

Włókna przewodzące wykorzystywane w druku 3D – eksperymentalna ocena właściwości surowych włókien i wydruków testowych

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości arbitralnie wybranych włókien przewodzących stosowanych w druku 3D w technologii FDM. W szczególności skupiono się na ocenie właściwości wydruków testowych uzyskanych z włókna przewodzącego. Wydruki testowe w postaci przewodów o określonych wymiarach poddano pomiarom rezystancji w różnych warunkach pracy. Wykonane badania pozwoliły m.in. na ocenę wiarygodności parametrów rozważanej klasy włókien podawanych w notach katalogowych oraz ich przydatności w elektronice.

Abstract. The paper presents the results of investigations of the properties of arbitrarily selected conductive filaments used in 3D printing in FDM technology. In particular, the focus was on evaluating the properties of test prints obtained from the conductive filament. Test prints in the form of wires of various dimensions were subjected to resistance measurements in various operating conditions. The research carried out as part of the work allowed, among others, for the assessment of the credibility of the parameters of the considered class of filaments given in catalog notes and their suitability in electronics. (**Conductive filaments used in 3D printing – experimental evaluation of the properties of raw fibers and test prints**).

Słowa kluczowe: druk 3D, włókna przewodzące, FDM (Fused Deposition Modeling), rezystywność.

Keywords: 3D printing, conductive filaments, FDM (Fused Deposition Modeling), resistivity.

Wprowadzenie

Technologie druku trójwymiarowego, określanego mianem druku 3D, wkroczyły w ostatnich latach do różnych gałęzi przemysłu oraz nauki. Są to tzw. technologie przyrostowe, polegające na tym, że obiekt drukowany powstaje w procesie nakładania na siebie kolejnych warstw o stałej grubości. Typowo, w procesie druku warstwy są utwardzane w wyniku określonego zjawiska fizycznego, przy czym utwardzanie może być także realizowane po zakończeniu tego procesu. W elektronice druk przestrzenny jest również coraz szerzej wykorzystywany. Obszar zastosowań tego typu druku w odniesieniu do elektroniki jest dość szeroki i dotyczy m.in. prototypowania: np. anten [1], obudów i ekranów EMI dla układów i urządzeń elektronicznych, radiatorów [2, 3]; drukowania połączeń elektrycznych na odpowiednich podłożach [4-6]; wytwarzania mikro-akumulatorów [7]; drukowania cienkowarstwowych elementów elektronicznych, pasywnych lub aktywnych, w tym sensorów [8, 9].

Jedną z najpopularniejszych technologii druku przestrzennego jest aktualnie FDM, zamiennie nazywana FFF (Fused Filament Fabrication). Wynika to z relatywnie niskich kosztów zakupu drukarek pracujących w tej technologii. Technologia druku FDM opiera się na materiałach w postaci włókien – w spolszczonym określeniu tzw. filamentów, które w procesie drukowania wprowadzane są do głowicy termicznej drukarki. Na rynku oferowanych jest wiele typów materiałów dedykowanych do druku w technologii FDM. Wymienić tutaj można m.in. PLA (polylactic acid) – biodegradowalny polimer wytwarzany z surowców odnawialnych, najczęściej stosowany materiał w technologii FDM, ABS (acrylonitrile butadiene styrene) – polimer o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej w porównaniu do PLA, PETG (polyethylene terephthalate with added glycol) – polimer z grupy poliestrów łączący właściwości PLA i ABS, lub TPU (thermoplastic polyurethane) – termoplastyczny kopolimer zapewniający elastyczność wydruków.

Stosowanie odpowiednich domieszek w wymienionych materiałach pozwala uzyskać włókna o określonych właściwościach, w tym włókna charakteryzujące się zdolnością przewodzenia prądu elektrycznego. Jak wynika m.in. z prac [10-15], wśród domieszek zwiększających

przewodność elektryczną kompozytowych materiałów opartych na polimerach należy wymienić sadzę (CB – carbon black), nanowłókna węglowe (CNW – carbon nanowires), nanorurki węglowe (CNT – carbon nanotubes), nanopłatki grafenowe (GNP – graphene nanoplatelets) oraz proszki metali. Przykładowe, podawane w literaturze wartości rezystywności ρ materiałów kompozytowych dedykowanych dla FDM zaprezentowano w tabeli 1.

