

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **233190**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423442**

(51) Int.Cl.
B29C 64/40 (2017.01)

(22) Data zgłoszenia: **13.11.2017**

(54) **Sposób wytwarzania addytywnego trójwymiarowych obiektów**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
20.05.2019 BUP 11/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.09.2019 WUP 09/19

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**BARTŁOMIEJ WYSOCKI, Warszawa, PL
ŁUKASZ ŹRADOWSKI, Gdańsk, PL
AGNIESZKA CHMIELEWSKA, Chojnów, PL
WOJCIECH ŚWIĘSZKOWSKI, Warszawa, PL
AGATA SUPEŁ, Piotrków Trybunalski, PL
KRZYSZTOF JAN KURZYDŁOWSKI, Łapy, PL
KATARZYNA CZARNECKA,
Kajakowo Ostróda, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Grażyna Padée

PL 233190 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania addytywnego trójwymiarowych obiektów, w którym stosuje się usuwanie struktur podporowych poprzez obróbkę chemiczną lub elektrochemiczną.

Metody druku 3D, takie jak metoda selektywnego stapiania laserowego (ang. selective laser melting SLM), selektywnego stapiania wiązką elektronów (ang. electron beam melting EBM), umożliwiają otrzymywanie skomplikowanych elementów ze stopów metali, niemożliwych lub nieekonomicznych do wytworzenia innymi metodami. Metody te polegają na scalaniu warstw proszku przy użyciu wiązki światła laserowego lub wiązki elektronów. Proces realizuje się tak, że rozprowadza się cienką warstwę proszku, po którego powierzchni jest prowadzona wiązka laserowa/wiązka elektronów zgodnie z wprowadzonymi wcześniej informacjami dotyczącymi kolejnych warstw przekroju poprzecznego wytwarzanego przedmiotu. Dobór odpowiednich parametrów wiązki laserowej/elektronów pozwala na stopienie lub spieczenie w ściśle określonych obszarach warstwy proszku. Operację tę powtarza się dla kolejnych warstw proszku. Typowo stosuje się proszki metaliczne, takie jak tytan techniczne czyste, stop TiCP, stopy niklu typu Inconel 718 i 625, stal, w tym stale austenityczne i typu maraging, oraz inne stopy metaliczne i kompozyty ceramika-metal.

Ze względu na charakterystykę tych metod wytwarzania otrzymanie niektórych kształtów geometrycznych jest niemożliwe bez zastosowania struktur podporowych. Rolą struktur podporowych jest zachowanie sztywności uniemożliwiającej odkształcenie wytwarzanego obiektu (modelu) podczas procesu wytwarzania i odprowadzanie ciepła od kolejno wytwarzanych warstw. Po zakończeniu druku 3D struktury podporowe muszą zostać usunięte. Usuwanie tych struktur stanowi proces bardzo czasochłonny i pracochłonny, dlatego silnie rozwijane są metody automatyzacji tej procedury.

Obecnie najprostszymi i najpowszechniejszymi metodami usuwania struktur podporowych jest obróbka skrawaniem lub metoda elektroiskrowa. Relatywnie nową metodą jest usuwanie struktur podporowych przez obróbkę chemiczną lub elektrochemiczną. Polega ona na poddawaniu wytworzonego modelu, razem ze strukturami podporowymi, działaniu wytrawiających środków chemicznych. Typowo stosuje się mieszaniny kwasów utleniających (dla obiektów wytwarzanych z tytanu lub stali) lub stężonych ługów (dla obiektów wytwarzanych ze stopów aluminium), tak żeby produkty reakcji łatwo ulegały rozpuszczeniu w roztworze. Materiał podpór może być identyczny z materiałem modelu – wtedy ulega on trawieniu razem z podporami, ulegając pomniejszeniu, albo podpory mogą być wykonane z materiału o niższej odporności chemicznej.

