

Badania możliwości miedziowania wydruków 3D w procesie galwanizacji

Streszczenie. W artykule przedstawiono zaprojektowane i wykonane stanowisko laboratoryjne do miedziowania wydruków 3D. Miedziowaniu poddawano próbki w formie sześciianów o wymiarach 20 mm x 20 mm x 20 mm, wykonanych z filamentu PLA oraz PP. Szczególną uwagę skupiono na rodzaju przewodzącej warstwy inicjującej, niezbędnej do rozpoczęcia procesu galwanizacji. Badaniom poddano 4 rodzaje warstw inicjujących, nakładanych za pomocą spray'u lub pędzelka. Stwierdzono, że najlepsze efekty daje nałożenie cynku przy pomocy spray'u firmy Boll.

Abstract. The article presents the designed and constructed laboratory station for copper plating 3D prints. Samples in the form of cubes with dimensions of 20 mm x 20 mm x 20 mm, made of PLA and PP filaments, were copper-plated. Particular attention was paid to the type of conductive initiation layer necessary to start the galvanization process. Four types of initial layers, applied with a spray or brush, were tested. It was found that the best results are achieved by applying zinc using Boll spray. (**Research on the possibilities of copper plating 3D prints in the galvanization process**).

Słowa kluczowe: druk 3D, galwanizacja, miedziowanie, powierzchniowa przewodność elektryczna.

Keywords: 3D printing, galvanization, copper plating, surface electrical conductivity.

Wstęp

Dynamiczny rozwój technologii druku 3D jest ukierunkowany z jednej strony na budowę coraz to szybszych i bardziej precyzyjnych drukarek 3D, z drugiej zaś strony – na poszukiwanie nowych rodzajów filamentów, charakteryzujących się ciekawymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi, pożądanymi w różnych zastosowaniach praktycznych. Prowadzone w tym zakresie badania skupiają się nie tylko na nowych właściwościach mechanicznych, ale również - na właściwościach elektrycznych i magnetycznych. Podejmowane są próby uzyskania filamentów zdolnych do przewodzenia prądu elektrycznego, czy też strumienia magnetycznego, polegające na dodawaniu do materiału wyjściowego różnego rodzaju domieszek. Postęp w tym zakresie jest jednak wciąż niezadowalający.

Jeśli chodzi o właściwość przewodzenia prądu, to autorzy artykułu proponują odmienne podejście do tego problemu, polegające na nadaniu wydrukowi 3D pożądaných właściwości elektrycznych (zdolności do przewodzenia prądu), ale nie w całej jego objętości, tylko w warstwie powierzchniowej poprzez pokrycie go cienką warstwą miedzi na drodze elektrochemicznego procesu galwanizacji. Według wiedzy autorów próby takie w odniesieniu do filamentów nie były dotychczas podejmowane.

Galwanizacja jest elektrochemicznym procesem, mającym na celu pokrycie obiektu wykonanego z metalu (a więc materiału przewodzącego prąd elektryczny) warstwą innego metalu, najczęściej szlachetniejszego od tego, z którego wykonany jest obiekt. Warstwy te najczęściej wykonuje się ze złota, srebra, miedzi, niklu, czy też chromu, a proces galwanizacji nosi wówczas odpowiednio nazwę złocenia, srebrzenia, miedziowania, niklowania lub chromowania. Proces galwanizacji przeprowadza się w wannie galwanizacyjnej. W elektrolicie, wypełniającym wannę galwanizacyjną, zanurzone są dwie elektrody: katoda (podłączona do ujemnego bieguna źródła zasilania) i anoda (podłączona do dodatniego bieguna).

W wymienionych powyżej procesach galwanizacji anodę stanowi płytka wykonana ze złota, srebra, miedzi, niklu lub chromu, zaś katodę - przedmiot wykonany z tańszego i mniej wartościowego metalu lub stopu np. z żelaza, stali, cyny, czy też białego metalu.

Koncepcja stanowiska laboratoryjnego do miedziowania wydruków 3D

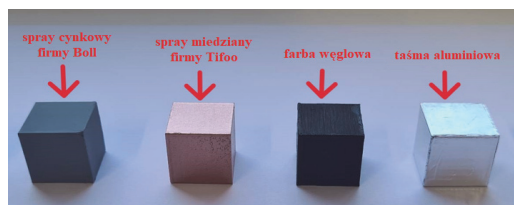
Autorzy postanowili zbudować stanowisko laboratoryjne, umożliwiające przeprowadzenie procesu miedziowania niewielkich wydruków 3D. Przyjęto sześcienny kształt próbek w formie kostek o wymiarach 20mm x 20mm x 20mm.