Tabela 1. Rezystywność wybranych kompozytów polimerowych

Materiał	Domieszka	Rezystywność ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	Źródło
PP	CB	0,5	[5]
PBT	CNT	3,3	[11]
PBT	Grafen	33	[11]
PLA	CNT	1,7	[4]
PLA	Grafen	0,2	[13]

Jak wynika z tabeli, uzyskana rezystywność materiału zależy zarówno od materiału bazowego, jak i domieszki. Prezentowane wartości w porównaniu do wartości rezystywności materiałów stosowanych w innych technologiach drukowania są relatywnie wysokie. Przykładowo w technice DIW (Direct Ink Writing) rezystywność roztworu zawierającego cząsteczki srebra przyjmuje wartości w zakresie od 10^{-5} do $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ [6]. Z kolei, na rynku oferowane są włókna przewodzące, które cechują się rezystywnością mieszczącą się zazwyczaj w przedziale od około 10^3 do około $0,006 \Omega \cdot \text{cm}$.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań właściwości wybranych niskobudżetowych włókien przewodzących (koszt zakupu 100 g materiału niższy od 100 zł). Skupiono się przede wszystkim na pomiarach rezystancji wydruków testowych wykonanych w postaci wielościennych przewodów o różnych przekrojach i długościach.

Analiza statusu komercyjnego włókien przewodzących – wybór włókien do badań

Włókna przewodzące w ofercie rynkowej pojawiły się w roku 2015. Amerykańska firma ProtoPlant wprowadziła wówczas do sprzedaży włókna wykonane z PLA z domieszką sadzy. Na podstawie przeglądu oferty rynkowej

w tabeli 2 zebrano właściwości wybranych filamentów przewodzących o średnicy równej 1,75 mm. Włókna oznaczono literami od A do G – poniżej tabeli przyporządkowano do tych oznaczeń producenta oraz nazwę produktu. W tabeli umieszczono włókna, których rezystywność ρ jest mniejsza od $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$. Warto zaznaczyć, że dokonany przegląd wykazał m.in., iż wybrani producenci, np. [16], opisują swoje wybrane produkty jako włókna przewodzące, podczas, gdy podawana wartość rezystywności jest większa od $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$.

Tabela 2. Włókna przewodzące dla FDM w ofercie rynkowej

Cecha	Przyjęte oznaczenie włókna przewodzącego						
	A	B	C	D	E	F	G
ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	od 10^2 do 10^3	24	15	3,9	2	1,4	$6 \cdot 10^{-3}$
Cena [zł] za 100 g	18	70	99	92	540	45	760
Materiał + domieszka	PLA	PLA + CB	PLA + CB	TPU	PVD F + grafen	PL A	PLA + Cu

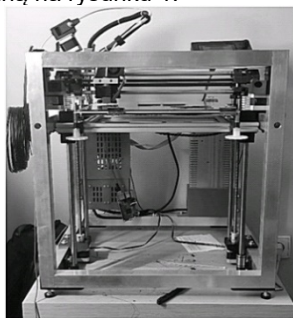
Oznaczenia: A – F3DFilament/V-PLA; B – 3dk.berlin/ 3dkonductive; C – ProtoPlant/Proto-Pasta; D – Recreus/Conductive Filaflex; E – Add:North/Koltron G1; F – Amolen/Conductive PLA; G – Multi3D/Electrifi.