Tradycyjnie struktury podporowe można podzielić na punktowe, liniowe i powierzchniowe, tworzone na kształt kratownicy. Pierwsze i drugie, ze względu na łatwy dostęp odczynnika trawiącego, są łatwo usuwane chemicznie. Najlepiej jednak pełnią swoją funkcję struktury masywne. Takie struktury stanowią jednak główny problem podczas trawienia. Żeby ułatwić oddzielenie struktury podporowej od obiektu wytwarzanego struktury podporowe są zwieńczone zazwyczaj szeregiem zębów, wytwarzanych w formie trapezów albo trójkątów. Osłabia to podporę w miejscu łączenia z obiektem i pozwala na łatwiejsze oddzielenie.

W publikacji (Dissolvable metal supports for printed metal parts, Lefky, 2016) opisano metodę LENS, w której materiał podporowy stanowiła stal węglowa, a stal nierdzewna otrzymywany obiekt. Podobna koncepcja została zaprezentowana przez tego samego autora dla metody laserowego przetapiania (Dissolvable Supports in Powder Bed Fusion-Printed Stainless Steel, Lefky, 2017). W tym wypadku zastosowano nawęglanie całości otrzymanego modelu razem z podporami. Warstwa nawęglona miała pogorszoną odporność korozyjną i ulegała wytrawieniu w dobranym odczynniku. Głębokość nawęglania wynosiła około 200 mikrometrów, co pozwoliło na nawęglenie podpór na wskroś. Uzyskanie zmienionego składu chemicznego na wskroś struktur podporowych pozwoliło na ich całkowite rozpuszczenie, przy kontrolowanym ubytku właściwego modelu (grubość warstwy nawęglanej).

Metoda pierwsza jest niemożliwa do zastosowania w SLM lub EBM ze względu na brak możliwości stosowania więcej niż jednego materiału podczas jednego procesu wytwarzania. Druga metoda wymaga wielogodzinnej obróbki cieplnej, dodatkowo nie jest możliwa do zastosowania dla materiałów, których temperatura obróbki poprocesowej jest niższa (proces utwardzania stali typu maraging), niż temperatura nawęglania.

Alternatywnie stosuje się roztwór trawiący, który trawi zarówno model, jak i podpory. Ze względu na wielokrotnie mniejszą grubość podpór ulegają one wytrawieniu szybciej niż właściwy model (Untersuchungen zum automatisierten Entstützen SLM-gefertigter Bauteile, Schmithüsen, 2017). Pro-

blemem w przypadku tego rozwiązania jest niejednorodność trawienia struktur podporowych w większych modelach. Struktury podporowe przy krawędziach trawią się szybciej, niż znajdujące się wewnątrz. Związane jest to z niejednorodną szybkością usuwania produktów korozji i dostępu odczynnika trawiącego. Dodatkowo, ze względu na wydłużony czas trawienia podpór, cienkie elementy wytwarzanego obiektu ulegają zniszczeniu, a krawędzie zaokrąglaniu. W rezultacie, przy zastosowaniu tradycyjnych podpór elementy modelu poniżej 1,5 mm mogą ulec całkowitemu wytrawieniu. Podczas reakcji typowych par stop trawiony – odczynnik trawiący, takich jak: tytan technicznie czysty z mieszaniną kwasu azotowego i fluorowodorowego, silumin AlSi12 z roztworem wodorotlenku sodu, Inconel 718 z kwasem chlorowodorowym i chlorkiem żelaza (III), głównym produktem są rozpuszczalne sole metali i wodór. Intensywne wydzielanie gazowego wodoru wypycha roztwór ze struktur podporowych powodując nierównomierne ich usuwanie. Ponadto powstawanie stałych produktów, jak np. złoży krzemu podczas trawienia siluminu, dodatkowo zwiększa niestabilność procesu.

Ponadto rachunek ekonomiczny każe tworzyć struktury kratownicowe oraz struktury punktowe i liniowe, w przypadku których zużywa się minimalną ilość materiału przy zachowaniu niskiej porowatości pojedynczej belki. Jednocześnie jednak wysoka porowatość struktur podporowych jest warunkiem szybkiego trawienia.

Sposób według wynalazku rozwiązuje nakreślone wyżej problemy.

