

Е.В. Кузнецова¹, Я.Р. Мелешкин², А.Ю. Курмышева³, Д.В. Струневич⁴

ВЛИЯНИЕ ДОБАВЛЕНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ КЕРАМИКОЙ ПОЛИМЕРНЫХ ФИЛАМЕНТОВ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ



¹Екатерина Викторовна Кузнецова,
Московский государственный технологический университет
«Станкин» Россия, Москва Тел.: +7 (499) 972-95-85, E-mail:
e.kuznetsova@stankin.ru



²Ярослав Романович Мелешкин
Московский государственный технологический университет
«Станкин» Россия, Москва Тел.: +7 (499) 972-95-85, E-mail:
ya.meleshkin@stankin.ru.



³Александра Юрьевна Курмышева
Московский государственный технологический университет
«Станкин» Россия, Москва Тел.: +7 (499) 972-95-85, E-mail:
ya.meleshkin@stankin.ru.



⁴Даниил Вадимович Струневич
Московский государственный технологический университет
«Станкин» Россия, Москва Тел.: +7 (499) 972-95-85, E-mail:
ya.meleshkin@stankin.ru.

Аннотация

В работе рассмотрено влияние добавления оксида графена (ОГ) на механические свойства высоконаполненных оксидом алюминия (Al_2O_3) филаментов на основе полиамида 12 для 3d печати методом послойного наплавления (FFF). Были получены керамополимерные филаменты с разным содержанием ОГ: 0, 0.25 и 0.5 об.%. Для полученных образцов были проведены испытания на растяжение, определены значения предела прочности, модуля Юнга и относительного удлинения. Результаты исследования показали, что добавление 0.25 об.% ОГ увеличивает значения прочности с 9.74 ± 0.43 до 11.68 ± 0.71 МПа и относительного удлинения с $3.9 \pm 0.9\%$ до $11.1 \pm 1.6\%$, что улучшает пластичность и делает высоконаполненный керамикой филамент пригодным для 3D печати. При 0.50 об.% ОГ прочность возрастает до 11.2 ± 0.58 МПа, но снижается пластичность. Наиболее эффективным содержанием ОГ установлено 0.25 об.%, обеспечивающее баланс прочности, пластичности и технологичности материала.

Ключевые слова: высоконаполненный филамент, полиамид 12, Al_2O_3 , 3D-печать, оксид графена

Введение

Технология послойного наплавления FFF (Fused Filament Fabrication) является одной из наиболее распространенных аддитивных технологий, используемых для создания трехмерных объектов методом последовательного нанесения слоев расплавленного полимерного филамента. В настоящее время в рамках данной технологии активно развивается печать керамических изделий высоконаполненными керамикой полимерными филаментами. Сущность процесса заключается в получении методом FFF заготовок сложной пространственной конфигурации с последующим удалением полимерного связующего каталитическим и/или термическим методом и спеканием готового керамического изделия. Несмотря на широкое распространение, механические свойства изделий, напечатанных методом FFF, часто уступают аналогам, полученным традиционными методами, такими как литье под давлением. Это связано с анизотропией структуры напечатанных деталей, слабостью межслойного соединения и наличием внутренних дефектов, таких как пористость и пустоты [1].

Решения указанных проблем можно добиться, повышая содержание керамического наполнителя в филаменте. Чем выше содержание керамической составляющей, тем меньше будет пористость и усадка при спекании изделия, что, в свою очередь, приведет к повышению плотности и

улучшению его механических характеристик. Однако увеличение содержания керамических частиц в филаменте может привести к увеличению его хрупкости и затруднениям в процессе печати [2-3], так как включение твердых частиц в полимерную матрицу ограничивает молекулярную подвижность и повышает вязкость материала [4]. Одним из перспективных решений указанной проблемы может быть добавление оксида графена (ОГ), который способен одновременно выполнять несколько функций: повышать механическую прочность, улучшать распределение частиц наполнителя в полимерной матрице, а также снижать вероятность возникновения дефектов [5-6]. В ряде исследований было отмечено, что введение ОГ способствует увеличению прочности на разрыв, модуля упругости и износостойкости полимерных композитов [7].