Powszechnie stosowane w drukarkach filamenty są materiałami polimerowymi, termoplastycznymi i nieprzewodzącymi prądu elektrycznego. Postanowiono poddać badaniom dwa rodzaje filamentów: filament PLA (polilaktyd) oraz filament PP (polipropylen).

Jak wskazano na wstępie, katoda czyli obiekt galwanizowany musi wykazywać zdolność do przewodzenia prądu. Stąd też, aby móc zainicjować proces galwanizacji, trzeba próbki filamentu pokryć przed rozpoczęciem galwanizacji cienkimi, łatwymi do nałożenia, warstwami materiału przewodzącego. Tą cienką warstwą materiału przewodzącego, nałożoną na próbkę przed rozpoczęciem procesu galwanizacji, będziemy dalej nazywać warstwą inicjującą.

Rozważono 4 rodzaje warstw inicjujących:

- warstwa cynku nałożona za pomocą spray'u firmy Boll,
- warstwa miedzi nałożona za pomocą spray'u firmy Tifoo,
- warstwa farby węglowej nałożona za pomocą pędzelka,
- warstwa aluminiowa powstała przez owinięcie próbki cienką taśmą aluminiową.



Rys 1. Sześcienne próbki wykonane z filamentu PLA i pokryte 4 różnymi warstwami inicjującymi.

W odniesieniu do spray'u firmy Boll (warstwa cynku) i spray'u firmy Tifoo (warstwa miedzi) producenci tych spray'ów nie podają informacji o procentowej zawartości metalu w nośniku. Zawartość ta może mieć istotne znaczenie dla skuteczności metody.

Dodatkowo postanowiono sprawdzić możliwość bezpośredniego miedziowania próbki wykonanej z filamentu

przewodzącego V-PLA (bez pokrywania go dodatkową warstwą inicjującą).

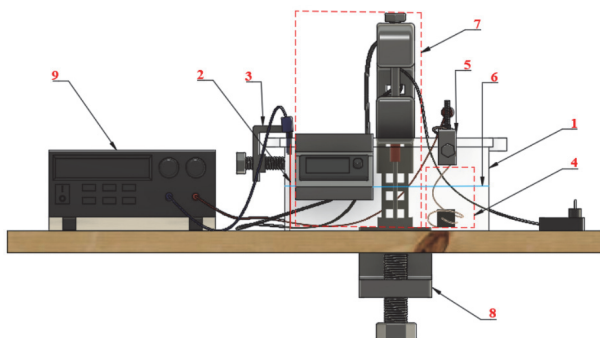
Sześcienne próbki przygotowane do procesu galwanizacji i pokryte 4 różnymi warstwami inicjującymi, wymienionymi powyżej, są przedstawione na rysunku 1 (próbki prezentowane na rysunku 1 są wykonane z filamentu PLA).

Anoda w procesie miedziowania musi być oczywiście wykonana z miedzi o jak najwyższej czystości. Przyjęto, że będzie miała ona kształt płytki o wymiarach (100 x 100)mm i grubości 1mm. Zawartość miedzi w użytej płytce (według informacji producenta) to 99,8%.

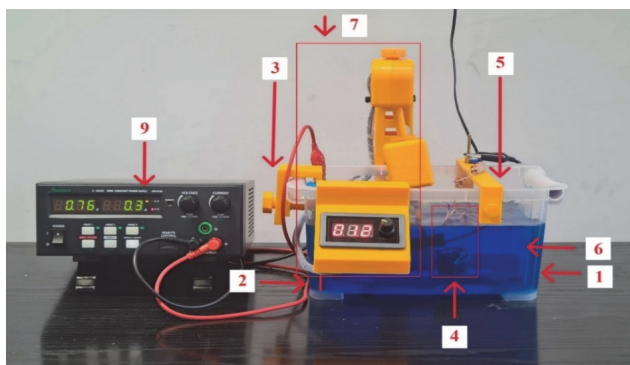
Schemat zaprojektowanego stanowiska laboratoryjnego do miedziowania wydruków 3D (przygotowany w programie Autodesk) jest przedstawiony na rysunku 2.

