

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Физико-технический факультет
Кафедра прикладной газовой динамики и горения (ПГДиГ)

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК

Руководитель ООП
зав. кафедрой ПГДиГ,

д.ф.м.н., профессор

 Г.Р. Шрагер

« 10 » 06 2020 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

РАЗРАБОТКА УЗЛОВ АЭРОЗОЛЬНОГО 3D ПРИНТЕРА С МИКРОПРОЦЕССОРНЫМ УПРАВЛЕНИЕМ

по основной образовательной программе подготовки магистра
направление подготовки 15.04.06 – Мехатроника и робототехника, магистерская программа
«Моделирование роботов и робототехнических систем»

Лисицын Александр Евгеньевич

Руководитель ВКР:

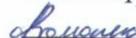
к.т.н., доцент

 С.А. Волков

« 26 » 05 2020 г.

Консультант:

инженер-исследователь

 В.А. Полюшко

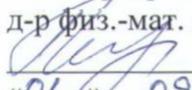
Автор работы:

Магистрант гр. 101813

 А.Е. Лисицын

Томск 2020

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Физико-технический факультет
Кафедра прикладной газовой динамики и горения (ПГДиГ)

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель ООП,
зав. кафедрой ПГДиГ,
д-р физ.-мат. наук, профессор
 Г.Р. Шрагер
«01» 09 2018 г.

ЗАДАНИЕ

на выпускную работу магистранта ФТФ группы 101813
Лисицыну Александру Евгеньевичу

1. Тема: Разработка узлов аэрозольного 3D принтера с микропроцессорным управлением.
2. Цель: Разработка узлов аэрозольного принтера.
3. Руководитель работы: кандидат технических наук, доцент Волков Сергей Анатольевич.
4. Срок предоставления готовой работы на кафедру «10» 06 2020 г.
5. Содержание работы и сроки выполнения:

№	Содержания этапов работы	Срок исполнения
1	Обзор литературы по методам получения аэрозоля	01.09.2018- 04.12.2018
2	Исследование процесса получения аэрозоля и выбор оптимального метода распыления	05.12.2018- 04.04.2019
3	Замеры характеристик аэрозоля и исследование характеристик суспензии для печати	05.04.2019- 15.12.2019
4	Анализ полученных результатов	16.12.2019- 01.01.2020
5	Разработка и изготовление генератора аэрозоля и печатающей головки.	02.01.2020- 25.05.2020
6	Подготовка отчета о выполненной работе. Защита ВКР	26.05.2020- 10.06.2020

6. Рекомендуемая литература для изучения:

- Соу С. Гидродинамика многофазных систем: пер. с англ. М.: Мир, 1971. 536 с.
- Савицкая Т. А., Котиков Д. А., Шичкова Т. А. Коллоидная химия: строение двойного электрического слоя, получение и устойчивость дисперсных систем: пособие для студентов химического факультета. Минск: БГУ, 2011. 82 с.
- Добровольский А.Г. Шликерное литье. М.: Metallurgia, 1977. 240 с.

Научный руководитель:
канд. техн. наук, доцент



С. А. Волков

Задание принял к исполнению:
«01» 09 2018 г.



А. Е. Лисицын

АННОТАЦИЯ

Магистерская диссертация содержит 41 страницу, 36 рисунков, 15 источников.

РАЗРАБОТКА УЗЛОВ АЭРОЗОЛЬНОГО 3D ПРИНТЕРА С МИКРОПРОЦЕССОРНЫМ УПРАВЛЕНИЕМ

Целью данной работы является разработка узлов аэрозольного 3d принтера.

В данной работе были рассмотрены и изучены способы получения аэрозолей, проведены экспериментальные опыты по измерению размера аэрозолей различными аналитическими методами.

Изготовлены различные вариации пневматического распылителя.

Произведен дисперсный анализ полученных аэрозолей для аэрозольной 3D печати. При исследовании зависимостей влияющих на процесс распыления аэрозоли, произведены замеры вязкости, рН, дзета-потенциала суспензий с разными концентрациями Al_2O_3 . Проведена аналитическая обработка полученных результатов.

С помощью различных CAD программ были разработаны несколько вариантов 3D моделей генераторов аэрозоля и выходных сопел. Данные 3D модели были изготовлены с помощью FDM 3D принтера. В ходе замера характеристик полученных устройств были выбраны наиболее удачные модели.

Изготовленный генератор показал отличные результаты производительности и может использоваться для аэрозольного 3D принтера. Напечатанное на FDM 3D принтере сопло оказалось неудовлетворительного качества ввиду ограниченности возможностей данной технологии изготовления.

В ходе работы были опубликованы 3 статьи.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. Теоретическая часть	7
1.1. Методы напыления аэрозоля.....	7
1.2. Методы получения аэрозоля	10
2. Практическая часть.....	15
2.1. Создание прототипа пневматического распылителя.....	15
2.2. Измерение характеристик пневматического распылителя	16
2.3. Измерение характеристик ультразвукового распылителя	22
2.4. Определение устойчивости и вязкости суспензии.....	25
2.5. Разработка генератора аэрозоля и сопла.....	33
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	37
ЛИТЕРАТУРА	40

ВВЕДЕНИЕ

В течение последнего десятилетия аддитивные технологии (технология нанесения материалов с использованием 2D и 3D-печати) активно приобретают популярность. Это обусловлено широкими возможностями данной технологии. Ранее изготовление устройств и изделий из многочисленных мелких деталей, не прибегая к их сборке, было недостижимо по причине ограниченности существующих технологий. Помимо новых способов изготовления изделий, аддитивные технологии позволяют получать детали, производство которых другими способами не представляется возможным. Если подходить к этой теме со стороны отходов, то такая технология оказывается в большинстве случаев практически безотходной, так как весь материал сразу попадает на предназначенное ему место без излишков.

Одним из направлений 3D печати является аэрозольная печать. Аэрозольная печать — это метод аддитивного производства компонентов электронных схем, в котором мельчайшие капельки наноматериала наносятся аэродинамически-сфокусированной струей на подложку без использования масок или шаблонов [1]. В промышленности, а именно в электротехнике, появляется потребность в изготовлении деталей на микро и нано уровне. Как пример — изготовление емкостных и резистивных сенсоров малой толщины, многослойных керамических печатных плат, миниатюрных нагревательных элементов и т.д. Стандартные способы травления и печати не обеспечивают должной точности при низких отходах материала, а в некоторых случаях вообще не могут быть применены. С такого рода задачами успешно справляются с использованием аэрозольного 3D принтера. Благодаря относительно низкой стоимости оборудования и практически отсутствующего перерасхода материалов аэрозольная печать является экономически выгодной технологией, особенно, если требуется штучное производство.

В настоящее время наиболее доступными для использования являются аэрозольные принтеры, выпускаемые компаниями Optomec и Neotech AMT. И,

ввиду обостренного внешнеполитического положения России, подобные принтеры оказываются недоступными по адекватным ценам для приобретения государственными и частными компаниями. В связи с этим разработка аэрозольного принтера со сравнительно низкой ценой является актуальной задачей.

Для изготовления аэрозольного принтера были поставлены следующие задачи:

- 1) Обзор литературы по методам получения аэрозоля.
- 2) Выбор оптимального метода распыления.
- 3) Исследование процесса получения аэрозоля.
- 4) Замеры характеристик аэрозоля.
- 5) Исследование характеристик суспензии для печати.
- 6) Анализ полученных результатов.
- 7) Разработка генератора аэрозоля.
- 8) Разработка печатающей головки для аэрозольной 3D печати.

Доктор Майк Ренн, главный технический директор Optomes, о возможностях данной технологии:

«Печатающим головкам, работающим по принципу аэрозольной печати, можно найти множество применений. Линейный массив их, каждое сопло которого печатает одним и тем же материалом, можно использовать для повышения эффективности производства крупноразмерных объектов вроде сенсорных дисплеев.

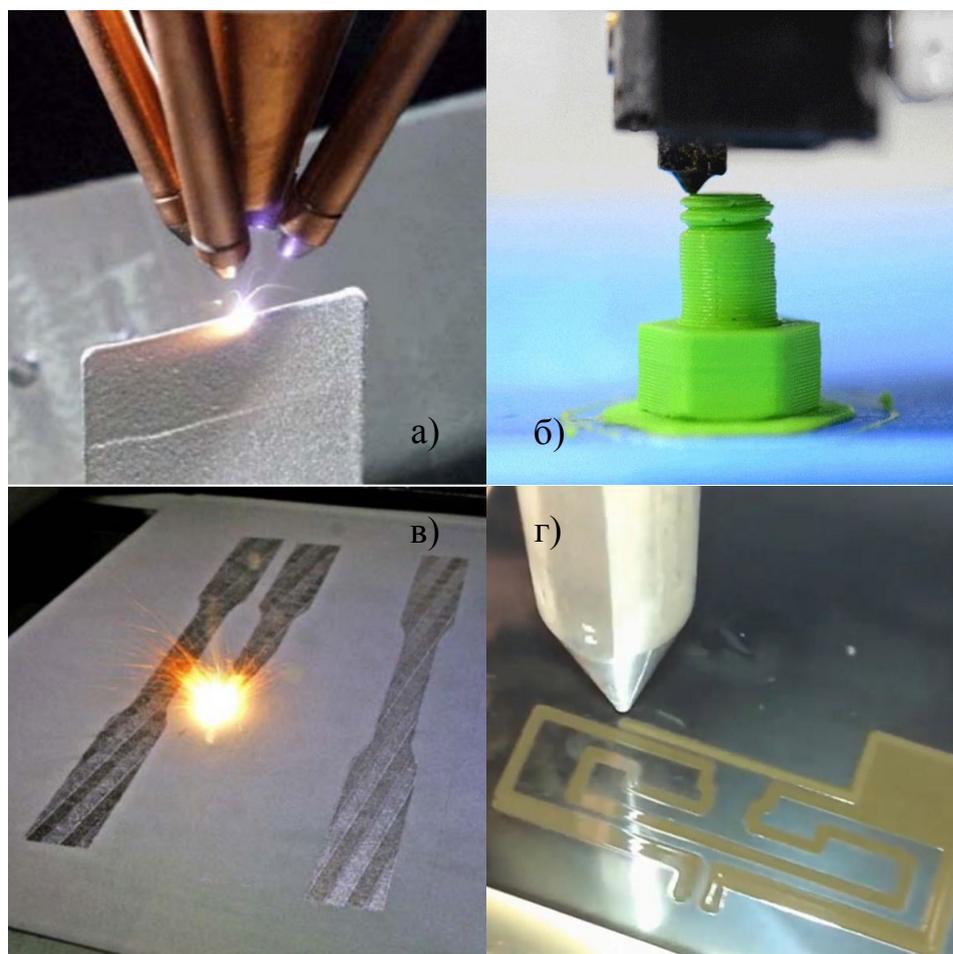
Однако, массив сопел не обязательно должен быть линейным — также возможно размещение множества печатающих головок в каком-то особом порядке, продиктованном спецификой конкретного производства.