Jak wynika z tabeli 2, wartością rezystywności ρ poniżej $5 \Omega \cdot \text{cm}$, charakteryzuje się m.in. włókno domieszkowane grafenem [17] – E oraz proszkiem miedzi – G. W przypadku włókien D oraz F producenci nie podają typu domieszki, ponadto zaskakująco niska jest cena tych produktów, w porównaniu do włókien E i G. W przypadku włókien F i G jako materiał bazowy wykorzystano PLA, włókno E oparto na materiale PVDF (*polyvinylidene fluoride*), natomiast włókno D wykonano z TPU. Z kolei, w przypadku włókien o wyższych wartościach rezystywności, tj. A, B i C, wykorzystano PLA, w filamentach B i C domieszkowane są. Niestety, w przypadku włókna A producent nie podaje rodzaju domieszki. Cena tych włókien jest znacznie niższa od ceny włókien E i G.

Jak zaznaczono we wstępie, do badań arbitralnie wybrano popularne i dostępne w kraju filamenty niskobudżetowe. Badania prezentowane w niniejszej pracy przeprowadzono dla włókna PLA typu A oraz C.

Metoda drukowania próbek testowych

Do wytworzenia wydruków testowych wykorzystano drukarkę do samodzielnego montażu HyperCube typu RepRap pokazaną na rysunku 1.



Rys. 1. Drukarka FDM wykorzystana w badaniach

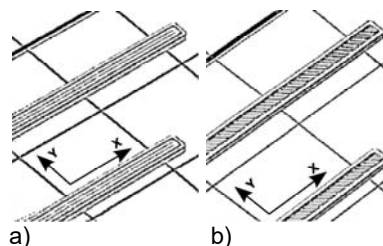
W drukarce w głowicy roboczej użyto dyszy z otworem o średnicy równej 0,42 mm. Proces druku realizowano na platformie roboczej ogrzewanej do temperatury równej około 60°C . Ogrzewanie platformy w przypadku włókien

PLA nie jest konieczne, jednak minimalizuje ryzyko wypaczania się wydruków. Grubość nanoszonych warstw ustalono na 0,14 mm. W programie PrusaSlicer zaprojektowano wydruki przyjmując, iż będą one prostopadłościanami z dłuższą krawędzią podstawy o długości równej 3, 4 oraz 5 cm i pozostałych wymiarach podanych w tabeli 3.

Tabela 3. Wymiary wydruków testowych

Pole przekroju poprzecznego [mm^2]	Wysokość [mm]	Szerokość [mm]
4	2	2
2	1	2
1	1	1

Prowadzenie głowicy roboczej drukarki w trakcie drukowania ustalono na dwa sposoby. Pierwszy polega na wzdłużnym nanoszeniu warstw (równoległym do osi X), natomiast drugi na ukośnym do osi X nanoszeniu warstw – pod kątem 45° . Na rysunku 2 przedstawiono ilustrację sposobów prowadzenia warstw (ścieżek).

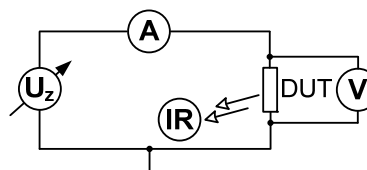


Rys. 2. Projekty próbek z warstwami wzdłużnymi (a) oraz ukośnymi (b)

Wyniki badań

Badania przeprowadzone w ramach niniejszej pracy obejmują zarówno surowe nieprzetworzone włókno typu A i C, jak i wykonane wydruki testowe z włókna typu C. Należy zaznaczyć, że wydruki testowe wykonano finalnie tylko dla włókna typu C, gdyż proces drukowania próbek dla włókna typu A niestety okazał się niemożliwy, co było spowodowane łamaniem się włókna podawanego do ekstrudera drukarki FDM. Zdaniem autorów wynika to prawdopodobnie z gwałtownego procesu starzenia się włókna i utraty właściwości plastycznych, pomimo przechowywania materiału w warunkach zalecanych dla włókien typu PLA. Według autorów zaobserwowany efekt negatywnie świadczy o jakości tego produktu.