Целью настоящего исследования является изучение влияния оксида графена на механические свойства высоконаполненных оксидом алюминия полимерных филаментов на основе полиамида 12. Определяется содержание ОГ, обеспечивающее повышение пластичности и прочности материала. В качестве наполнителя филамента был выбран нанопорошок оксида алюминия, благодаря своим свойствам таким как: высокая твердость, химическая стабильность, термическая стойкость и относительно небольшая стоимость [8-9]. В качестве полимерной матрицы был взят полиамид 12. Данный термопластик хорошо себя зарекомендовал при использовании в технологии 3D печати.

Методы

Для получения высоконаполненных керамикой филаментов с оксидом графена использовались следующие сырье: порошок оксида алюминия (α - Al_2O_3) с чистотой 98.9-99.9% и размером частиц 200 нм (ООО «Плазмотерм», Россия), полиамид 12 в виде гранул с размером 30-50 мкм, парафин в виде гранул, стеариновая кислота в виде гранул (Quox Global, Индонезия), водная паста оксида графена с концентрацией 50 мг/мл (ООО «ГРАФЕНОКС», Россия).

На первом этапе с помощью лиофильной сушки были приготовлены порошковые композиции на основе Al_2O_3 с содержанием ОГ 0, 0.25 и 0.50 об.%. Полученные смеси были перемешаны с парафином (П), стеариновой кислотой (СК) и полиамидом 12 (ПА12) в органическом растворителе. После сушки в вакуумном шкафу и просеивания через ситовой анализатор были получены керамополимерные порошковые композиции 74масс.%(Al_2O_3 +ОГ)/26масс.%(ПА12+П+СК) с различным содержанием ОГ.

Экструзия полученных смесей в керамополимерные филаменты осуществлялась на настольном одношнековом экструдере Wellzoom

(Shenzhen Mistar Technology Co., Китай) при температуре 220°C и максимальной скорости вращения шнека. Диаметр сопла составлял 1.75 мм.

Испытания на растяжение проходили на универсальной испытательной машине Instron ElectroPuls E10000 (Instron, США). Длина образцов для испытаний составляла 200 мм, длина между захватами 150 мм. Перед проведением испытаний у каждого образца с помощью микрометра измерялся диаметр в 5 точках с точностью 0.001 мм. Скорость растяжения образцов составляла 0.5 мм/мин, температура проведения испытаний $21 \pm 1^\circ\text{C}$, относительная влажность $52 \pm 1\%$. Скорость проведения испытаний выбрана исходя из того, что разрыв образца в результате его растяжения должен наступать минимум через 1 минуту от старта. Филаменты, разрывающиеся в захватах, отбраковывались. Модуль Юнга образцов определялся по наклону регрессии наименьших квадратов кривой растяжения между 0.15% и 0.5% деформации.

Исследование микроструктуры и энергодисперсионный анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе Vega 3 LMN (Tescan, Чехия) в режиме вторичных электронов. Предварительно все образцы покрывали слоем золота.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведены оптические фотографии полученных филаментов с различным содержанием оксида графена 0-0.50 об.%. Цвет филаментов менялся в зависимости от увеличения содержания оксида графена (рис. 1 а, б, в) от белого (0 об.%) до почти черного (0.50 об.%). Из-за неконтролируемого изменения давления в экструдере диаметр филаментов не был постоянным и составил 1.63 ± 0.07 см.

Стоит также отметить, что филаменты с содержанием графена 0.25% получились более гибкими, по сравнению с филаментом без графена. Их можно было даже связать в узелок без разрушения. В то время как филамент с 0% ОГ оказался очень хрупким.