Заглядывая в будущее, представим, что каждое сопло в массиве сможет печатать отдельным материалом. В таком случае, аэрозольные принтеры смогут целиком создавать такие сложные электронные устройства, состоящие из различных материалов и множества слоев, как транзисторы, конденсаторы, сенсоры и резисторы [1]».

1 Теоретическая часть

1.1 Методы напыления аэрозоля

Существует несколько аддитивных технологий, отличающихся способом нанесения материала. К ним относятся напайка металлов (рис. 1а), наплавление полимеров и растворов с их применением (рис. 1б), лазерное спекание материала (рис. 1в), а также напыление (рис. 1г).



а — напайка металла; б — наплавление полимера;
в — лазерное спекание порошка; г — аэрозольное напыление

Рисунок 1 — Способы 3D печати

Из приведенных методов аэрозольное напыление выделяется высоким разрешением печати. Благодаря возможности печати более чем одним

материалом, данная технология позволяет изготавливать многослойные платы с высокими характеристиками токопроводности, диэлектрической проницаемости и теплопроводности. Поэтому аэрозольное напыление получило распространение в области электроники. На основе этого метода уже сейчас создаются различные электро-компоненты, микро-аккумуляторы и т.д. Но в большинстве случаев данная технология используется для нанесения токопроводящих дорожек.

На рисунке 2 показаны примеры печати токопроводящим составом электрических спиралей, выступающих в роли нагревательного элемента (слева) и сенсора (справа).

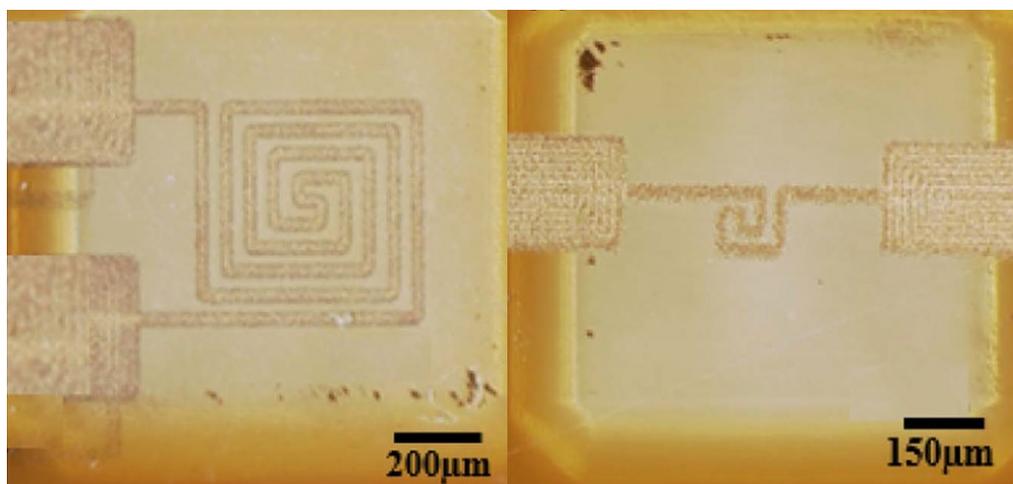


Рисунок 2 — Примеры печати токопроводящим составом [2]

Устройство принтера для печати аэрозолем позволяет печатать разными составами аэрозолей без существенных доработок. Для этого в подающее устройство достаточно направить необходимый аэрозоль. Это может происходить прямо во время печати без остановки. Печать несколькими материалами позволяет создавать многослойные печатные платы и сложные композитные детали. Пример такой печати показан на рисунке 3. В качестве проводников используются дорожки из серебряного порошка, а для избежания замыкания между ними используется диэлектрический материал, напыляемый в один или несколько слоев для получения необходимой диэлектрической проницаемости.

Аэрозольную печать можно разделить на два основных направления — сухое напыление и напыление с использованием растворителей. В первом случае напыление происходит без использования каких-либо жидкостей и полимерных соединений, благодаря чему отходы отсутствуют как таковые. Но этот метод требует дополнительной фиксации порошка на поверхности осаждения. Например, с помощью электростатического поля [9]. Второй метод является более простым. Для прилипания порошка используются растворители, благодаря чему, частицы порошка переносятся в каплях жидкости. При напылении отдельные капли аэрозоля неупруго ударяются о поверхность и благодаря силе поверхностного натяжения удерживаются на ней. После напыления производится спекание для обоих методов.

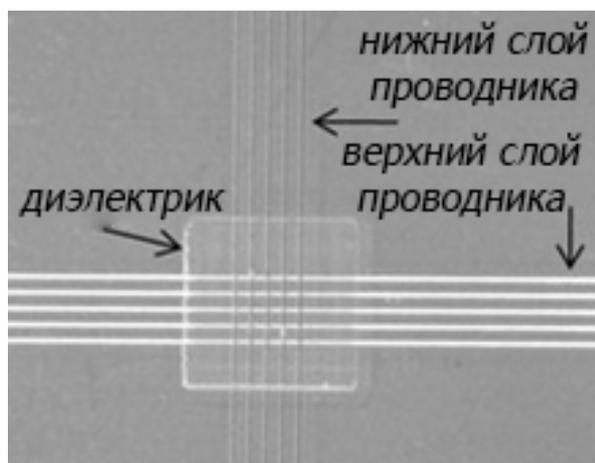


Рисунок 3 — Пример печати перекрещивающихся проводников, разделенных слоем диэлектрика [3]

В данной работе будут проведены разработка аэрозольного 3D принтера и исследование напыления аэрозоля с использованием растворителей. Данный метод был выбран в основном потому, что для дальнейшего развития проекта в качестве напыляемого диэлектрика будет использоваться суспензия, состоящая из частиц Al_2O_3 и воды.

1.2 Методы получения аэрозоля

Получение аэрозоля из жидкостей является одной из важнейших задач, решаемых при разработке некоторых технологических процессов.

Процесс распыления может осуществляться различными методами, наиболее распространенными из которых являются гидравлический, пневматический, механический и электростатический [5].

Гидравлический метод основан на пропускании жидкости через отверстие. Основными факторами, влияющими на процесс распыления, являются перепад давления, вязкость жидкости, плотность воздуха, турбулентность.

Механический метод, как правило, использует дробление вращающимся диском. Авторы [4] вывели соотношение:

$$2a = \frac{3,8 \cdot \left(\frac{\sigma}{D} \cdot \rho\right)^{1/2}}{\omega},$$

где $2a$ — диаметр капли, D — диаметр диска, ω — угловая скорость диска, ρ — плотность жидкости, σ — поверхностное натяжение жидкости.

Пневматический метод реализует дробление жидкости и капель потоком воздуха, используя неустойчивость капель при движении. Используемый при оценке неустойчивости капель критерий, определяемый отношением инерционных сил жидкости к поверхностному натяжению, называется числом Вебера:

$$We = \frac{\rho \cdot a \cdot V^2}{\sigma},$$

где ρ — плотность, σ — коэффициент поверхностного натяжения, a — характеристическая длина, v — скорость.

Также существует частный случай, при котором жидкость имеет вращательное движение с угловой скоростью ω . В таком случае число Вебера принимает следующий вид:

$$We = \frac{\rho \cdot a^3 \cdot \omega^2}{\sigma}.$$

Если силы инерции превосходят силы поверхностного натяжения в шесть раз, происходит процесс дробления капель на более мелкие [5].

Дробление жидкости ультразвуком происходит за счет использования энергии механических колебаний ультразвуковой частоты высокой интенсивности [6]. Автором [6] установлена зависимость между амплитудой a и частотой ω возбуждающей силы, при этом радиус образующейся капли при больших δ определяется как:

$$2a = \frac{(4\pi^3 \cdot \sigma)^{1/3}}{\rho \cdot \omega^2},$$

Электростатическое распыление частиц становится возможным, когда в электростатическом поле заряженная частица жидкости под воздействием кулоновских сил будет перемещаться вдоль силовых линий электростатического поля. У отдельной капли жидкости весь заряд распределяется по поверхности. При достаточно высокой напряженности электростатического поля силы взаимодействия заряженной частицы с полем при ее движении могут приводить к дроблению капли на более мелкие части.

В работе [6] проведено обобщение механизмов дробления жидкости. Показано, что при дроблении жидкости под действием электростатического поля размер капель определяется как:

$$2a \approx \frac{\sigma}{\varepsilon_r \cdot E^2},$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения, ε_r — диэлектрическая постоянная,

E — напряженность приложенного электрического поля.

Все эти способы распыления имеют ряд существенных недостатков. Для пневматического метода это низкий коэффициент переноса распыляемого материала на изделие. Для механического и гидравлического методов характерна высокая неоднородность получаемого аэрозоля. Для электростатического распыления высоковязких жидкостей необходимо использование дополнительного распыляющего агента. Указанные недостатки вызывают снижение эффективности технологических процессов, в которых данные методы распыления используются.

На сегодняшний день нашли применение только 3 способа получения аэрозоля: с помощью электростатического распыления, ультразвуком и с помощью потока газа.

На рисунке 4 изображена схема электроразрядного генератора аэрозоля. Распыление вещества происходит с помощью набора электродов, расположенных каскадом, пропускающих разряды тока с заданной частотой и напряжением, определяющими дисперсность аэрозоля, а начальное направление задается входным потоком воздуха.

Этот метод отличается от остальных отсутствием в аэрозоле растворителя. Данный способ распыления в основном применяется для

получения мелкодисперсных порошков металлов. Из-за своей сложности и узконаправленности данный метод является менее распространенным.