Łącznie wykonano i zbadano 36 wydruków – dla każdego wymiaru przy określonym sposobie prowadzenia głowicy drukarki uzyskano dwie próbki testowe. Otrzymane dla poszczególnych próbek wyniki badań następnie uśredniono. Badania obejmowały pomiary rezystancji przygotowanych odcinków surowych włókien o długości 5, 10 i 15 cm oraz wydrukowanych przewodów. Dokonano m.in. oceny wpływu temperatury na rezystancję próbek w zakresie temperatury otoczenia od 24 do około 120°C . Pomiary przeprowadzono w oparciu o metodę stałoprądową w układzie poprawnie mierzonego napięcia z rysunku 3.



Rys. 3. Stałoprądowy układ pomiarowy

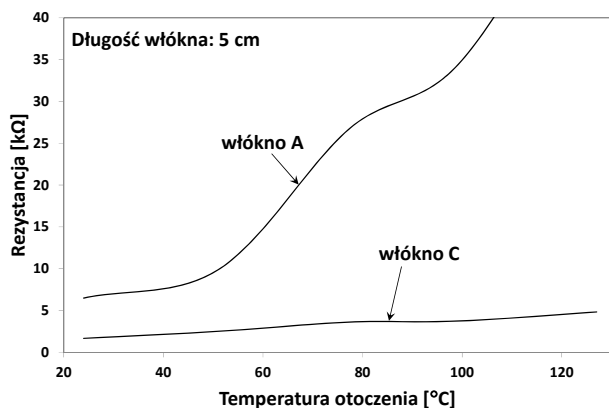
W układzie, DUT (*device under test*) oznacza badaną próbkę, U_z jest regulowanym zasilaczem stałoprądowym, A oraz V reprezentują odpowiednio amperomierz oraz woltomierz, natomiast IR reprezentuje kamerę termowizyjną (Testo 890) służącą do monitorowania temperatury badanej próbki. Na potrzeby badań połączenia próbek testowych z przewodami miedzianymi wykonano metodą spajania przewodami miedzianego z próbką, przy użyciu klasycznej lutownicy grotowej (z grotom rozgrzanym do temperatury około 250°C). Należy zaznaczyć, iż w układzie pomiarowym wykonano zarówno pomiary izotermiczne, w trakcie których wartość temperatury badanych próbek była równa temperaturze otoczenia – dobrane eksperymentalnie wartości prądu pomiarowego nie przekraczały wartości 50 μ A, jak i pomiary nieizotermiczne – dla prądu pomiarowego o wartościach wyższych od 1 mA, w trakcie których zauważalny był przyrost temperatury próbek testowych, wynikający ze zjawiska samonagrzewania. Podczas pomiarów nieizotermicznych, odczyt prądu i napięcia następował po ustaleniu się temperatury badanych próbek.

W tabeli 4 zebrano wyniki izotermicznych pomiarów rezystancji surowych włókien R , wykonanych w temperaturze 24°C, oraz obliczonych wartości rezystywności ρ . Jak wynika z tabeli, przyrost rezystancji włókien przewodzących przy wzroście ich długości jest w przybliżeniu proporcjonalny. Z kolei, uzyskane uśrednione wartości rezystywności surowych włókien ρ_{sr} są mniejsze od wartości podanych w tabeli 2. W szczególności rezystywność włókna A jest kilkukrotnie mniejsza, niż podaje producent włókna.

Tabela 4. Wartości rezystancji i rezystywności badanych włókien

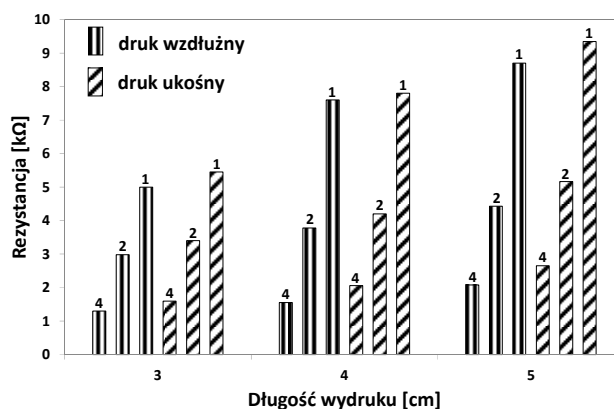
Długość włókna [cm]	Włókno A			Włókno C		
	R [k Ω]	ρ	ρ_{sr}	R [k Ω]	ρ	ρ_{sr}
		[$\Omega \cdot$ cm]			[$\Omega \cdot$ cm]	
5	6,49	31,28	32,46	1,67	8,05	7,76
10	13,36	32,19		3,11	7,49	
15	21,1	33,91		4,82	7,74	