Stanowisko składa się z następujących elementów:

- wanny galwanizacyjnej (1), wypełnionej elektrolitem (6),
- anody (2), połączonej z biegunem dodatnim zasilacza,
- obejmmy anody (3), służącej do jej zawieszenia na krawędzi wanny galwanizacyjnej,
- katody (4), połączonej z biegunem ujemnym zasilacza,
- belki (5), służącej do zawieszenia katody,
- systemu mieszania elektrolitu(7),
- systemu mocowania stanowiska do blatu stołu (8).
- zasilacza (9), odpowiednio połączonego z katodą i anodą,



Rys.2. Schemat stanowiska do miedziowania wydruków 3D wykonany w programie Autodesk (opis poszczególnych elementów stanowiska w tekście).



Rys. 3. Zdjęcie stanowiska laboratoryjnego do miedziowania wydruków 3D, (poszczególne elementy są opisane tymi samymi numerami, które zostały użyte w tekście i na rys 2).

Na schemacie jest widoczny sposób połączenia bieguna ujemnego zasilacza z katodą: przewód miedziany w izolacji poprowadzony jest od zasilacza do belki katody ponad wanną galwanizacyjną, a następnie - od belki do próbki - przewodem gołym, który ściśle owija i przylega do filamentowej sześcienniej próbki, pokrytej warstwą inicjującą (rezystancja przejścia pomiędzy przewodem miedzianym, a warstwą inicjującą musi być jak najmniejsza).

System mieszania elektrolitu składa się z mikrosilnika DC, regulatora obrotów i mieszadła. Jego celem jest zapewnienie odpowiedniej cyrkulacji elektrolitu w obrębie wanny galwanizacyjnej. Zdjęcie gotowego stanowiska laboratoryjnego, wykonanego według schematu przedstawionego na rysunku 2, prezentuje rysunek 3.

Jak widać na rysunku 3, większość elementów stanowiska laboratoryjnego (obejma anody, belka do zawieszenia katody, obudowa regulatora obrotów) została wykonana

w technologii druku 3D z wykorzystaniem filamentu PLA (w kolorze pomarańczowym). Elementy te są uwidocznione w powiększeniu na rysunku 4.



Rys. 4. Elementy stanowiska laboratoryjnego, wykonane w technologii druku 3D z pomarańczowego filamentu PLA.

Proces miedziowania wymaga przygotowania odpowiedniego elektrolitu. Jego składniki to: woda destylowana, siarczan miedzi oraz kwas siarkowy. Istotne znaczenie mają proporcje wagowe składników. Po przeprowadzeniu kilku wstępnych eksperymentów dokonano wyboru następujących proporcji: 2,5 l wody destylowanej, 400g siarczanu miedzi oraz 50 ml kwasu siarkowego.

Dobór parametrów procesu galwanizacji

Istotne znaczenie w procesie galwanizacji ma gęstość prądu, przypadająca na jednostkę powierzchni obiektu galwanizowanego. Powierzchnia całkowita sześcienniej próbki to $(2,4 \cdot 10^3) \text{ mm}^2$.

Po wstępnych próbach oraz po uwzględnieniu wytycznych zawartych w literaturze założono, że badania laboratoryjne zostaną przeprowadzone przy czterech różnych gęstościach prądu: $(2 \cdot 10^{-4}) \text{ A/mm}^2$, $(4 \cdot 10^{-4}) \text{ A/mm}^2$, $(10 \cdot 10^{-4}) \text{ A/mm}^2$ oraz $(20 \cdot 10^{-4}) \text{ A/mm}^2$.

Potwierdzono, że im mniejsza gęstość prądu, tym proces galwanizacji jest wolniejszy, a konsekwencją tego jest to, że powłoki miedziane, uzyskiwane w tym samym przedziale czasu, są cieńsze. Wyraźnie widoczną zaletą mniejszej gęstości prądu jest natomiast to, że uzyskana powłoka jest bardziej równomierna i gładka (mniej grudek na powierzchni i mniejsze ich wymiary). Stąd też konieczny jest kompromis w doborze właściwej wartości gęstości prądu. Kierując się powyżej wskazanymi kryteriami, a mianowicie: możliwie dużą grubością powłoki, a równocześnie wysoką jej równomiernością, dobrano wartość gęstości prądowej równą: $(2 \cdot 10^{-4}) \text{ A/mm}^2$.