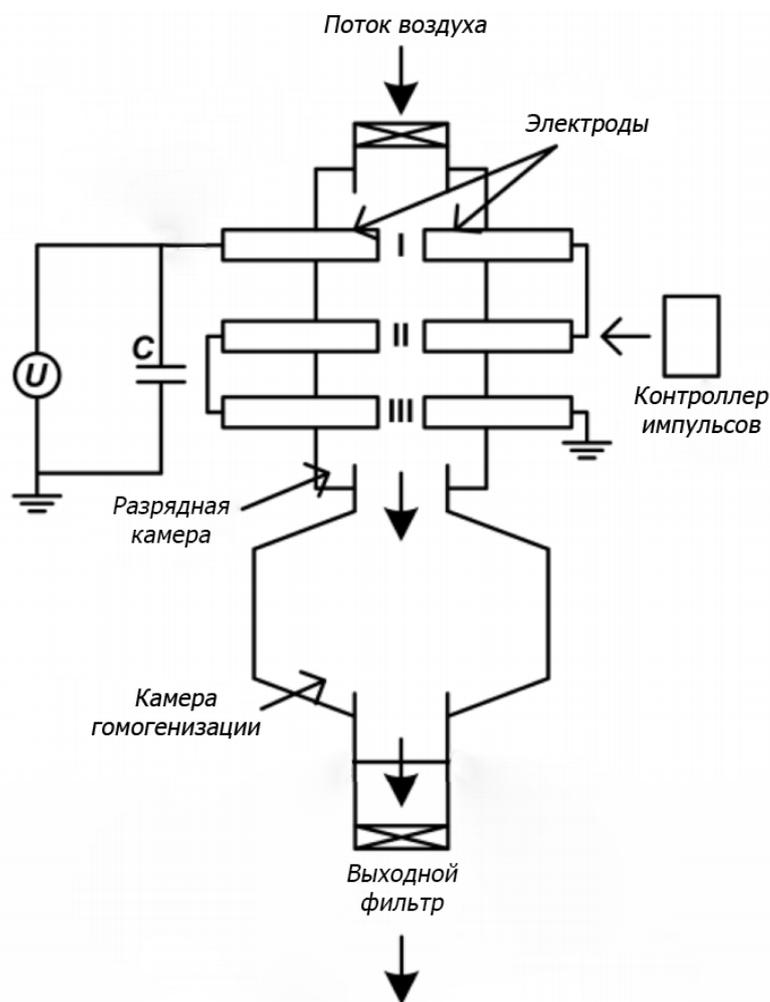


Рисунок 4 — Электроразрядный генератор аэрозоля [7]

Ультразвуковой метод основан на создании стоячей волны в емкости с жидкостью, что позволяет дробить и выбрасывать мелкодисперсные капли жидкости с поверхностного слоя (рис. 5). В емкости образуется туман, который направляется потоком газа в сопло для последующего напыления.

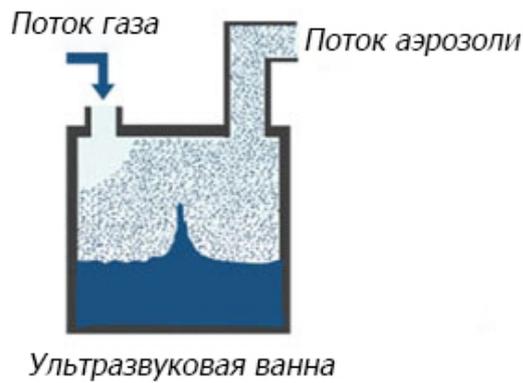


Рисунок 5 — Ультразвуковой генератор аэрозоля

Распыление с помощью потока газа происходит благодаря эффекту эжекции (рис. 6). Поток газа захватывает за собой жидкость, разрывая ее на мелкие капли. Данный способ является самым простым способом распыления жидкости, но позволяет получить только сравнительно крупную дисперсность аэрозоля по сравнению с другими двумя рассмотренными ранее способами.

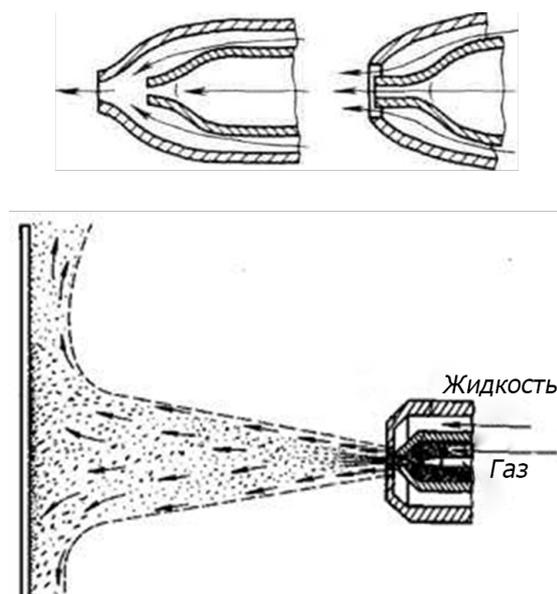


Рисунок 6 — Пневматический распылитель

В данной работе будут рассматриваться ультразвуковой и пневматический методы получения аэрозоля. Это связано с особенностями их применения, описанными выше.

2 Практическая часть

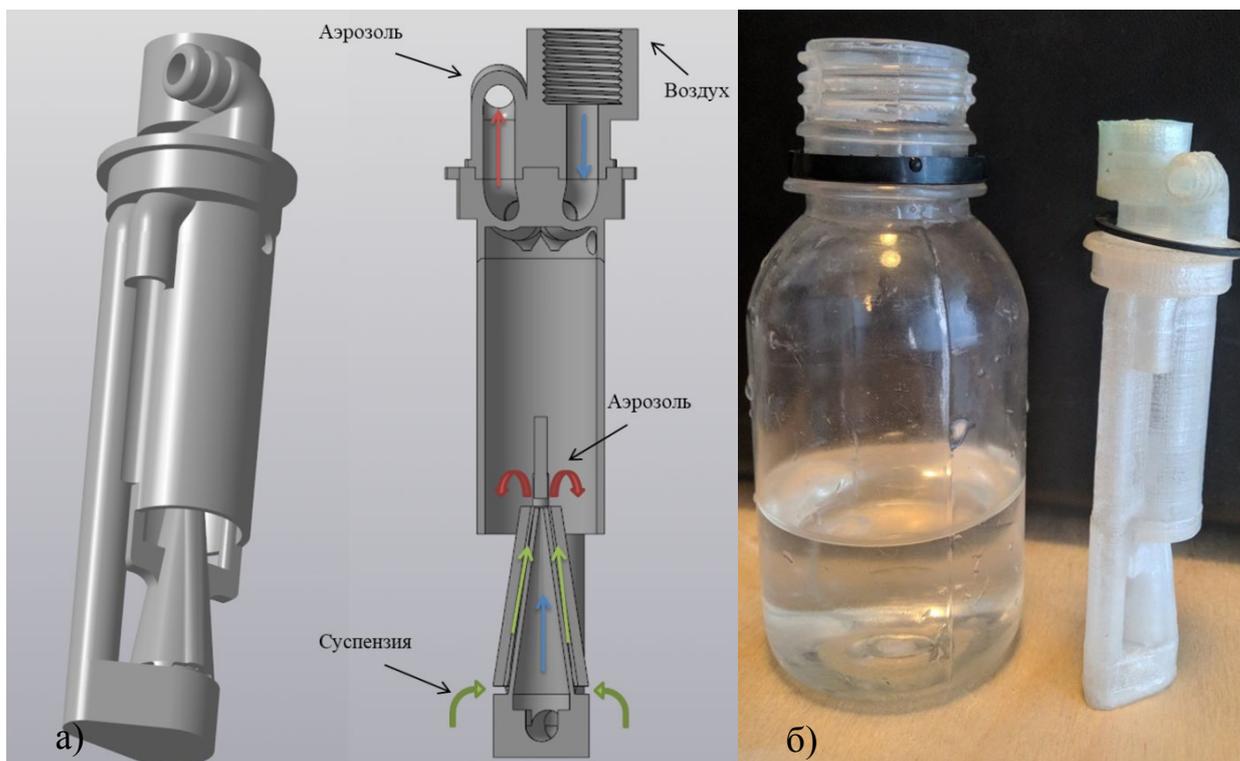
2.1 Создание прототипа пневматического распылителя

Для получения аэрозоля необходимой концентрации нужен генератор. В данной работе в качестве прототипа выступает готовое устройство для ингаляции OMRON NE-C24. Для получения необходимых параметров по расходу и давлению была заменена крышка ингалятора вместе с распылительной насадкой на крышку измененной конструкции, напечатанную на 3D принтере (рис. 7).



Рисунок 7 — Модифицированная крышка распылительного устройства

Испытания показали, что из-за избыточного давления жесткости модели недостаточно и ее конструкция требует доработок. Была создана новая 3D модель погружного пневматического распылителя (рис. 8а) и распечатана на FDM 3D принтере (рис. 8б). Распылитель плотно закрепляется в отверстии емкости с выводами в крышке.



а — модель пневматического распылителя новой конструкции; б — напечатанная на FDM 3D принтере модель пневматического распылителя

Рисунок 8 — пневматический распылитель новой конструкции

2.2 Измерение характеристик пневматического распылителя

В данной работе для измерения размера капель аэрозоля применялись анализатор размера частиц Mastersizer 2000 (рис. 9) и оптический микроскоп Morphologi G3S (рис. 10).



Рисунок 9 — Анализатор размера частиц Mastersizer 2000



Рисунок 10 — Оптический микроскоп Morphologi G3S

Для возможности измерения получаемого с помощью распылителя (рис. 8) аэрозоля было внесено изменение в конструкцию анализатора размера частиц (рис. 11). Уменьшение диаметра трубы вакуумного устройства привело к уменьшению расхода в камере анализатора и, соответственно, повышению концентрации аэрозоля до необходимого для измерения уровня.



Рисунок 11 — Вакуумное устройство анализатора частиц

Для проверки достоверности измерений размера частиц анализатором были проведены замеры аэрозоля на микроскопе (рис. 10). Для проведения необходимых измерений в качестве распыляемой жидкости использовался 20 % раствор NaCl. Это необходимо для измерений с помощью микроскопа, так как вода быстро испаряется и не оставляет следов.

Полученное на анализаторе распределение размеров капель показано на рисунке 12. Из рисунка 12 видно, что средний объемный диаметр капель 20 % NaCl составляет 3,34 мкм. Также наблюдается 2 локальных пика распределения частиц с диаметром 0,55 мкм и 5,75 мкм.