Sposób wytwarzania addytywnego trójwymiarowych obiektów z metali i ich stopów w procesie stapiania kolejnych warstw materiału stopowego w formie proszku wiązką lasera lub wiązką elektronów, z wytworzeniem właściwego obiektu i struktur podporowych, które następnie oddziela się od właściwego obiektu przez chemiczne lub elektrochemiczne wytrawianie materiału, według wynalazku charakteryzuje się tym, że wytwarza się struktury podporowe charakteryzujące się przepuszczalnością powyżej 10^{-10} m² mierzoną w co najmniej jednym kierunku prostopadłym do płaszczyzny wyznaczonej przez warstwę nakładanego proszku, porowatością podpór od 0,01% do 50%, grubością poniżej 500 μm, przy czym odległość między kolejnymi podporami wynosi co najwyżej 2 mm.

Korzystnie właściwy obiekt oddziela się od struktur podporowych przez chemiczne wytrawianie wspomagane ultradźwiękami lub trawienie elektrochemiczne.

Korzystnie wytwarza się struktury podporowe bezpośrednio wspierające właściwy obiekt o zdefiniowanej powyżej charakterystyce i o wysokości co najwyżej 20 mm. Na pozostałej wysokości wytwarza się natomiast struktury podporowe o większej grubości i niższej porowatości. Pozwala to na oszczędność materiału i zachowanie dobrej sztywności struktur podporowych.

Korzystnie właściwy obiekt i struktury podporowe wytwarza się z tworzyw metalicznych takich jak: czysty tytan lub stopy tytanu, gdzie zawartość tytanu wynosi co najmniej 70% at., stopy żelazo-węgiel o zawartości węgla do 2,1% (np. stal austenityczna, stal martenzytyczna, stal ferrytyczna, stal ferrytyczno-austenityczna), nadstopy na osnowie: niklu, chromu, kobaltu, molibdenu (np. Inconel 718, Inconel 725, Inconel 625, Haynes 625, Hastelloy X), stopy kobalt-chrom i kobalt-chrom-molibden, stopy na osnowie aluminium (np. silumin AlSi12, AlSi10Mg5), stopy na osnowie miedzi, takie jak brązy (np. CuSn8, CuSn6) i mosiądze (np. CuZn15Sn5), czysty magnez i jego stopy (np. MgCa0.8, MgCa3), tantal, szkła metaliczne (np. FeSiBCCr lub ZrCuAlNb), metale szlachetne (np. platyna, złoto, srebro), kompozyty metaliczne wzmocnione cząstkami ceramicznymi, takimi jak np. Al₂O₃, ZrO₂ gdzie zawartość ceramiki wynosi min. 0,5% obj.

Korzystnie właściwy obiekt i struktury podporowe wytwarza się ze stopów zawierających co najmniej 70% atomowo tytanu, a jako odczynnik trawiący stosuje się mieszaninę HF i HNO₃ w stężeniu odpowiednio od 1% do 10% i 2 do 20%.

Korzystnie właściwy obiekt i struktury podporowe wytwarza się ze stopów zawierających co najmniej 60% atomowo niklu i żelaza, a jako odczynnik trawiący stosuje się mieszaninę HCl i FeCl₃ w stężeniu odpowiednio od 1% do 20% i 1 do 30%.

Korzystnie właściwy obiekt i struktury podporowe wytwarza się ze stopów zawierających co najmniej 60% atomowo niklu i żelaza, a jako odczynnik trawiący stosuje się mieszaninę H₂SO₄ i CH₃OH w stosunku objętościowym odpowiednio od 1/8 do 1/2.

Korzystnie właściwy obiekt i struktury podporowe wytwarza się ze stopów zawierających co najmniej 80% atomowo aluminium, a jako odczynnik trawiący stosuje się roztwór NaOH lub KOH w stężeniu 5–50% w temperaturze 30–80°C.