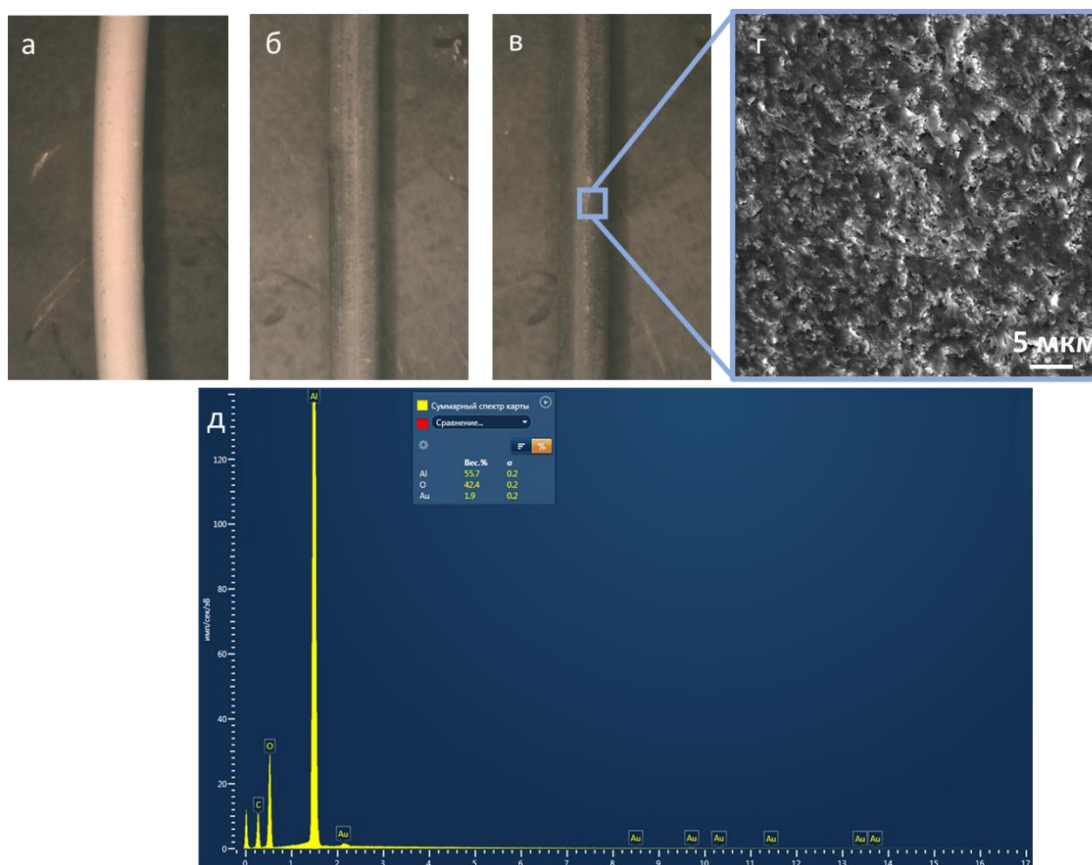


Рис. 1. Образцы наполненных керамикой филаментов 0% ОГ (а), 0.25% ОГ (б), 0.50% ОГ (в) и микроструктура (г) и ЭДС спектры (д) филамента 0.50% ОГ

Чтобы оценить распределение керамики в полученных филаментах, были проведены их микроструктурные исследования и энергодисперсионный анализ поверхности. На рисунке 1 (г) приведена характерная микроструктура высоконаполненного филамента с содержанием ОГ 0.50 об.%, по которой видно, что филамент равномерно наполнен большим количеством мелкого порошка оксида алюминия, явных дефектов и пористости, которые могли бы негативно сказаться на их 3D печати не обнаружено.

В дополнение к равномерному распределению керамического наполнителя в полимерной массе, есть ещё два важных качества, которые делают 3D печать филамента возможной. Во-первых, это относительно высокий модуль Юнга, который не даёт филаменту сминаться внутри экструдера и позволяет создавать сильное давление в сопле. Во-вторых, это относительно высокое значение удлинения на разрыв, которое позволяет наматывать филамент на катушку без риска повреждения в процессе печати [2]. Для того чтобы оценить указанные факторы были проведены испытания на растяжение всех полученных филаментов.

В таблице 1 представлены полученные значения по результатам испытаний на растяжения. Значения предела прочности, модуля Юнга и относительного удлинения.

Таблица 1. Механические свойства филаментов при растяжении

№	Название образца	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль Юнга, МПа
1.	0% ОГ	9.74 ± 0.43	3.9 ± 0.9	486 ± 57
2.	0.25% ОГ	11.68 ± 0.71	11.1 ± 1.6	528 ± 34
3.	0.50% ОГ	11.2 ± 0.58	3.7 ± 0.8	636 ± 43

Отмечается, что образцы филаментов с 0 и с 0.50% содержанием оксида графена имеют характер хрупкого разрушения присущее твердым материалам, в то время как образцы с 0.10 и 0.25 % показывают вязкое разрушение присущее пластичным материалам. Полученные значения относительного удлинения для образцов 0.25 % составили $11.1 \pm 1.6\%$, в то время как для образцов с 0 и 0.50% ОГ значения составили $3.9 \pm 0.9\%$ и $3.7 \pm 0.8\%$ соответственно.