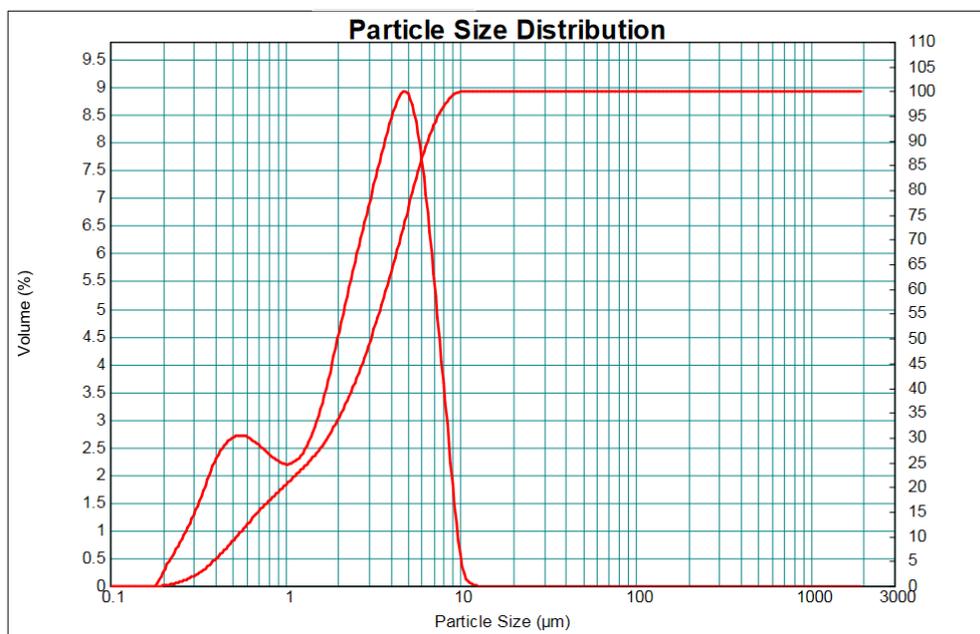


Рисунок 12 — Распределение капель аэрозоля раствора NaCl 20 % (Mastersizer 2000)

На рисунке 13 показаны характерные следы капель, наблюдаемые с помощью микроскопа MorphologiG3S. Полученное с помощью микроскопа распределение размеров капель показано на рисунке 14.

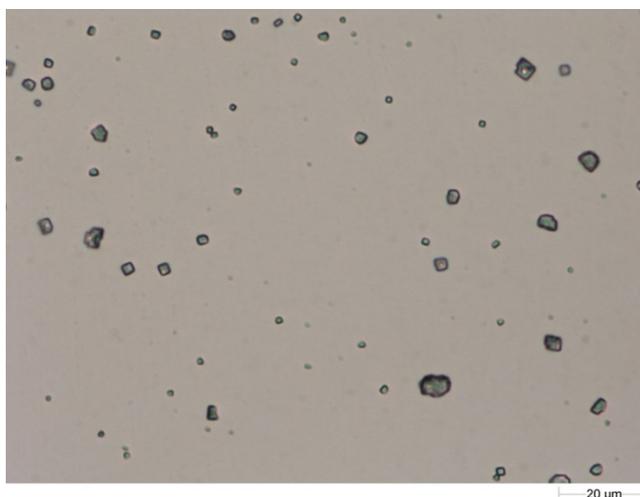


Рисунок 13 — Напыленный аэрозоль NaCl 20 % под микроскопом

Средний диаметр частиц составляет 1,73 мкм. Характер распределения размера капель аэрозоля на рисунке 14 с двумя пиками похож на приведенный на рисунке 12.

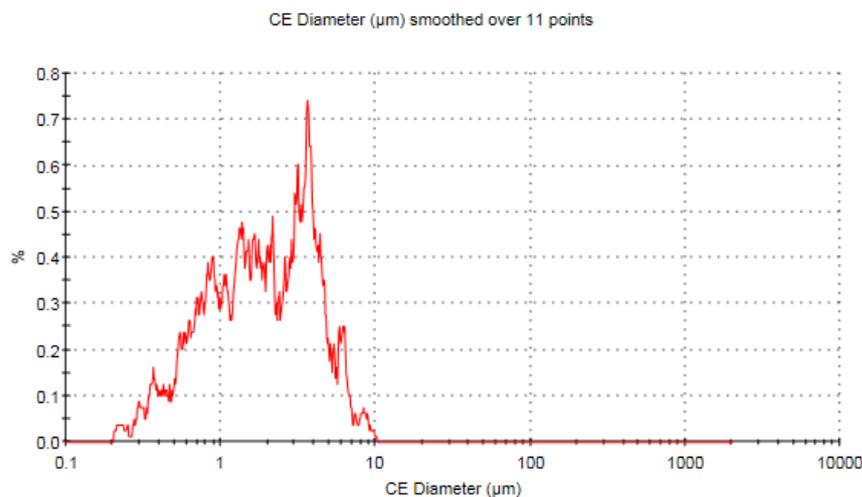


Рисунок 14 — Распределение размера капель аэрозоля (Morphologi G3S)

Полученную разницу между средними размерами частиц можно объяснить, исходя из проведенного исследования в работе [8]. Зависимость между средними размерами частиц представлена формулой:

$$D_1 = D_2 \sqrt[3]{C_m \rho_d / \rho_{imp}},$$

где D_1 — диаметр частицы, оставшейся после испарения растворителя из начальной капли диаметром D_2 , C_m — относительная массовая концентрации примеси в растворе, ρ_{imp} — плотность примеси (NaCl) в растворе [8].

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что полученные на анализаторе размера частиц данные являются достоверными. Далее измерения будут проводиться только на нем.

Для определения влияния вязкости на размер получаемых частиц было проведено измерение размера капель дистиллированной воды (рис. 15).

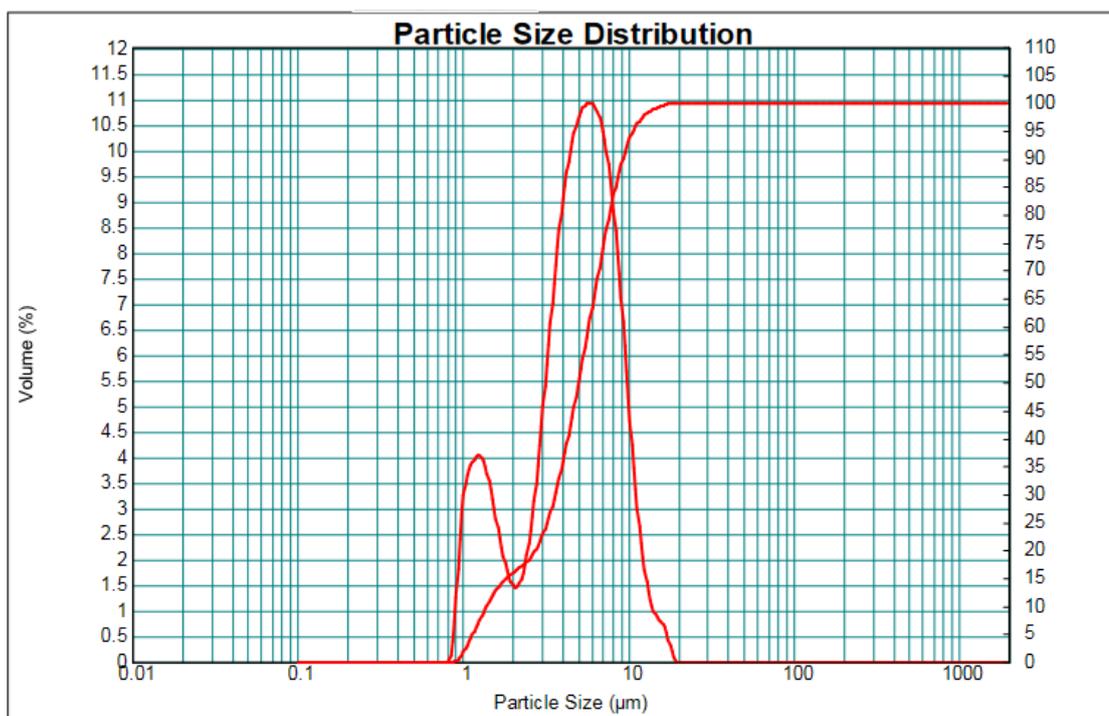


Рисунок 15 — Распределение размеров капель дистиллированной воды

Из рисунков 12 и 15 видно, что средний диаметр капель дистиллированной воды увеличился до 5,35 мкм. Из этого следует, что по мере увеличения вязкости жидкости, размер получаемых капель уменьшается в диаметре.

Были проведены замеры аэрозоля из дистиллированной воды, полученного при разных значениях давления в сопле распылителя. Распределения размеров капель при разном давлении в барах показаны на рисунке 16. График зависимости изменения ключевых размеров ($d(0.1)$, $d(0.5)$, $d(0.9)$) капель от давления показан на рисунке 17.

Из графиков видно, что при увеличении давления распределение размера капель смещается в область меньшего размера, однако эта зависимость не линейна и, при достижении значения давления 3 бара размер капель меняется незначительно.

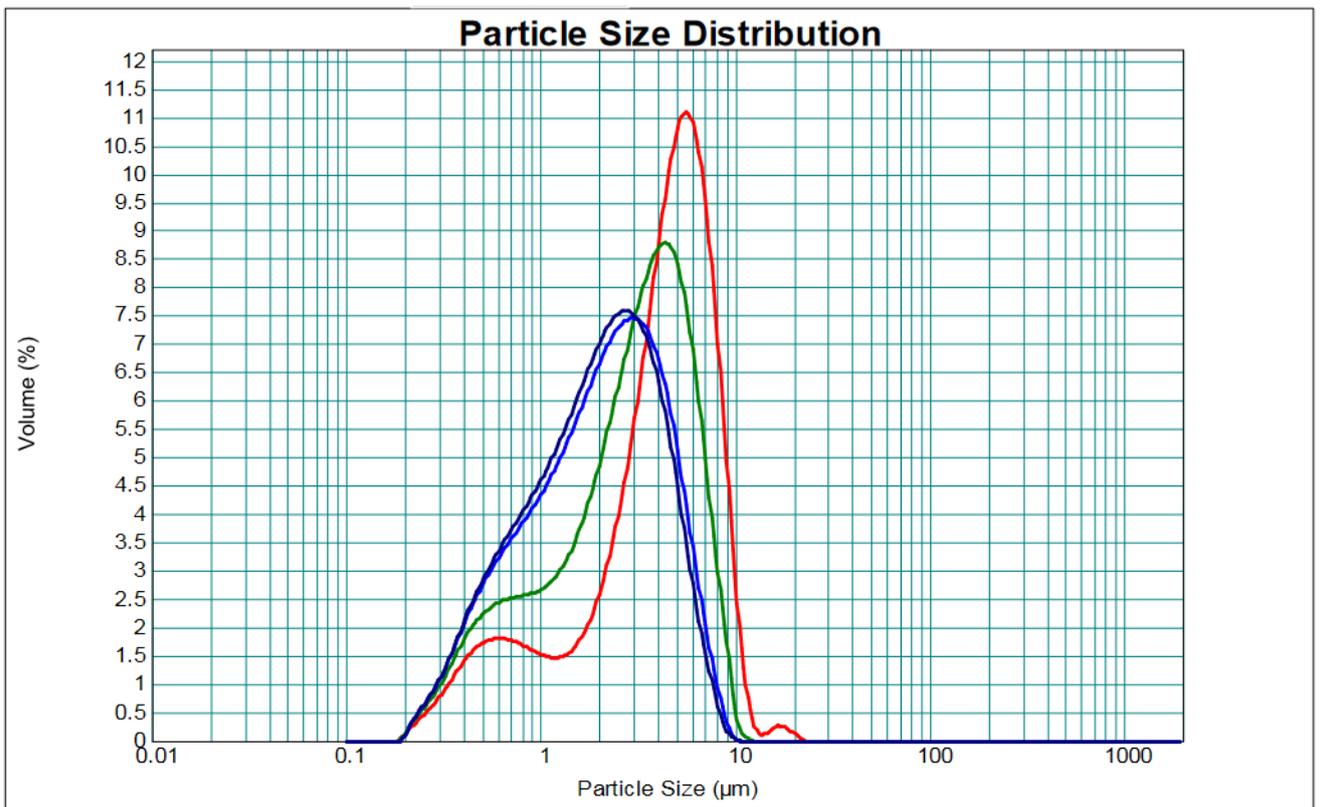


Рисунок 16 — Распределения размеров капель при разном давлении (красный — 1 бар, зеленый — 2 бара, синий — 3 бара, фиолетовый — 4 бара)