Struktury podporowe zgodne z wynalazkiem charakteryzują się przepuszczalnością zapewniającą odprowadzanie produktów korozji i porowatością zapewniającą znikomy spadek sztywności przy znacznym wzroście szybkości trawienia. Opcjonalnie można stosować podpory według wynalazku

w połączeniu z tradycyjnymi podporami litymi, których wytwarzanie jest szybsze. W takiej sytuacji bezpośrednio z modelem styka się podpora rozpuszczalna, wspierana do platformy roboczej tradycyjnym systemem. Pozwala to na łatwe oddzielenie podpór i ograniczenie zużycia proszku.

Do obliczania przepuszczalności struktur podporowych można zastosować procedurę opisaną w literaturze (The influence of pore size variation on the pressure drop in open-cell foams, Skibiński, 2015).

W znanych rozwiązaniach sterowanie procesem trawienia struktur podporowych bazuje na doborze warunków trawienia tj. składu chemicznego trawianta, czasu trawienia, temperatury itd., natomiast same struktury podporowe są wytwarzane w tradycyjny sposób, a ich geometria i mikrostruktura pozostają niezmienione. Obecny wynalazek zmienia to podejście, proponując wytwarzanie cienkich, porowatych i gęsto rozmieszczonych podpór, zamiast niewielkiej liczby masywnych struktur podporowych. W rezultacie uzyskuje się przyspieszenie procesu trawienia, co jest korzystne ze względu na mniejszą redukcję właściwego modelu i lepsze odwzorowanie geometryczne.

Na Fig. 1 rysunku przedstawiono model z podporami wytworzony zgodnie z Przykładem 1, a na Fig. 2 przedstawiono element silnika cieplnego wytworzony zgodnie z Przykładem 2.

Sposób według wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach.

P r z y k ł a d 1

W trakcie doświadczeń wykorzystano dwa materiały: tytan technicznie czysty (TiCP) i silumin A1SÜ2. Z każdego z tych materiałów wytworzono obiekt w kształcie sześcianu o boku 20 mm ułożony ścianą równoległą do płaszczyzny wyznaczonej nakładaną warstwą proszku, na podporach o wysokości 10 mm. Struktura podporowa składała się z równoległo ułożonych płyt o grubości określonej pojedynczym przejściem lasera o mocy 50 W i z prędkością 400 mm/s dla TiCP i 60 W i 600 mm/s dla AlSi12 tj. odpowiednio 90 i 120 mikrometrów, jak przedstawiono na rysunku. Zastosowano stop TiCP o porowatości 11% i stop AlSi12 o porowatości 9%. Odległość płyt została ustawiona na 500 µm. Przepuszczalność podpory została obliczona na $5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$. Zwieńczenie struktury podporowej bezpośrednio stykające się z modelem miało formę trapezów o wysokości 1 mm, długości podstawy przy modelu 50 µm, długości podstawy przy strukturze podporowej 100 µm ustawionych kolejno co 350 µm. Gotowy model ze stopu AlSi12 ze strukturami podporowymi wstępnie oczyszczono w płuczce ultradźwiękowej w wodzie destylowanej, a następnie umieszczono w komorze reakcyjnej i dodano środek trawiący, którym był roztwór NaOH o stężeniu 10%. Trawienie prowadzono w temperaturze 80°C, w czasie minimalnym niezbędnym do oddzielenia modelu, który wynosił 8 minut. Ubytek masy obiektu wytwarzanego wynosił 0,21 g.

Gotowy model ze stopu TiCP ze strukturami podporowymi wstępnie oczyszczono w płuczce ultradźwiękowej w wodzie destylowanej, a następnie umieszczono w komorze reakcyjnej i dodano środek trawiący, którym był roztwór 1,3% HF i 9% HNO₃. Trawienie prowadzono w temperaturze 80°C, w czasie minimalnym niezbędnym do oddzielenia modelu, który wynosił 6 minut. Ubytek masy obiektu wytwarzanego wynosił 0,51 g.