Значение предела прочности филаментов варьировалась от 9.74 ± 0.43 до 11.72 ± 0.58 МПа в зависимости от увеличения концентрации ОГ. Увеличение содержание ОГ повышает прочность всех наполненных керамикой филаментов, следовательно, растягивающая нагрузка эффективно передается от полимера с керамикой к листам оксида графена. Значения модуля упругости составило 486 ± 57 МПа для 0% ОГ, 528 ± 34 МПа для 0.25% ОГ и 636 ± 43 МПа для 0.5% ОГ.

По полученным результатам видно, что полимерный филамент, наполненный 74 масс.% керамикой без добавления ОГ, ведет себя как хрупкий и низкопрочный материал, но добавление 0.25 об.% оксида графена увеличивает его прочность и в тоже время придает ему пластичность. Дальнейшее увеличение содержание ОГ до 0.50 об.% незначительно сказывается на увеличении прочностных характеристиках, но убирает пластичное поведение материала.

Полученные результаты вероятнее всего обусловлены тем, что в данном исследовании оксид графена ведет себе в том числе и как диспергатор частиц керамики [10] при содержании 0.25 об.%. Предварительное его перемешивание и лиофильная сушка с оксидом алюминия позволяет добиться равномерного распределения ОГ в объеме и не дает керамическим частицам слипнуться в агломераты, а относительно небольшое количество ОГ не дает агломерировать уже ему самому. В связи с чем, при данных концентрациях молекул полимера «ничего» не мешает начать распутываться, ориентироваться и необратимо течь одна

относительно другой в направлении силы сдвига, что мы и наблюдаем при концентрации 0.25 об. % ОГ. Концентрации 0.50% оксида графена, судя по всему, достаточно для ограничения подвижности полимерных цепей полиамида 12.

Для проверки керамополимерных филаментов с 0.25 об.% содержанием оксида графена на способность к 3D печати на принтере CreatBot F430 (Henan Creabot Technology Ltd., Китай) были напечатаны элементарные формы в виде дисков диаметром 25 мм и высотой 2 мм. Печать дисков проходила по следующим режимам: температура сопла 260 °С, диаметр сопла 0.8 мм, высота слоя 0.4 мм, скорость печати 20 мм/с, температура стола 100 °С, заполнение 100%. На рисунке 2 представлены фотографии напечатанных дисков.

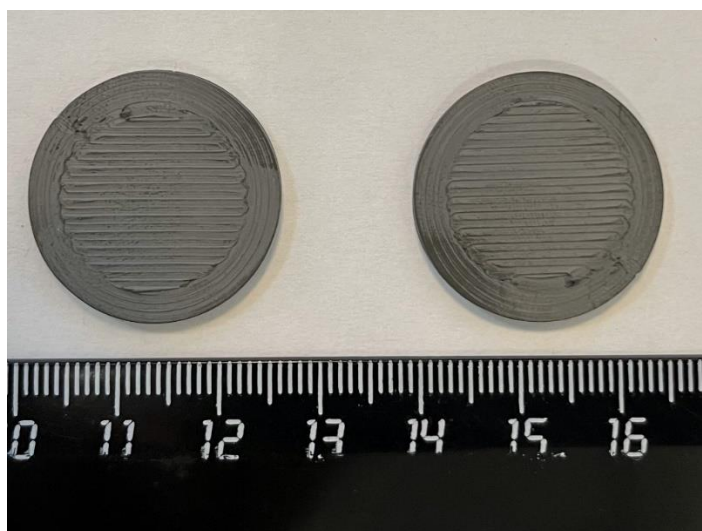


Рис. 2. Напечатанные образцы дисков из наполненного керамикой филамента содержащего 0.25 об.% ОГ

Печать филамента без графена, содержащего 74 масс.% оксида алюминия была невозможной филамент постоянно ломался и забивал сопло 3D принтера. Добавление 0.25 об.% оксида графена позволило сделать филамент пригодным для печати.