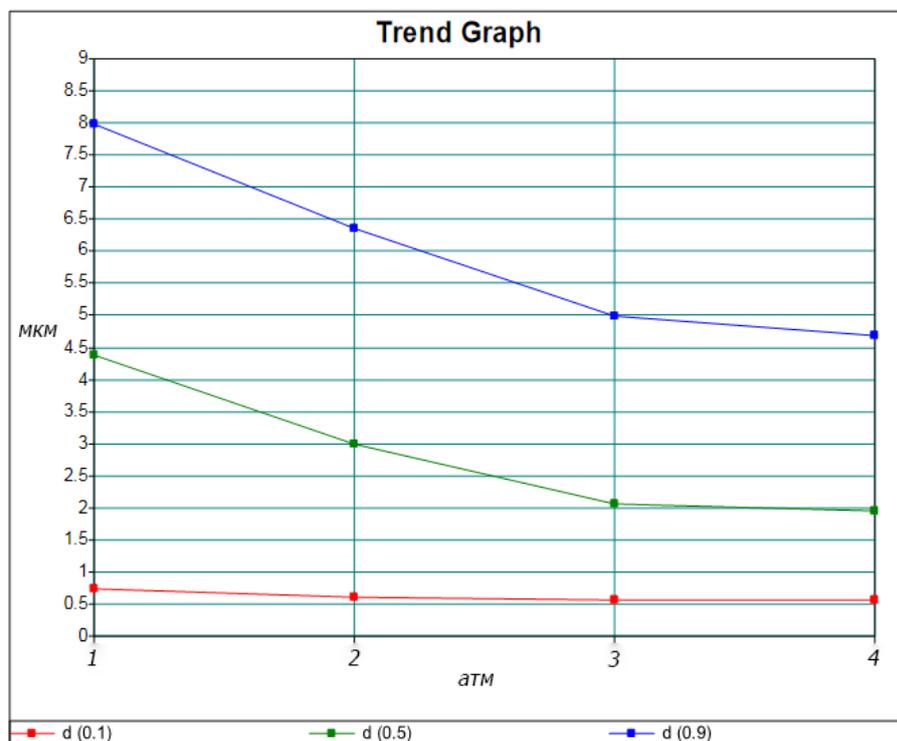


Рисунок 17 — График зависимости ключевых размеров капель от давления

2.3 Измерение характеристик ультразвукового распылителя

Для получения мелкодисперсного аэрозоля проведены исследования с использованием ультразвукового испарителя с частотой 2.4 МГц (рис. 18). При такой частоте ожидаемый размер капель аэрозоля, получаемого из воды, должен быть в пределах 1—7 мкм. Это подтверждается полученным на анализаторе распределением (рис. 19).



Рисунок 18 — Ультразвуковой распылитель

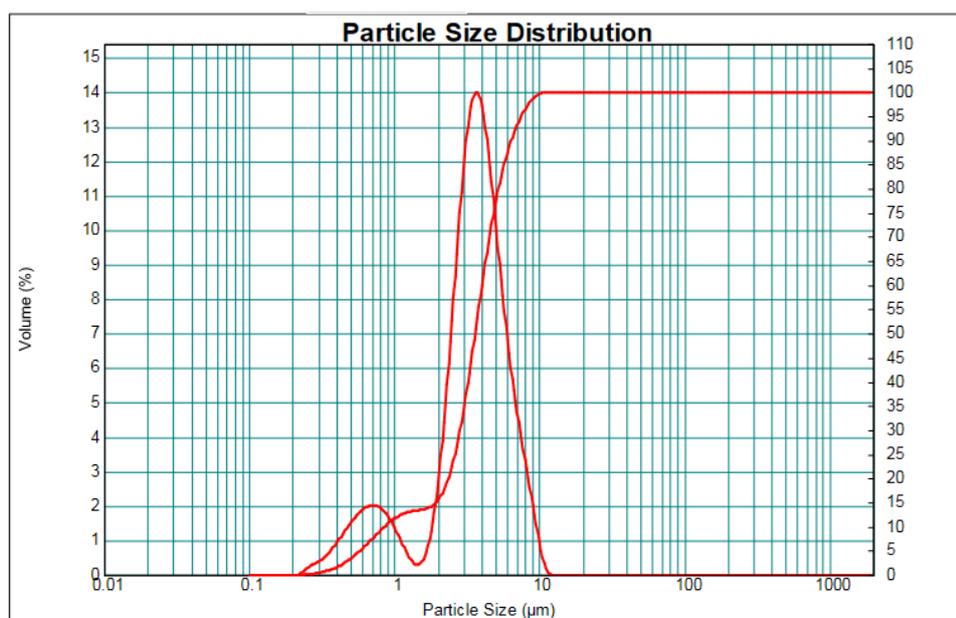


Рисунок 19 — Распределение полученных с использованием ультразвукового распылителя капель по размеру

Средний объемный диаметр капель аэрозоля полученного с использованием ультразвукового распылителя составил 3,78 мкм, что на 1,57 мкм меньше, чем с использованием пневматического распылителя при избыточном давлении 1 атм, но на 1,44 мкм больше, чем с использованием пневматического распылителя при избыточном давлении 4 атм (2,34 мкм). Отметим, что в аэрозоле, полученном с использованием ультразвукового распылителя, более ярко выражена монодисперсность. Этот факт может положительно повлиять на качество печати.

В ходе различных экспериментов было выяснено, что применение ультразвука высокой частоты для распыления жидкостей с относительно высокой вязкостью невозможно без изменения частоты генератора, что сделать с имеющимся генератором не представляется возможным. Однако раствор с высокой вязкостью (2—3 мПа·с) распыляется с использованием пневматического распылителя без каких-либо изменений его конструкции и значений давления.

Для приготовления суспензии был использован полученный пневмоциркуляционным методом порошок Al_2O_3 . Распределение его частиц по размерам показан на рисунке 20.

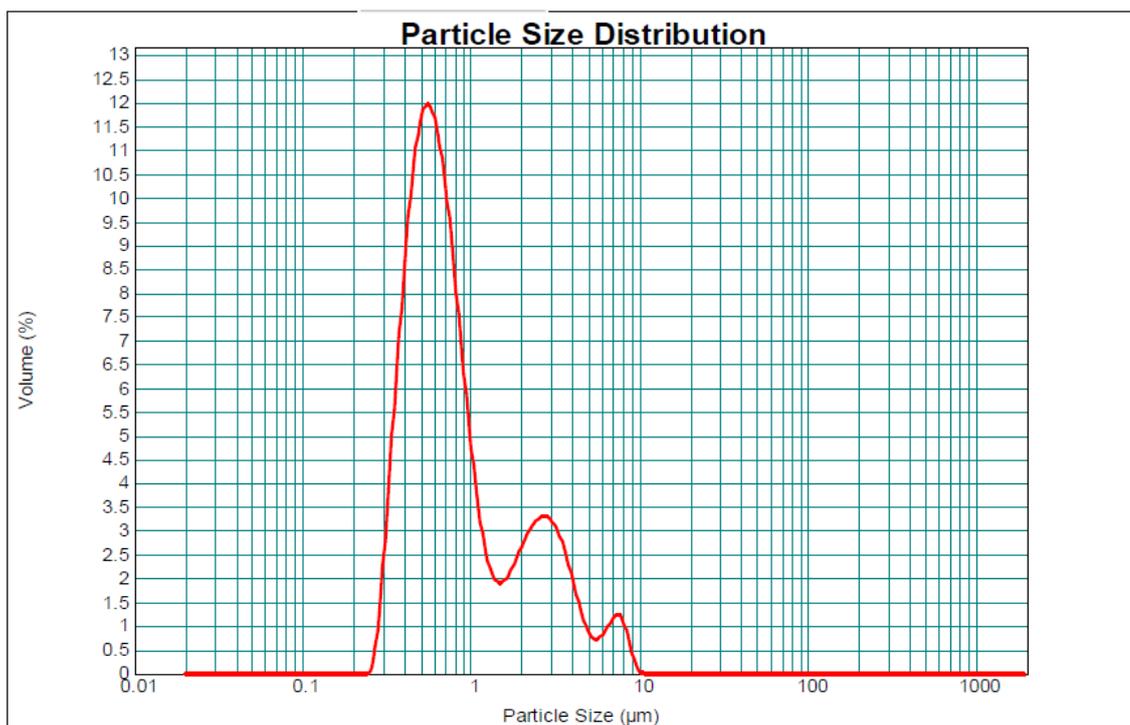


Рисунок 20 — Распределение частиц порошка Al_2O_3 по размерам

Из рисунка 20 видно, что большая часть частиц имеет размер меньше 1 мкм, а размер всех частиц порошка лежит в пределах от 0,27 мкм до 9,76 мкм. Наличие крупных частиц объясняется большим сроком хранения порошка, из-за чего произошло слипание некоторой части мелких частиц.

Так как средний размер капель полученных при распылении составляет 3,61 мкм, можно предположить, что одна такая капля может нести несколько частиц данного порошка.

При проведении испытаний с готовой моделью пневматического распылителя выяснилось, что для обеспечения необходимого расхода через сопло нужно повышать давление в камере распыления, что при испытаниях приводило к прекращению генерации аэрозоля. В связи с чем было принято решение использовать в качестве генератора аэрозоля ультразвуковой генератор.