Dla celów porównawczych wytworzono z tych samych materiałów takie same modele w kształcie sześcianu, z tą różnicą, że struktury podporowe były ułożone w standardowy sposób tzn. w sposób krzyżujących się ścian, przy zachowaniu identycznych odległości między ścianami tj. 500 µm. Dla modelu ze stopu TiCP minimalny czas trawienia wyniósł 20 minut, przy ubytku masy obiektu wytwarzanego 4,2 g, a dla modelu ze stopu AlSi12 minimalny czas trawienia wyniósł 96 minut, przy ubytku masy obiektu wytwarzanego 2,61 g.

P r z y k ł a d 2

Innym przykładem wykonania jest element silnika cieplnego z TiCP. Podpory w kształcie słupków o średnicy 500 µm i porowatości 12% zostały wytworzone przy parametrach 40 W i 500 mm/s. Odległość między podporami wynosiła 2000 µm, a wyznaczona przepuszczalność na 10^{-9} m^2 . Na fig. 2 przedstawiono wytworzony obiekt razem z podporami. Następnie obiekt wypłukano w wodzie destylowanej przez 10 min, następnie dwa razy po 3 min w rr. 1,3% HF i 9% HNO₃. Na fig. 3 przedstawiono obiekt po obróbce chemicznej. Jak widać na rysunku obiekt wytwarzany cechuje się szeregiem cienkościennych elementów pełniących funkcję wymiennika ciepła, które nie uległy wytrawieniu w trakcie procesu. Nie byłoby to możliwe przy wykorzystaniu tradycyjnych podpór.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania addytywnego trójwymiarowych obiektów z metali i ich stopów i kompozytów na osnowie metalu w procesie stapiania kolejnych warstw materiału stopowego w formie proszku wiązką lasera lub wiązką elektronów, z wytworzeniem właściwego obiektu i struktur podporowych, które następnie oddziela się od właściwego obiektu przez chemiczne lub elektrochemiczne wytrawianie materiału, **znamienny tym**, że wytwarza się struktury podporowe charakteryzujące się przepuszczalnością powyżej 10^{-10} m² mierzoną w co najmniej jednym kierunku prostopadłym do płaszczyzny wyznaczonej przez warstwę nakładanego proszku, porowatością podpór od 0,01% do 50%, grubością poniżej 500 μm, przy czym odległość między kolejnymi podporami wynosi co najwyżej 2 mm.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że właściwy obiekt oddziela się od struktur podporowych przez chemiczne wytrawianie wspomagane ultradźwiękami lub trawienie elektrochemiczne.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytwarza się struktury podporowe o wysokości co najwyżej 20 mm bezpośrednio wspierające właściwy obiekt, a na pozostałej wysokości wytwarza się struktury podporowe o większej grubości i niższej porowatości.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że właściwy obiekt i struktury podporowe wytwarza się z tworzyw metalicznych takich jak: czysty tytan lub stopy tytanu, gdzie zawartość tytanu wynosi co najmniej 70% at., stopy żelazo-węgiel o zawartości węgla do 2,1%, nadstopy na osnowie: niklu, chromu, kobaltu, molibdenu, stopy kobalt-chrom i kobalt-chrom-molibden, stopy na osnowie aluminium, stopy na osnowie miedzi, takie jak i mosiądze, czysty magnez i jego stopy, tantal, szkła metaliczne, metale szlachetne, kompozyty metaliczne wzmocnione cząstkami ceramicznymi.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że właściwy obiekt i struktury podporowe wytwarza się ze stopów zawierających co najmniej 70% atomowo tytanu, a jako odczynnik trawiący stosuje się mieszaninę HF i HNO₃ w stężeniu odpowiednio od 1% do 10% i 2 do 20%.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że właściwy obiekt i struktury podporowe wytwarza się ze stopów zawierających co najmniej 60% atomowo niklu i żelaza, a jako odczynnik trawiący stosuje się mieszaninę HCl i FeCl₃ w stężeniu odpowiednio od 1% do 20% i 1 do 30%.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że właściwy obiekt i struktury podporowe wytwarza się ze stopów zawierających co najmniej 60% atomowo niklu i żelaza, a jako odczynnik trawiący stosuje się mieszaninę H₂SO₄ i CH₃OH w stosunku objętościowym odpowiednio od 1/8 do 1/2.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że właściwy obiekt i struktury podporowe wytwarza się ze stopów zawierających co najmniej 80% atomowo aluminium, a jako odczynnik trawiący stosuje się roztwór NaOH lub KOH w stężeniu 5–50% w temperaturze 30–80°C.