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki badań rezystancji surowych włókien o długości równej 5 cm, uzyskane w warunkach izotermicznych. Jak widać, rezystancja włókna A bardzo silnie zależy od temperatury. Zależność ta jest nieliniowa, a przyrost rezystancji sięga kilkuset procent. Zdaniem autorów świadczy to o niestabilności termicznej badanego włókna i jego nieprzydatności w zastosowaniach praktycznych. Z kolei, w przypadku włókna C można zaobserwować znacznie słabszą zależność rezystancji od temperatury. W zakresie temperatury od wartości pokojowej do około 80°C rezystancja rośnie w przybliżeniu liniowo, natomiast dla wyższych wartości temperatury zmiany rezystancji stają się nieliniowe.



Rys. 4. Zależność rezystancji surowych włókien od temperatury otoczenia

Następny rysunek przedstawia wyniki izotermicznych pomiarów rezystancji wydruków testowych drukowanych wzdłużnie i ukośnie, dla różnych długości oraz różnych wartości pola przekroju poprzecznego tych wydruków, uzyskanych w temperaturze pokojowej równej 24°C. Jak wynika z rysunku 5, uzyskane wartości rezystancji testowych próbek przekraczają wartość 1 k Ω . Rezystancja próbek drukowanych ukośnie jest nieznacznie wyższa od rezystancji odpowiednich wydruków wzdłużnych. Niezależnie od sposobu druku, rezystancja rośnie w przybliżeniu liniowo przy wzroście długości próbki, natomiast przy danej długości wydruku, zmiana wartości pola przekroju skutkuje w przybliżeniu proporcjonalną zmianą wartości rezystancji wydruku.

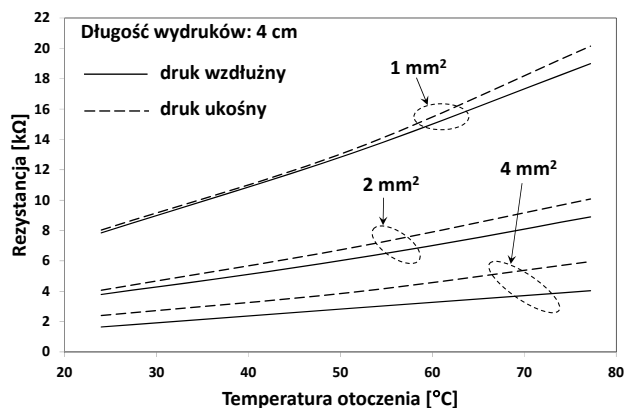


Rys. 5. Zależność rezystancji wydruku testowego od długości wydruku dla pola przekroju o wartości 1, 2 i 4 mm²

Kolejne dwa rysunki przedstawiają wyniki badań dla wydruków o długości 4 cm. Wyniki te są reprezentatywne pod kątem jakościowym dla próbek o długości 3 i 5 cm.