2.4 Определение устойчивости и вязкости суспензии

Для обеспечения оптимальных характеристик суспензии, а именно высокой концентрации при низкой вязкости, необходимо знать зависимость вязкости от температуры, pH, концентрации и дзета-потенциала.

Проблема, которая возникает при изготовлении суспензий из керамических порошков, состоит в том, что при уменьшении размера частиц площадь между частицами твердой фазы и жидким носителем, а также число частиц в данном объеме значительно возрастают. Это приводит к сильному физико-химическому взаимодействию между твердыми частицами в жидкой фазе, приводя к увеличению вязкости.

Основными параметрами частиц, позволяющими охарактеризовать их в жидкой фазе, являются элементный и фазовый состав частиц, их размеры, форма и дзета-потенциал.

Дзета-потенциал возникает в результате накопления электрических зарядов на границе раздела твердой и жидкой фаз. В результате этого на фазовой границе образуется двойной электрический слой. Двойной электрический слой возникает при контакте двух фаз, из которых хотя бы одна является жидкой (рис. 21). Двойной электрический слой состоит из потенциалопределяющих ионов, относительно прочно связанных с поверхностью твердой дисперсной фазы и эквивалентного количества противоионов, одна часть которых непосредственно примыкает к межфазной поверхности под действием, как электростатических, так и адсорбционных сил, а другая — вследствие теплового движения находится в диффузной части и удерживается у поверхности только за счет электростатических сил [12].

Плоскость скольжения образуется в результате того, что при движении дисперсных частиц наиболее удаленная часть диффузного слоя не участвует в движении, а остается неподвижной. В результате появляется нескомпенсированность поверхностного заряда частиц и становятся

возможными электрокинетические явления, влияющие на вязкость и устойчивость частиц к агрегации.

Схема строения двойного электрического слоя и график падения потенциала представлена на рисунке 21. Дзета-потенциал, приобретаемый частицей или молекулой в данной среде, определяется ее поверхностным зарядом, концентрацией и типом ионов в растворе. Так как одноименно заряженные частицы отталкиваются, то достаточно малые частицы и молекулы с высоким зарядом не подвержены агрегации и флокуляции в течение продолжительного периода времени, и такие системы являются более стабильными.

Это означает, что стабильность можно модифицировать путем изменения рН, концентрации и типа ионов, а также использованием добавок, таких как ПАВ и полиэлектролиты [11].

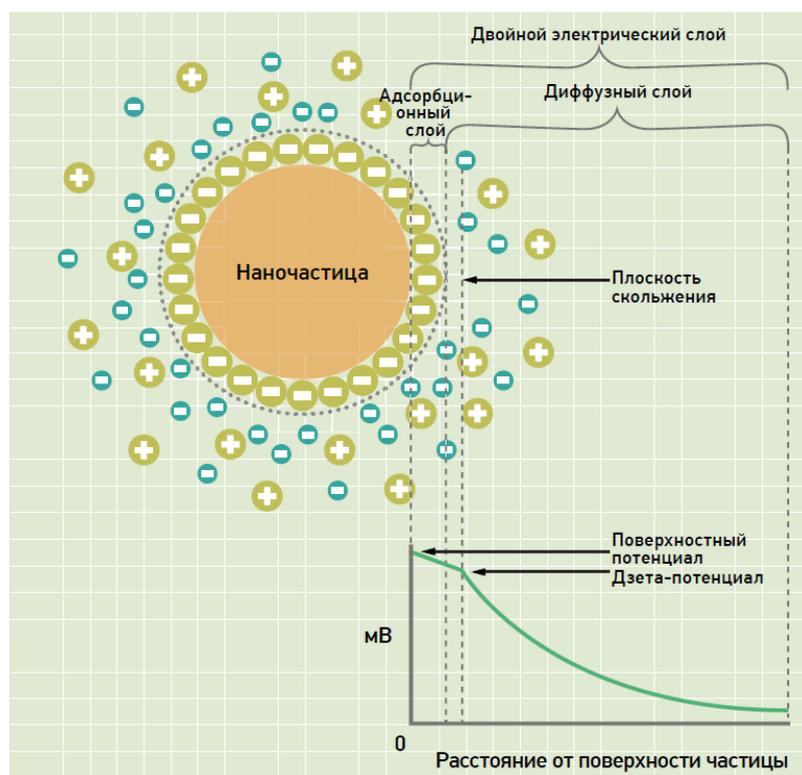


Рисунок 21 — Схема строения двойного электрического слоя и график падения потенциала

Зависимость вязкости и дзета-потенциала от рН среды шликеров основных и кислых материалов приведена на рисунке 22. Кривая 1 на рисунке 22 показывает два участка с падением вязкости соответствующие пикам дзета-потенциала. Из чего можно сделать вывод, что вязкость суспензии обратно пропорциональна дзета-потенциалу. И для получения суспензии с высокой концентрацией при приемлемой вязкости необходимо добиться высокого значения дзета-потенциала.

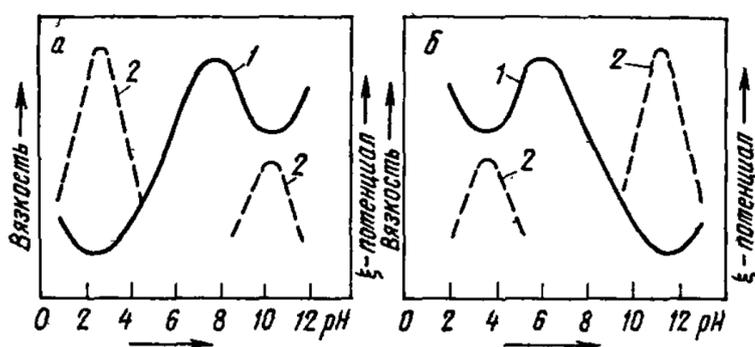


Рисунок 22 — Зависимость вязкости (1) и дзета-потенциала (2) от рН среды шликеров основных (а) и кислых (б) материалов

Для этого была проведена серия измерений вязкости суспензий с разной концентрацией и при различных возможных рабочих температурах с помощью прибора для измерения вязкости AND SV-10 с использованием термостата Julabo (рис. 23). На рисунке 24 представлен график зависимости вязкости от температуры дистиллированной воды, суспензии с 0,2 % Al_2O_3 , 0,4 % Al_2O_3 и 0,6 % Al_2O_3 .



Рисунок 23 — Вязкозиметр AND SV-10 и термостат Julabo

Как видно из графика, при увеличении концентрации с 0 % до 0,2 % вязкость суспензии резко увеличивается. При дальнейшем увеличении концентрации с 0,2 % до 0,4 % вязкость уменьшается, но все еще выше вязкости дистиллированной воды. При увеличении концентрации до 0,6 % наблюдается повышение вязкости суспензии относительно концентрации 0,4 %. Такую тенденцию можно объяснить тем, что при увеличении концентрации вещества меняется рН суспензии и ее дзета-потенциал, для наглядности на рисунке 25 представлена зависимость вязкости от концентрации при постоянной нормальной температуре (20°C) [10].

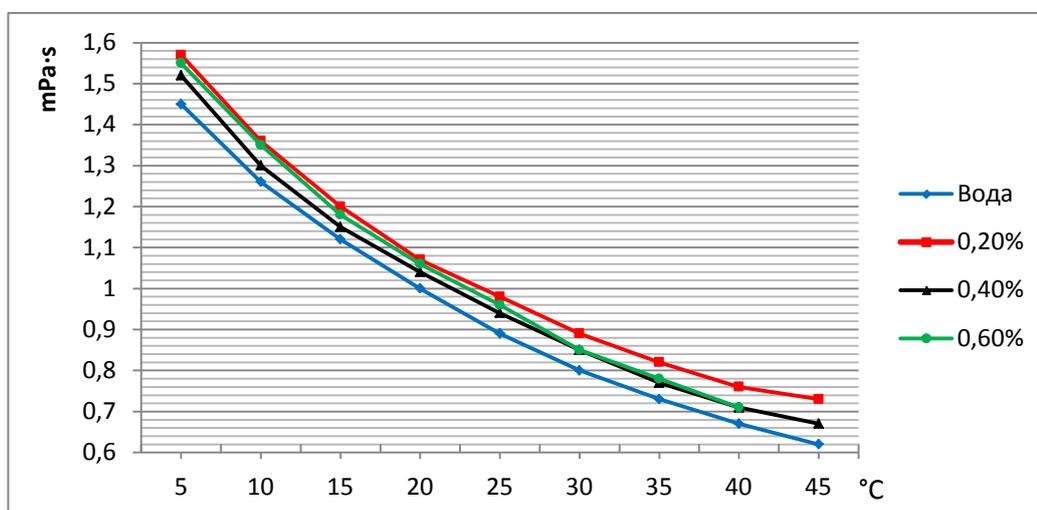


Рисунок 24 — График зависимости вязкости от температуры суспензий с разной концентрацией Al_2O_3

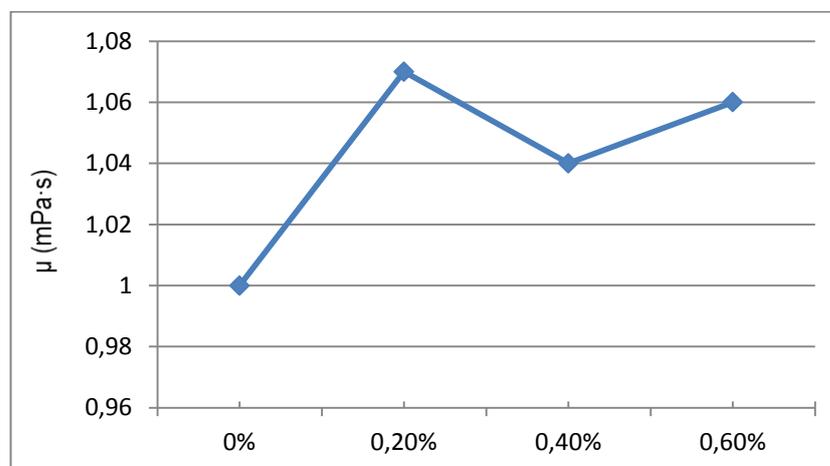


Рисунок 25 — График зависимости вязкости от концентрации при постоянной температуре 20°C

Как видно из рисунков 22 и 25, кривая вязкости от концентрации полученная экспериментально похожа на теоретическую кривую зависимости вязкости от pH, откуда можно сделать предположение, что при повышении концентрации Al_2O_3 изменяется pH суспензии.