Rysunki

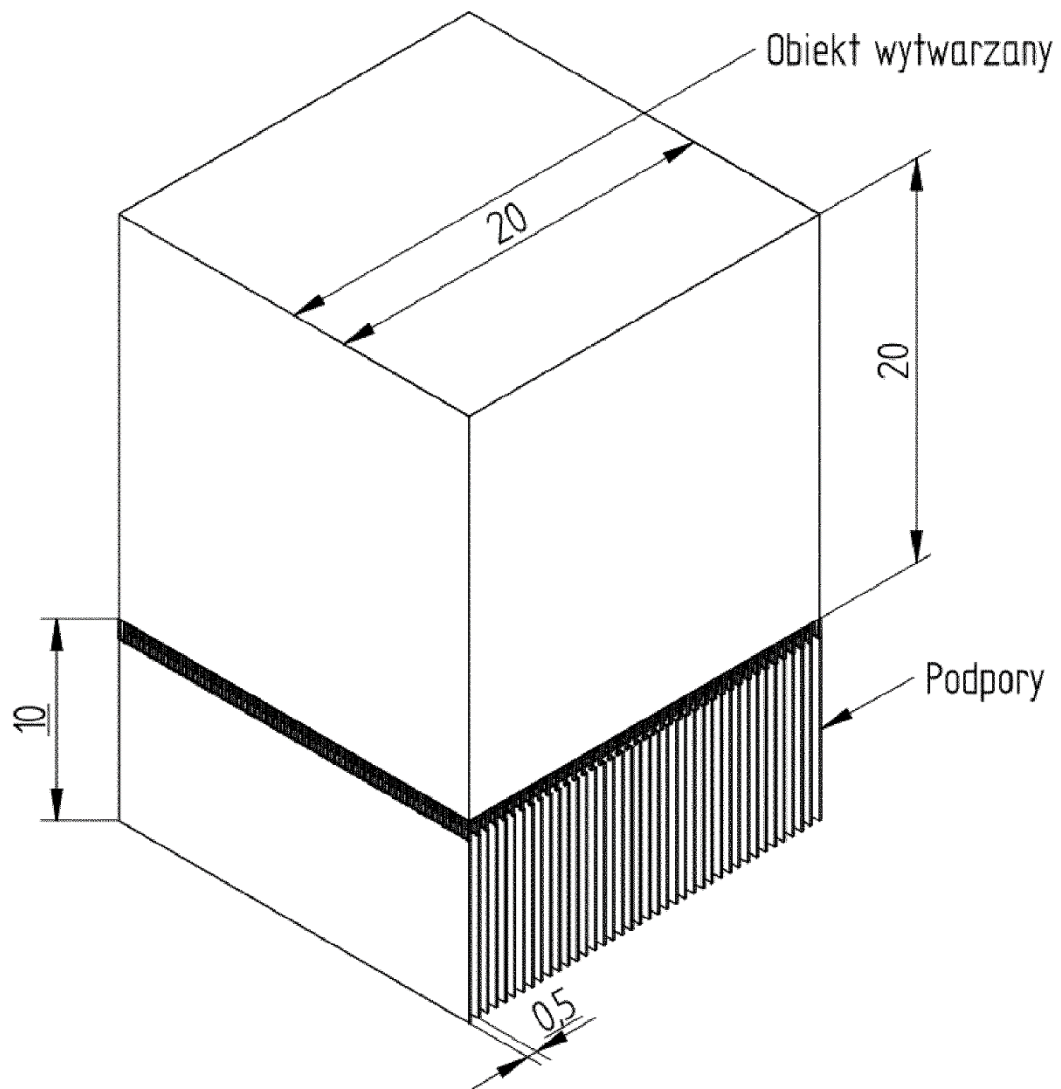