Заключение

Добавление 0.25 об.% оксида графена способствуют одновременному повышению предела прочности и пластичности наполненного керамикой полиамида 12, увеличивая значения относительного удлинения с 3.9 ± 0.9 до $11.1 \pm 1.6\%$. При проведении механических испытаний филаментов было отмечено, что оксид графена эффективно забирает на себя часть нагрузки при испытаниях на растяжение, тем самым увеличивая значения

прочностных характеристик до 11.72 МПа для 0.50% в сравнении с 9,74 МПа для 0%. Большую пластичность также показал образец с наименьшим содержанием оксида графена. Экструдированные наполненные филаменты с 0.25% об. ОГ получились более гибкими, чем без оксида графена. Полученный эффект позволяет наматывать на катушку филаменты с содержанием керамики более 70 масс.% и поможет избежать поломки во время размотки и 3D печати изделий. В дальнейшем работа будет направлена на поиск оптимального значения содержания оксида графена в керамическом филаменте и отработку режимов 3D печати изделий из него.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания FSFS-2024-0024

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Shanmugam, V., Rajendran, D.J.J., Babu, K., Rajendran, S., Veerasimman, A., Marimuthu, U., Singh, S., Das, O., Neisiany, R.E., Hedenqvist, M.S., Berto, F., Ramakrishna, S. The mechanical testing and performance analysis of polymer-fibre composites, prepared through the additive manufacturing. *Polymer Testing*, 2021, 93, 106925.
- [2] Heim, T., Kern, F. Influence of the Feedstock Preparation on the Properties of Highly Filled Alumina Green-Body and Sintered Parts Produced by Fused Deposition of Ceramic. *Ceramics*, 2023, 6, pp. 241-254..
- [3] Eickhoff, R., Antusch, S., Nötzel, D., Probst, M., Hanemann, T. Development of Flexible and Partly Water-Soluble Binder Systems for Metal Fused Filament Fabrication (MF3) of Ti-6Al-4V Parts. *Polymers*, 2024, 16, 2548.
- [4] Bhandari, S., Lopez-Anido, R.A., Gardner, D.J. Enhancing the interlayer tensile strength of 3D printed short carbon fiber reinforced PETG and PLA composites via annealing. *Additive Manufacturing*, 2019, 30, 100922.
- [5] Abyzov, A.M. Aluminum Oxide and Alumina Ceramics (review). Part 1. Properties of Al₂O₃ and Commercial Production of Dispersed Al₂O₃. *Refract. Ind. Ceram.*, 2019, 60, 24–32.
- [6] Grigoriev, S., Smirnov, A., Pinargote, N.W.S., Yanushevich, O., Kriheli, N., Kramar, O., Pristinskiy, Y., Peretyagin, P. Evaluation of Mechanical and Electrical Performance of Aging Resistance ZTA Composites Reinforced with Graphene Oxide Consolidated by, SPS. *Materials*, 2022, 15, 2419.
- [7] Gutierrez-Gonzalez, C.F., Smirnov, A., Centeno Aet. Wear behavior of graphene/alumina composite. *Ceram. Int.*, 2015, 41, 7434–7438.
- [8] Bhandari, S., Heim, T., De Bona, E, Sglavo, V.M., Rheinheimer, W., Biesuz, M., Franchin, G. Rapid processing of Al₂O₃ ceramics by fused filament

- fabrication and ultrafast high-temperature debinding and sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025,, 1017, 178812.
- [9] Md Aminul Islam, Md Hosne Mobarak, Md Israfil Hossain Rimon, Md Zobair Al Mahmud, Jubaraz Ghosh, Md Mir Shakib Ahmed, Nayem Hossain. Additive manufacturing in polymer research: Advances, synthesis, and applications. *Polymer Testing*, 2024, 132, 108364.
- [10] García-Tuñón E., Feilden E., Zheng H., D'elia E., Leong A., Saiz E. Graphene Oxide: An All-in-One Processing Additive for 3D Printing. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9, 38, 32977–32989.