Для определения pH суспензии был использован прибор «pHep Tester» (рис. 26). Были измерены значения pH суспензий с 0,1 %, 0,2 %, 0,4 % и 0,6 % концентрацией, которые составили 6,9 pH, 7,2 pH, 7,6 pH и 7,8 pH соответственно (рис. 27). Также было измерено значение pH используемой дистиллированной воды, оно оказалось равным 6 pH, в то время как теоретически дистиллированная вода имеет 7 pH. Учитывая этот факт, можно прийти к выводу, что при увеличении концентрации Al_2O_3 в дистиллированной воде приводит к увеличению pH.



Рисунок 26 — Прибор для измерения pH жидкостей «pHep Tester»

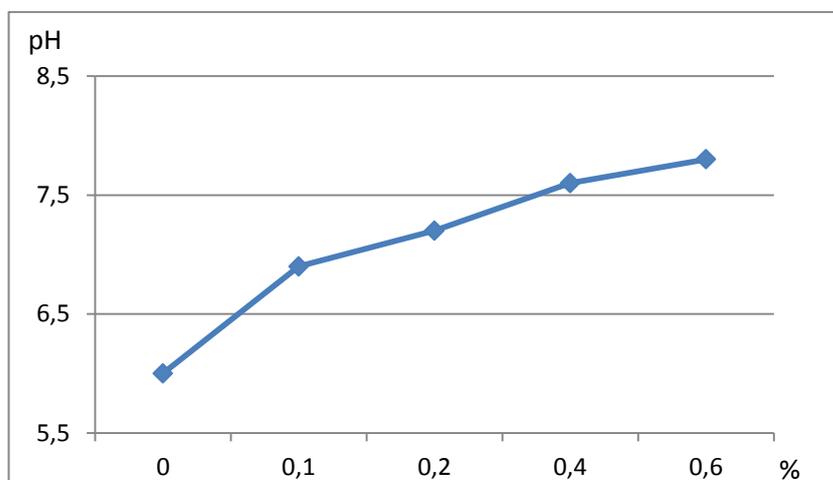


Рисунок 27 — График зависимости pH суспензии от концентрации Al_2O_3

Так как дзета-потенциал сильно зависит от рН, принято решение менять его значение путем изменения кислотности суспензии. Для этого была проведена серия измерений зависимости дзета-потенциала от рН. Эти измерения проводились на приборе Malvern Zetasizer Nano-ZS (рис. 28).



Рисунок 28 — Прибор для измерения дзета потенциала Malvern Zetasizer Nano-ZS

В результате проведенных измерений был получен график зависимости дзета-потенциала от рН (рис. 29).

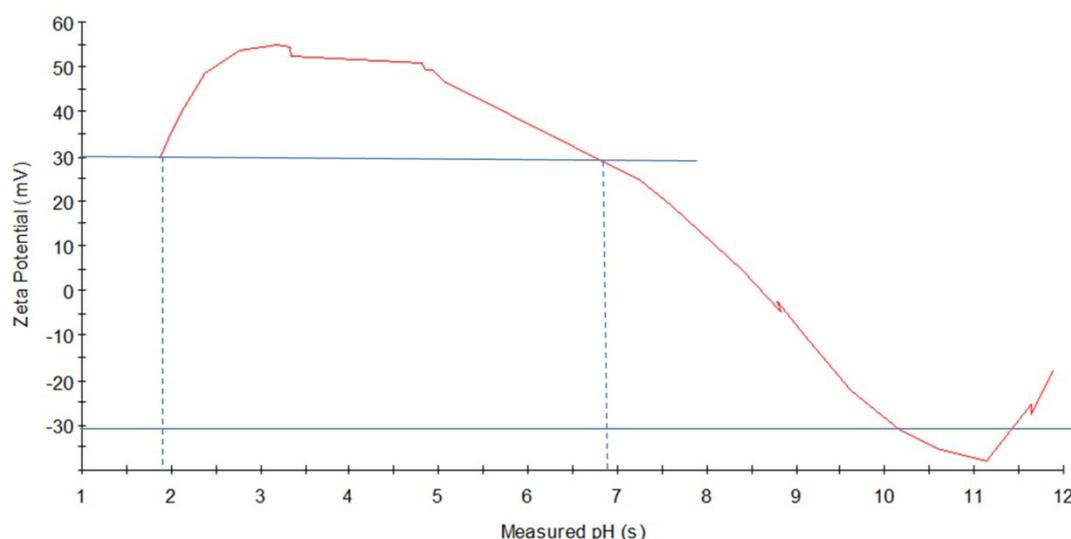
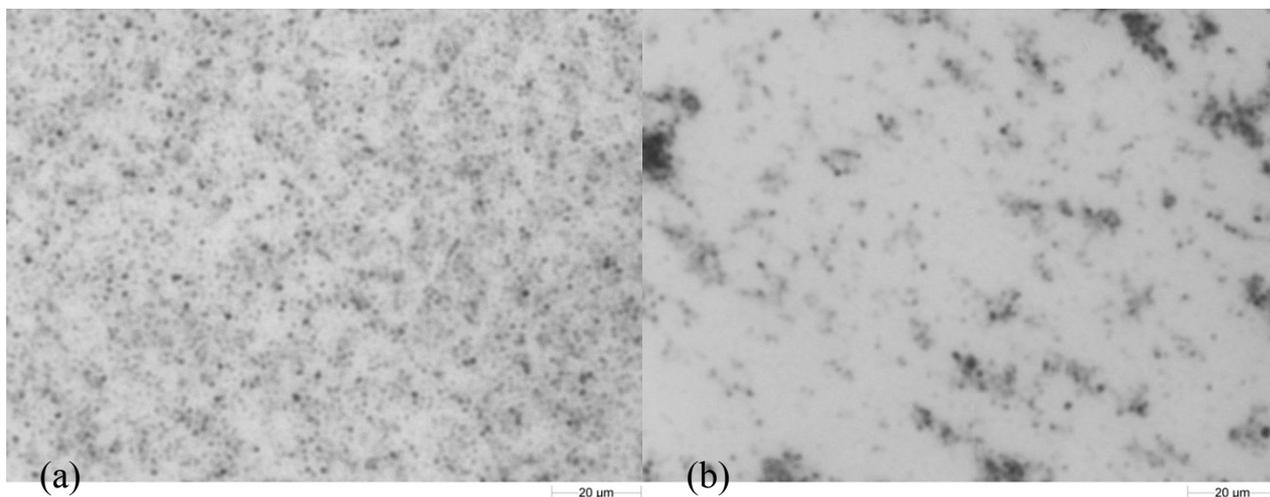


Рисунок 29 — График зависимости дзета потенциала от рН суспензии

Как видно из рисунка 29, изоэлектрическая точка 0,01 % суспензии находится вблизи 8,5 рН. Из графика следует, что максимальные значения

дзета-потенциала (больше +30 мВ и меньше -30 мВ) суспензии 0,01 % лежат в промежутках от 2 рН до 7 рН и от 10 рН до 11,5 рН. Для проверки достоверности с помощью микроскопа были получены картины морфологии частиц в суспензиях с 2,5 рН и 7,2 рН с концентрацией Al_2O_3 0,2 % (рисунок 30а и 30б соответственно).



(а) суспензия с 2,5 рН; (б) суспензия с 7,2 рН

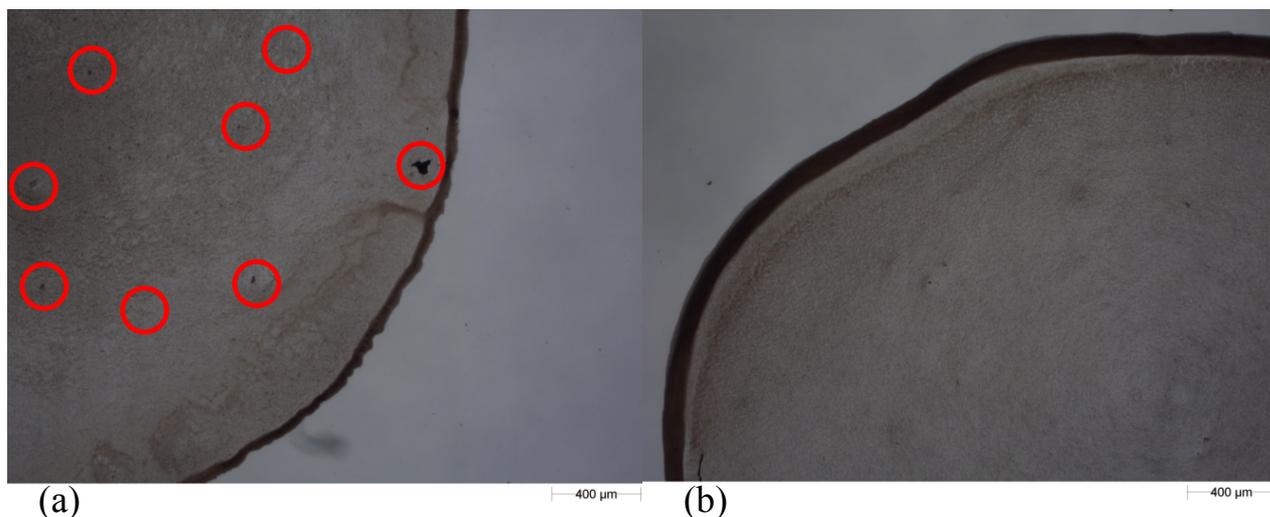
Рисунок 30 — Частицы в суспензии

На рисунке 30а наблюдается равномерное распределение частиц, в то время как на рисунке 30б произошло агломерирование частиц, что совпадает с ожидаемыми результатами.

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что при получении и напылении аэрозоля возникает возможность использования рН как инструмента, позволяющего структурировать частицы за счет изменения системной устойчивости.

Важное значение имеет то, как ведет себя суспензия после напыления на подложку. Для этого была проведена серия экспериментов и, с помощью микроскопа были получены изображения с морфологией застывших капель суспензий с разными значениями рН при одинаковой концентрации Al_2O_3 . Опираясь на полученные результаты можно сделать вывод: для получения относительно равномерной и однородной поверхности необходим высокий

уровень дзета-потенциала, это подтверждается полученными изображениями представленными на рисунке 31.