Analiza rezultatów galwanizacji wydruków

Procesowi galwanizacji zostały poddane 2 serie próbek. Pierwsza seria to 4 próbki wykonane z filamentu PLA, pokryte 4 różnymi rodzajami warstw inicjujących (rys. 1). Druga seria to 4 próbki pokryte tymi samymi rodzajami warstw inicjujących, co w serii pierwszej, ale wykonane z filamentu PP. Przyjęto czas trwania procesu miedziowania równy 3 godziny. Zdjęcia miedziowanych wydruków 3D wykonywano co 1 godzinę.

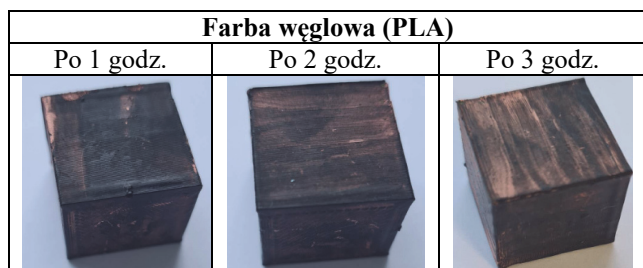
Odpowiednio uporządkowane wyniki tych badań są przedstawione na kolejnych rysunkach. Rysunki 5-8 odnoszą się do próbek wykonanych z filamentu PLA, zaś rysunki 9-12 - do próbek wykonanych z filamentu PP.



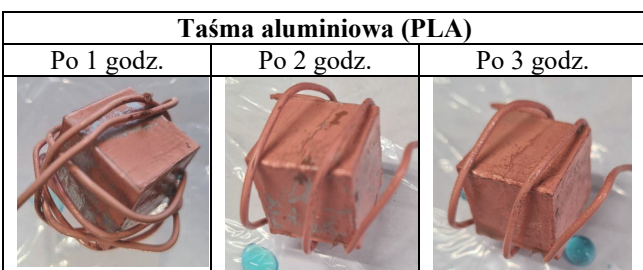
Rys.5. Przebieg procesu miedziowania próbki PLA pokrytej farbą cynkową Boll.



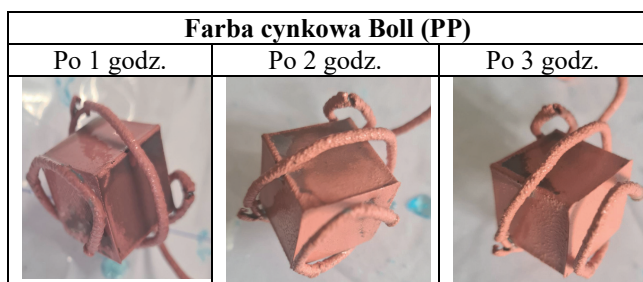
Rys.6. Przebieg procesu miedziowania próbki PLA pokrytej farbą miedzianą Tifoo.



Rys.7. Przebieg procesu miedziowania próbki PLA pokrytej farbą węglową.



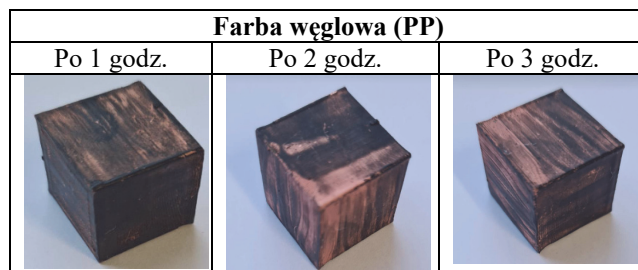
Rys.8. Przebieg procesu miedziowania próbki PLA pokrytej taśmą aluminiową.



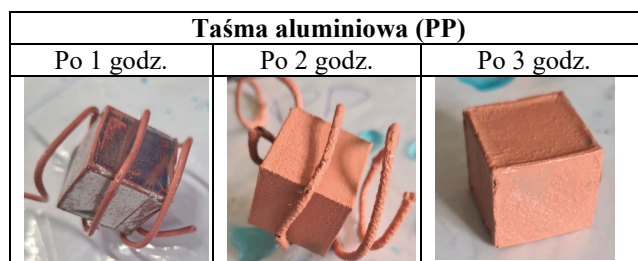
Rys.9. Przebieg procesu miedziowania próbki PP pokrytej farbą cynkową Boll.