E.V. Kuznetsova, Ya.R. Meleshkin, A.Yu. Kurmysheva, D.V. Strunevich

EFFECT OF GRAPHENE OXIDE ADDITION ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF CERAMIC-FILLED POLYMER FILAMENTS FOR 3D PRINTING

Moscow State University of Technology "STANKIN", Russia

Abstract

The study examines the effect of adding graphene oxide (GO) on the mechanical properties of highly Al_2O_3 -filled polyamide 12-based filaments for FFF printing. Ceramic-polymer filaments were obtained with different GO contents: 0, 0.25, and 0.5 vol.%. Tensile tests were conducted on the produced samples, and the ultimate strength, Young's modulus, and elongation were determined. The results showed that adding 0.25 vol.% GO increases the strength from 9.74 ± 0.43 to 11.68 ± 0.71 MPa and the elongation at break from $3.9 \pm 0.9\%$ to $11.1 \pm 1.6\%$, improving ductility and making the filament suitable for printing. At 0.50 vol.% GO, the strength increases to 11.2 ± 0.58 MPa, but ductility decreases to $3.7 \pm 0.8\%$. The optimal GO content was found to be 0.25 vol.%, ensuring a balance of strength, ductility, and processability.

Key words: highly filled filament, polyamide 12, Al_2O_3 , 3D printing, graphene oxide

REFERENCES

- [1] Shanmugam, V., Rajendran, D.J.J., Babu, K., Rajendran, S., Veerasimman, A., Marimuthu, U., Singh, S., Das, O., Neisiany, R.E., Hedenqvist, M.S., Berto, F., Ramakrishna, S. The mechanical testing and performance analysis of polymer-fibre composites, prepared through the additive manufacturing. *Polymer Testing*, 2021, 93, 106925.

- [2] Heim, T., Kern, F. Influence of the Feedstock Preparation on the Properties of Highly Filled Alumina Green-Body and Sintered Parts Produced by Fused Deposition of Ceramic. *Ceramics*, 2023, 6, pp. 241-254..
- [3] Eickhoff, R., Antusch, S., Nötzel, D., Probst, M., Hanemann, T. Development of Flexible and Partly Water-Soluble Binder Systems for Metal Fused Filament Fabrication (MF3) of Ti-6Al-4V Parts. *Polymers*, 2024, 16, 2548.
- [4] Bhandari, S., Lopez-Anido, R.A., Gardner, D.J. Enhancing the interlayer tensile strength of 3D printed short carbon fiber reinforced PETG and PLA composites via annealing. *Additive Manufacturing*, 2019, 30, 100922.
- [5] Abyzov, A.M. Aluminum Oxide and Alumina Ceramics (review). Part 1. Properties of Al₂O₃ and Commercial Production of Dispersed Al₂O₃. *Refract. Ind. Ceram.*, 2019, 60, 24–32.
- [6] Grigoriev, S., Smirnov, A., Pinargote, N.W.S., Yanushevich, O., Kriheli, N., Kramar, O., Pristinskiy, Y., Peretyagin, P. Evaluation of Mechanical and Electrical Performance of Aging Resistance ZTA Composites Reinforced with Graphene Oxide Consolidated by, SPS. *Materials*, 2022, 15, 2419.
- [7] Gutierrez-Gonzalez, C.F., Smirnov, A., Centeno Aet. Wear behavior of graphene/alumina composite. *Ceram. Int.*, 2015, 41, 7434–7438.
- [8] Bhandari, S., Heim, T., De Bona, E., Sglavo, V.M., Rheinheimer, W., Biesuz, M., Franchin, G. Rapid processing of Al₂O₃ ceramics by fused filament fabrication and ultrafast high-temperature debinding and sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025,, 1017, 178812.
- [9] Md Aminul Islam, Md Hosne Mobarak, Md Israfil Hossain Rimon, Md Zobair Al Mahmud, Jubaraz Ghosh, Md Mir Shakib Ahmed, Nayem Hossain. Additive manufacturing in polymer research: Advances, synthesis, and applications. *Polymer Testing*, 2024, 132, 108364.
- [10] García-Tuñón E., Feilden E., Zheng H., D’elia E., Leong A., Saiz E. Graphene Oxide: An All-in-One Processing Additive for 3D Printing. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9, 38, 32977–32989.