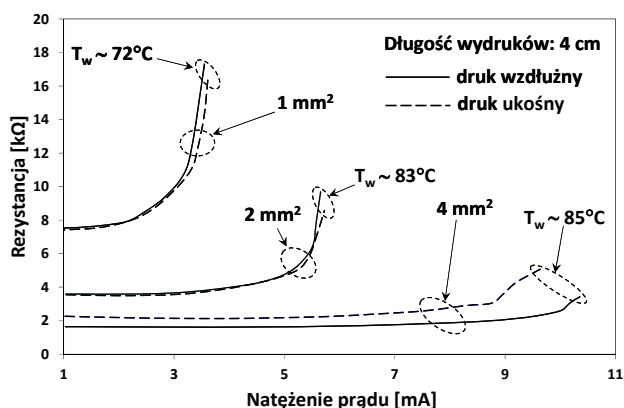
Rysunek 6 ilustruje wpływ temperatury otoczenia na wartość rezystancji wydruków testowych. Jak widać, niezależnie od sposobu druku, przy wzroście temperatury otoczenia wartość rezystancji wydruków wzrasta w przybliżeniu liniowo, podobnie jak rezystancja surowego włókna C. Największe różnice ilościowe pomiędzy wydrukiem wzdłużnym i ukośnym występują w przypadku próbki z polem przekroju o wartości 4 mm². Dla pozostałych przekrojów różnica w wartościach rezystancji przy określonej temperaturze staje się mniejsza. Przykładowo, przy polu równym 1 mm², do wartości temperatury równej około 50°C różnica pomiędzy wartością rezystancji druku wzdłużnego i ukośnego wynosi zaledwie około 0,2 k Ω .

Na rysunku 6 przedstawiono wyniki pomiarów rezystancji wykonanych mostkiem RLC w temperaturze pokojowej



Rys. 6. Zależność rezystancji wydruków testowych od temperatury otoczenia

Z kolei, rysunek 7 prezentuje nieizotermiczną zależność rezystancji wydruków od natężenia prądu stałego przepływającego przez wydruki, uzyskaną w temperaturze otoczenia równej 26°C. Jak widać na rysunku, po przekroczeniu określonej wartości natężenia prądu, następuje silny wzrost wartości rezystancji, szczególnie widoczny dla próbek o polach przekroju równych 1 i 2 mm². Wzrost ten wynika ze wzrostu temperatury badanych wydruków. Na rysunku dla krańcowych obszarów prezentowanych charakterystyk podano przybliżone wartości temperatury wydruków T_w. Jak widać, w rozważanym zakresie regulacji wartości prądu pomiarowego nastąpił około trzykrotny wzrost wartości temperatury próbek testowych.



Rys. 7. Nieizotermiczna zależność rezystancji wydruków testowych od natężenia prądu

Należy zauważyć, że dopuszczalna wartość natężenia przepływającego prądu przy pomijalnie małym wzroście rezystancji dla poszczególnych próbek, odczytana z rysunku 7, wynosi w przybliżeniu: 8 mA – dla próbki o przekroju 4 mm², 4 mA – dla próbki o przekroju 2 mm² oraz 2 mA – dla próbki o przekroju 1 mm².

Podsumowanie

Jak wykazały przeprowadzone badania, niskobudżetowe filamenty przewodzące dedykowane do technologii druku 3D FDM obecnie pozwalają jedynie na tworzenie wysoko rezystancyjnych połączeń. Zarówno surowe włókna, jak i wydruki wykazują silną zależność wartości rezystancji od temperatury. Ponadto, wydruki testowe charakteryzują się znacznym wzrostem własnej temperatury ponad temperaturę otoczenia przy pobudzeniu prądem elektrycznym o wartości natężenia rzędu kilku mA. W efekcie, przyrost temperatury wydruków wynikający ze zjawiska samonagrzewania skutkuje wzrostem wartości rezystancji tych wydruków. Zdaniem autorów, potencjalne zastosowanie tego typu włókien to np. połączenia elektryczne w układach niskoprądowych z wartościami prądów na poziomie maksymalnie kilku mA, pracujących w temperaturze pokojowej. Ponadto, zależność rezystancji od temperatury, może być wykorzystana do wykonania nietypowych (np. w odniesieniu do kształtu) czujników temperatury, pracujących w zakresie temperatury do około 75°C (dotyczy wydruków samonośnych, gdyż powyżej tej wartości temperatury wydruki stają się elastyczne).