Fig. 1

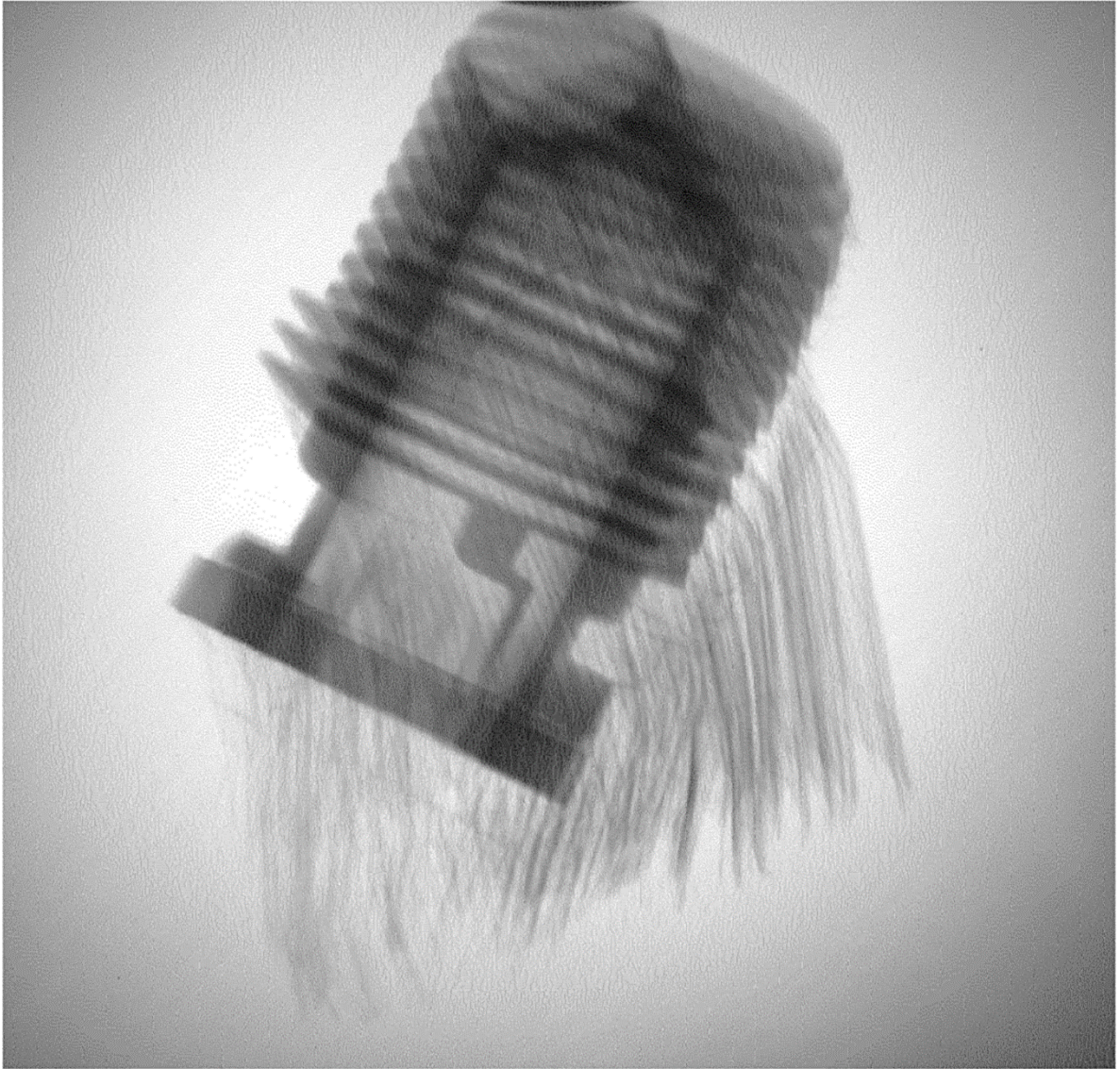


