratartalomban tárolt filamentből (balra), illetve 90% relatív páratartalomban tárolt filamentből (jobbra)

4. Konklúzió

Jelen kutatás célja MEX típusú 3D nyomtatás alkalmazása esetén annak feltárása volt, hogy a filament tárolásának körülményei, azon belül is különösen a közeg páratartalma milyen módon befolyásolja a gyártott darabok tulajdonságait. A kísérletekhez a 3D nyomtatási célokra egyik leggyakrabban használt alapanyagot, az ABS-t vettem igénybe, amelyet hidrofób tulajdonságairól ismert bór nitrid szemcsékkel is társítottam, hogy megvizsgáljam, azok milyen módon befolyásolják a filament nedvességre való érzékenységet. Az eredmények alapján elmondható, hogy a bór nitrid szemcsék jelenléte lassítja a környezeti nedvesség diffundálását az azt tartalmazó kompozitokba. A mechanikai tulajdonságok vizsgálata során kimutattam, hogy a kerámia szemcsék intenzíven növelik a gyártott darabok merevségét a szilárdság némi csökkenése árán. A filament tárolási közegének páratartalma minden szempontból negatívan befolyásolta a 3D nyomtatott próbatestek minőségét. A 90%-os páratérből húzott filamentből készült darabok lényegesen több belső üreget tartalmaztak, ami megmutatkozott mind az alacsonyabb húzószilárdság, mind pedig az alacsonyabb húzó rugalmassági modulus értékeiben.

Felhasznált irodalom

- Medel F. – Abad J. – Esteban V.: Stiffness and damping behavior of 3D printed specimens, in *Polymer Testing*, 2022, 109, 107529.
- Pearce J. M. – Blair C. M. – Laciak K. J. – Andrews R. – Nosrat A. H. – Zelenika-Zovko I.: 3-D Printing of Open Source Appropriate Technologies for Self-Directed Sustainable Development, in *Journal of Sustainable Development*, 2010, 3, 17–29 o.
- Tymrak B. M. – Kreiger M. – Pearce J. M.: Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-D printers under realistic environmental conditions, in *Materials & Design*, 2014, 58, 242–246 o.
- Coppola B. – Cappetti N. – Di Maio L. – Scarfato P. – Incarnato L.: 3D Printing of PLA/clay Nanocomposites: Influence of Printing Temperature on Printed Samples Properties, in *Materials*, 2018, 11, 1947.
- Kariz M. – Sernek M. – Obućina M. – Kuzman M. K.: Effect of wood content in FDM filament on properties of 3D printed parts, in *Materials Today Communications*, 2018, 14, 135–140 o.
- Fekete I. – Lendvai L.: Toughening of various PLA grades with natural rubber for 3D printing applications, 2020, 41-47 o.
- Cano-Vicent A. – Tambuwala M. M. – Hassan Sk. S. – Barh D. – Aljabali A. A. – Birkett M. – Arjunan A. – Serrano-Aroca Á.: Fused deposition modelling: Current status, methodology, applications and future prospects, in *Additive Manufacturing*, 2021, 47, 102378.
- Fang L. – Yan Y. – Agarwal O. – Yao S. – Seppala J. E. – Kang S. H.: Effects of Environmental Temperature and Humidity on the Geometry and Strength of Polycarbonate Specimens Prepared by Fused Filament Fabrication, in *Materials*, 2020, 13, 4414.
- Lendvai L. – Fekete I.: Effect of Filament Storage Conditions on the Mechanical Properties of 3D Printed Objects Prepared with Fused Filament Fabrication, in *IEEE International Conference on Cognitive Infocommunications*, 2021, 707–710 o.
- Jakab S. K. – Dogossy G.: Effect of Injection Molding Parameters on the Chemical Foaming of Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) Using Breathing Mold Technology, in *Chemical Engineering Transactions*, 2023, 107, 247–252 o.
- Lendvai L. – Singh T. – Rigotti D. – Pegoretti A.: Thermally conductive and electrically resistive acrylonitrile butadiene styrene (ABS)/boron nitride composites: Optimal design using a multi-criteria decision-making approach, in *Journal of Materials Research and Technology* 2023, 26, 8776–8788 o.
- Greenspan L.: Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions, in *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry*, 1977, 81A, 89–96 o.