Autorzy: dr inż. Jacek Dąbrowski, Uniwersytet Morski w Gdyni, Katedra Elektroniki Morskiej, ul. Morska 81-87, 81-225 Gdynia, E-mail: j.dabrowski@we.umg.edu.pl, mgr inż. Paula Stokowska, absolwentka UMG, E-mail: paulastokowska@wp.pl

LITERATURA

- [1] Saetiaw Ch., Phuchaduek S., 3D Printed Capsule-shaped Dipole with Multi-Slot Antenna Based on Metallic Filament Material, *Przegląd Elektrotechniczny*, R. 97, nr 8, 2021, 48-51
- [2] Narendran, N., Perera, I.U., Mou, X., Thotagamuwa, D.R., Opportunities and challenges for 3D printing of solid-state lighting systems, *Proc. SPIE Vol. 10378, Sixteenth International Conference on Solid State Lighting and LED-based Illumination Systems*, id. 1037802, 6 pp., September 2017
- [3] Kalsoom, U., Peristyy, A., Nesterenko, P., Paull, B., A 3D printable diamond polymer composite: a novel material for fabrication of low cost thermally conducting devices, *RSC Advances*, 6, 2016, 38140-38147
- [4] Postiglione G., Natale G., Griffini G., Levi M., Turri S., Conductive 3D microstructures by direct 3D printing of polymer/carbon nanotube nanocomposites via liquid deposition modeling, *Composites: Part A*, 76 (2015), 110-114
- [5] Kwok, S.W., Goh, K.H., Tan, Z.D., Tan, S.T., Tjiu, W., Soh, J.Y., Ng, Z.J., Chan, Y., Hui, H.K., Goh, K., Electrically conductive filament for 3D-printed circuits and sensors, *Applied Materials Today*, 9 (2017), 167-175
- [6] Sochol, R., Sweet, E., Glick, C., Wu, S., Yang, C., Restaino, M.A., Lin, L., 3D printed microfluidics and microelectronics, *Microelectronic Engineering*, 189 (2018), 52-68
- [7] Cohen, E., Menkin, S., Lifshits, M., Kamir, Y., Gladkikh, A., Kósa, G., Golodnitsky, D., Novel rechargeable 3D-Microbatteries on 3D-printed-polymer substrates: Feasibility study, *Electrochimica Acta*, 265 (2018), 690-701
- [8] Wilkinson, N.J., Smith, M., Kay, R., Harris, R.A., A review of aerosol jet printing—a non-traditional hybrid process for micro-manufacturing, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 105 (2019), 4599-4619
- [9] <https://optomec.com/printed-electronics/aerosol-jet-technology/>
- [10] Gibas, E., Polimery i dodatki przewodzące, *Przetwórstwo Tworzyw*, 6 (2016), 516-529
- [11] Gnanasekaran, K., Heijmans, T., Bennekom, S.V., Woldhuis, H., Wijnia, S., Friedrich, H., 3D printing of CNT- and graphene-based conductive polymer nanocomposites by fused deposition modeling, *Applied Materials Today*, 9 (2017), 21-28
- [12] Dul, S., Fambri, L., Pegoretti, A., Fused deposition modelling with ABS-graphene nanocomposites, *Composites Part A*, 85 (2016), 181-191
- [13] Zhang, D., Chi, B., Li, B., Gao, Z., Du, Y., Guo, J., Wei, J., Fabrication of highly conductive graphene flexible circuits by 3D printing, *Synthetic Metals*, 217(2016), 79-86
- [14] Czyżewski, J., Burzyński, P., Gawel, K., Meisner, J., Rapid prototyping of electrically conductive components using 3D printing technology, *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (2009), 5281-5285
- [15] Wang, X., Jiang, M., Zhou, Z., Gou, J., Hui, D., 3D printing of polymer matrix composites: A review and perspective, *Composites Part B*, 110(2017), 442-458
- [16] <https://addnorth.com>
- [17] <https://graphmatech.com/solutions/3d-printing-graphene/>