Rys.10. Przebieg procesu miedziowania próbki PP pokrytej farbą miedzianą Tifoo.

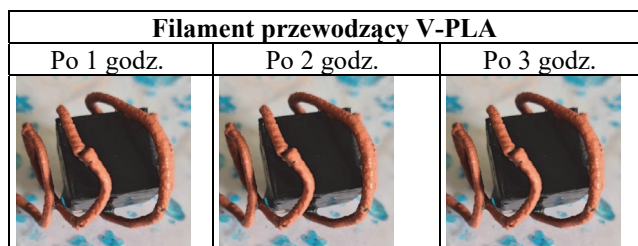


Rys.11. Przebieg procesu miedziowania próbki PP pokrytej farbą węglową.



Rys.12. Przebieg procesu miedziowania próbki PLA pokrytej taśmą aluminiową.

Jak podano w rozdziale 2, procesowi miedziowania poddano również próbkę wykonaną z filamentu przewodzącego V-PLA. Przebieg procesu miedziowania takiej próbki jest pokazany na rysunku 13.



Rys.13. Przebieg procesu miedziowania próbki V-PLA

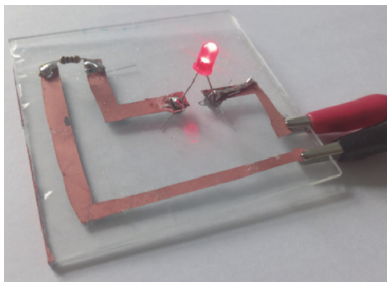
Już po 1 godzinie stwierdzono, że próbka nie pokrywa się warstwą miedzi. Spowodowane jest to zbyt niską przewodnością elektryczną filamentu V-PLA: jego przewodność nie jest wystarczająca do zainicjowania procesu galwanizacji. Tym niemniej próbę miedziowania kontynuowano jeszcze przez kolejne 2 godziny, lecz - jak widać na rysunku 13 - stan próbki nie uległ zmianie.

Wnioski

Na tym etapie realizacji badań jakość miedziowania oceniano w sposób wizualny, jak też dodatkowo poprzez pomiar rezystancji zastępczej kostki. Na podstawie powyższych wstępnych wyników badań stwierdzono, że najwyższą jakość warstwy miedzianej uzyskuje się przy zastosowaniu warstwy inicjującej, wykonanej za pomocy farby cynkowej Boll. Ciekawym rezultatem jest to, że farba

z dodatkiem cynku okazała się lepszą od farby firmy Tifoo z dodatkiem miedzi, albowiem przewodność elektryczna miedzi jest wyższa od przewodności elektrycznej cynku. Prawdopodobnie jest to spowodowane różnymi procentowymi zawartościami czystego metalu, bądź też - innymi wymiarami mikrocząstek (stopniem granulacji). Stwierdzono również, że rodzaj użytego filamentu (filament PLA oraz filament PP) nie ma wpływu na jakość miedziowania.

Dla potwierdzenia dobrych właściwości elektrycznych warstwy miedzi, naniesionej w procesie galwanizacji przy wykorzystaniu jako warstwy inicjującej farby cynkowej Boll, sporządzono w powyższej technologii na płycie Plexiglas prosty obwód elektryczny z diodą LED, przedstawiony na rysunku 14a. Jak widać na rysunku 14b, dioda LED świeci, co potwierdza zamknięcie się obwodu elektrycznego i jego dostateczną przewodność.



Rys. 14. Obwód elektryczny na płycie Plexiglas

Przeprowadzone badania mają charakter badań wstępnych. W kolejnym etapie konieczne będzie dokonanie oceny jakości procesu miedziowania zaawansowanymi metodami stosowanymi w metrologii powierzchni np. z użyciem profilometru. Niezbędne jest też opracowanie metod dokładnego pomiaru właściwości elektrycznych warstwy przewodzącej, prowadzące do precyzyjnego wyznaczenia jej rezystancji zastępczej (np. z wykorzystaniem metody 4-przewodowej), jak też zbadanie możliwości rozwarstwiania się struktury: filament, warstwa inicjująca i warstwa powierzchniowa miedzi.