Fig. 2

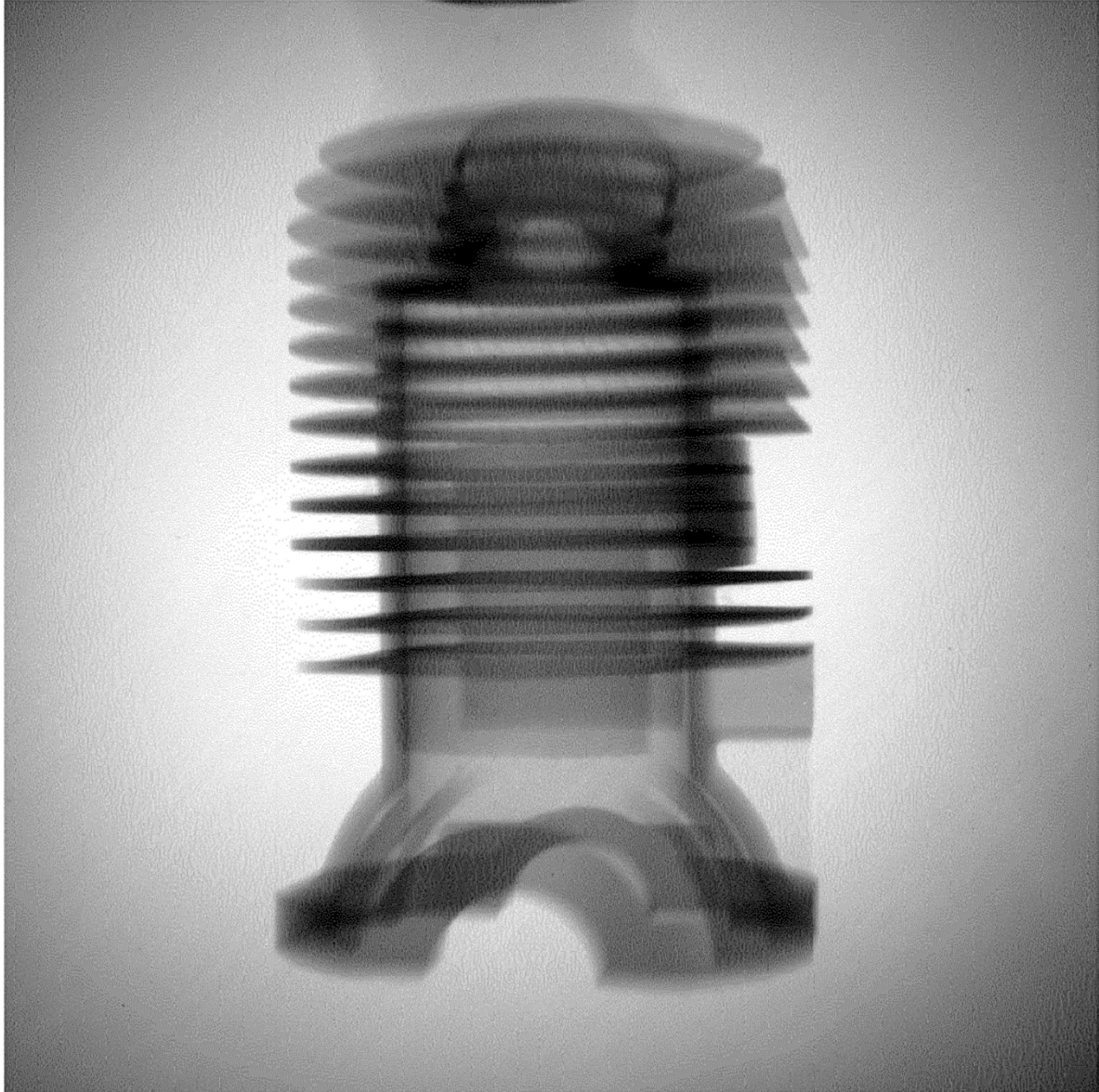


Fig. 3