Opracowana metoda metalizowania jest metodą prostą i łatwą, przeznaczoną do zastosowania w warunkach laboratoryjnych np. przy wykonywaniu prototypów. Może stanowić tanią alternatywę w stosunku do metody napyłania próżniowego, która jest stosowanej przy wytwarzaniu płytek PCB lub też metody bezprądowego miedziowania materiałów polimerowych, opisanej w [18].

Autorzy: mgr inż. Krzysztof Soltys, Politechnika Krakowska, Katedra Inżynierii Elektrycznej E-2, ul. Warszawska 24 31-155 Kraków, E-mail: krzysztof.soltys@pk.edu.pl; prof. dr hab. inż. Krzysztof Kluszczyński, Politechnika Krakowska, Katedra Inżynierii Elektrycznej E-2, ul. Warszawska 24 31-155 Kraków, E-mail: krzysztof.kluszczyński@pk.edu.pl; mgr inż. Paula Andruszkiewicz, Politechnika Krakowska, absolwentka Wydziału Inżynierii

LITERATURA

- [1] Bogdan E., Druk 3D w katalizie – od projektu cyfrowego do zastosowań praktycznych, Kraków, 2022.
- [2] Budzik G., Woźniak J., Przesłowski Ł., Druk 3D jako element przemysłu przyszłości. Analiza rynku i tendencje rozwoju., Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów, 2022.
- [3] Child R., Modern electroplating and electrofinishing Techniques, Metal Plating and Patination: Cultural, Technical and Historical Developments, Elsevier, 1993.
- [4] Chennakesava Sai P., Narayan Yeole S.. Fused Deposition Modeling - Insights. International Conference on Advances in Design and Manufacturing (ICAD&M'14), 2014.
- [5] Dodziuk H., Druk 3D/AM : zastosowania oraz skutki społeczne i gospodarcze., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2019.
- [6] Oddy A., Gliding of Metals in the Old World, Metal Plating and Patination: Cultural, Technical and Historical Developments, Elsevier, 1993.
- [7] Mazzoli A., Selective laser sintering in biomedical engineering. Medical & Biological Engineering & Computing, 2013, Tom 51, 3.
- [8] Nebiolo W. P., The History of Electroplating and a Historical Review of the Evolution of NASF, NASF SURFACE TECHNOLOGY, White papers 86 (11), 1-14, 2022.
- [9] Pazdro K., Elektrotechnika w galwanizacji, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1965.
- [10] Perry T. S., The Oscar Goes to... Engineer Larry Hornbeck and his Digital Micromirrors, „IEEE Spectrum” 20.02.2015, online: <https://spectrum.ieee.org/the-oscar-goes-to-engineer-larry-hornbeck-and-his-digital-micromirrors>, dostęp: 23.04.2023.
- [11] Raub C., The history of electroplating, Metal Plating and Patination: Cultural, Technical and Historical Developments, Elsevier, 1993.
- [12] Schechner S. J., The Art of Making Leyden Jars and Batteries According to Benjamin Franklin, eRittenhouse, 2015.
- [13] Siemiński P., Budzik G., Techniki przyrostowe. Druk 3D. Drukarki 3D. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2015.
- [14] Ślusarczyk P., Carbon 3D i CLIP – super szybka technologia druku 3D, która rewolucjonizuje druk 3D z żywic 18.03.2015, online: <https://centrumdruku3d.pl/carbon-3d-clip-super-szybka-technologia-druku-3d-ktora-rewolucjonizuje-druk-3d-zywic/>, dostęp: 23.04.2023
- [15] Wyrobek K., Kliś J., Druk 3D - nowy wymiar wytwarzania wielomateriałowego. Technologie wytwarzania, analizy procesów i symulacje obliczeniowe. Wydawnictwo Naukowe Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku-Białej, Bielsko-Biała, 2021.
- [16] Encyklopedia PWN, online: <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/Galvani-Luigi;3903795.html>
- [17] Encyklopedia PWN, online: <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/Volta-Alessandro-Giuseppe-Antonio;3993113.html>
- [18] Moraczewski K., Studium bezprądowego metalizowania materiałów polimerowych : miedziowanie polilaktydu, Bydgoszcz, 2017.