(a) высохшая капля суспензии с рН 7,2; (b) с рН 4,8

Рисунок 31 — Высохшая капля суспензии

Из рисунка 31а мы видим, что при значении рН 7,2 наблюдается неравномерная морфологическая картина суспензии и чрезмерная коагуляция частиц в ней. В обведенных кружках видны крупные агломераты частиц порошка. Наблюдается резкая ломаная граница высохшей капли, а также растянутые шлейфы с чрезмерно высокой концентрацией частиц порошка. На рисунке 31б мы видим картину наиболее однородного морфологического распределения частиц в суспензии. Границы высохшей капли имеют гладкую форму и большую ширину из-за ярко выраженного мениска. Шлейф с повышенной концентрацией частиц порошка наблюдается только непосредственно рядом с границей высохшей капли и объясняется наличием ярко выраженного мениска.

2.5 Разработка генератора аэрозоля и сопла

Разработка генератора аэрозоля производилась в среде 3D моделирования Autodesk Inventor. Устройство генератора аэрозоля схематично представлено на рисунке 32.

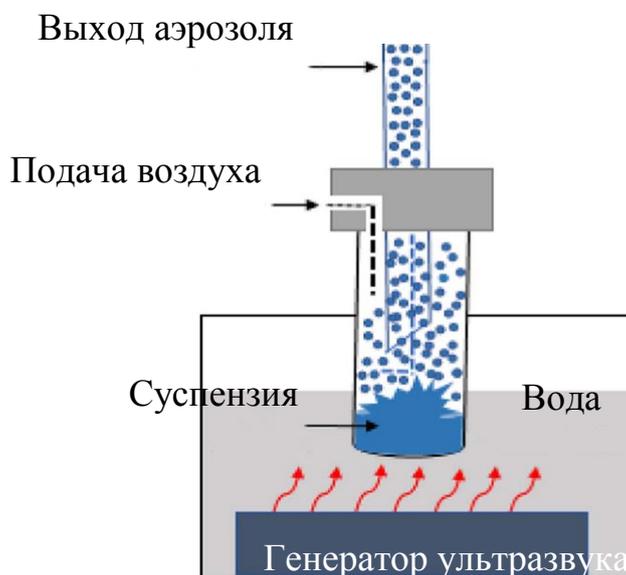


Рисунок 32 — Устройство генератора аэрозоля

На рисунке 33 показана 3D модель разработанного генератора аэрозоля. Был предусмотрен контроль температуры генератора путем подключения к внешним выводам ванночки помпы с радиатором. Для исключения попадания крупных капель в выходной поток аэрозоля было установлено специальное ограждение от брызг. Процесс внесения суспензии происходит путем снятия верхней крышки с ванночки и откручивания кюветы для суспензии. Фиксация верхней крышки на ванночке осуществлена специальными металлическими скобами, это сделано для упрощения конструкции и увеличения надежности.

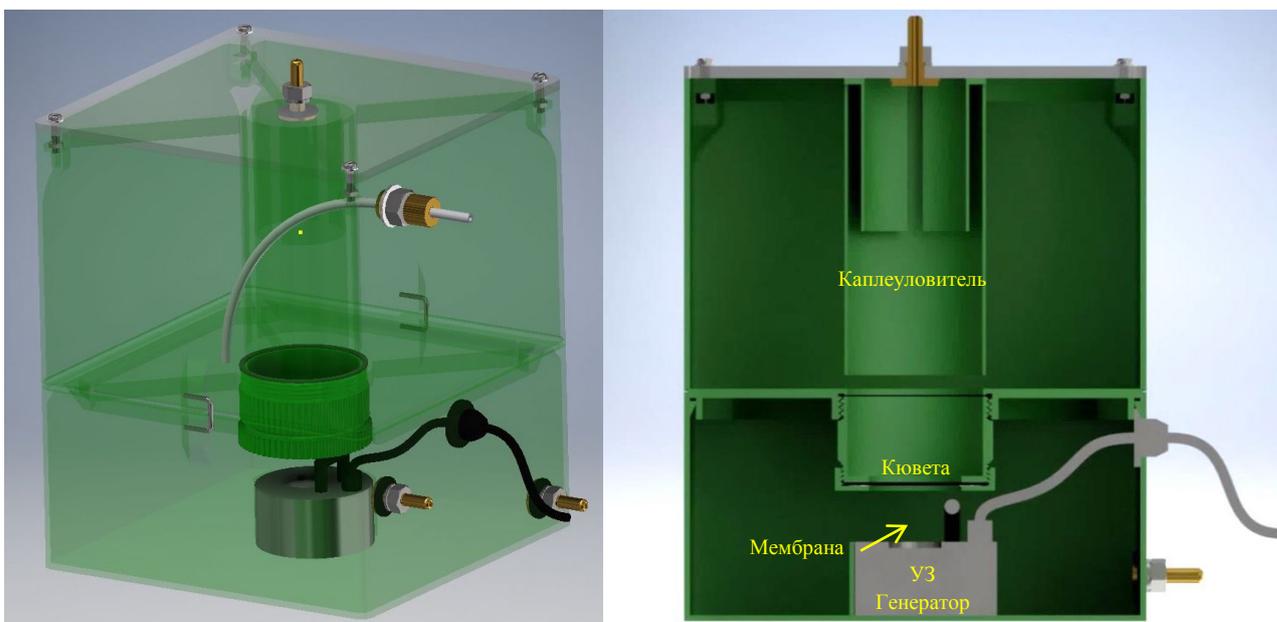


Рисунок 33 — 3D модель генератора аэрозоля

Данная модель была распечатана на FDM 3D принтере с использованием пластика PETG (рис. 34). Этот пластик обладает высокой жесткостью и прочностью, а также является устойчивым к внешним воздействиям. Для предотвращения впитывания влаги, пластик был обработан растворителем дихлорэтаном. Это также позволило дополнительно проклеить слои пластика во избежание протечек. Испытания показали, что аэрозоль выходит без крупных капель. Для проведения более точного анализа выходящего аэрозоля планируется провести измерение на анализаторе размера частиц.

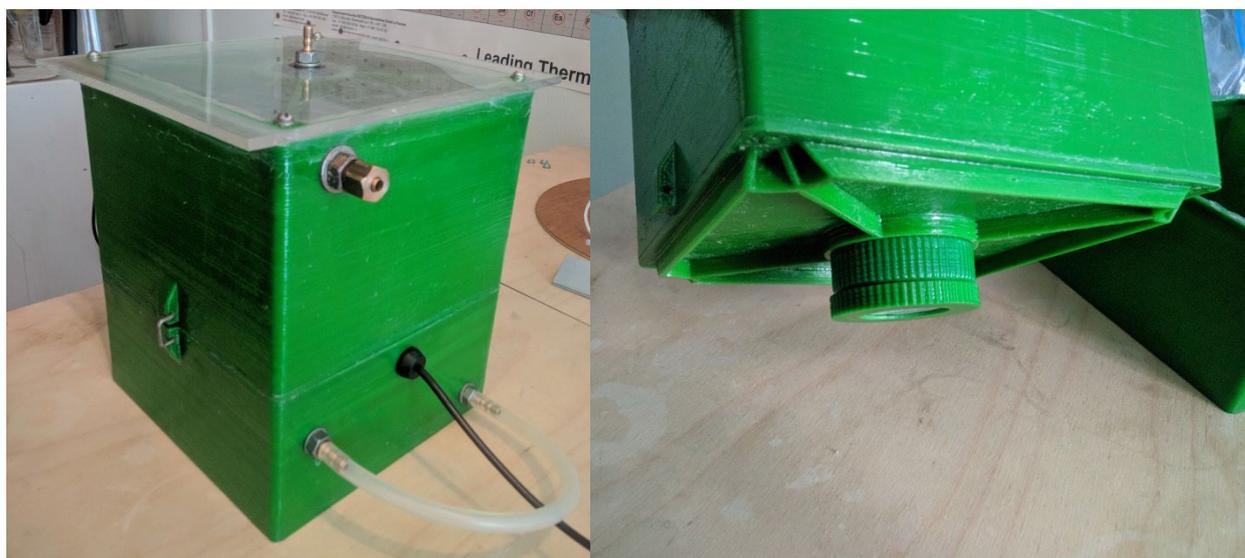
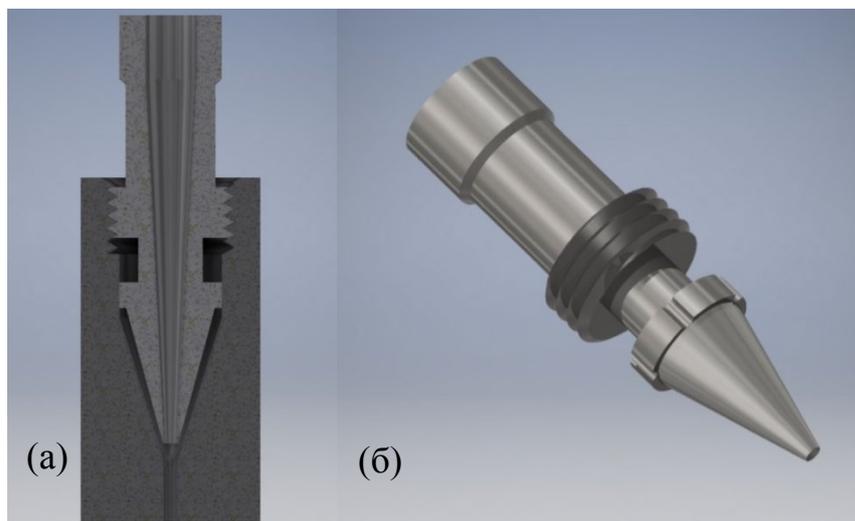


Рисунок 34 — Напечатанный на FDM 3D принтере генератор аэрозоля

Конструкция выходного сопла также разрабатывалась в среде 3D моделирования Autodesk Inventor. Оно состоит из двух основных частей: внутреннее сужающееся сопло (рис. 35б) и внешнее сопло с камерой смешения для стабилизации потока аэрозоля. 3D модель сопла в разрезе представлена на рисунке 35а.



а — модель сопла в разрезе; б — внутренне сопло

Рисунок 35 — 3D модель выходного сопла

Данная модель была распечатана на FDM 3D принтере пластиком ABS (рис. 36). Данный пластик является легко обрабатываемым и хорошо подходит для печати мелких элементов, так как является высокотемпературным.



Рисунок 36 — Напечатанное на FDM 3D принтере выходное сопло

Испытания показали, что сопло выполняет свою функцию и фокусирует поток аэрозоля на расстоянии до 5—7 мм. Однако из-за отсутствия гидрофобных свойств у пластика, а также наличия неровности поверхности в сопле образуются крупные капли, что приводит к кратковременному прекращению потока и выбрасыванию крупных капель. Попытка придания поверхности сопла гидрофобных свойств путем нанесения тонкого слоя силикона на нее не привела к положительным результатам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были рассмотрены и изучены способы получения аэрозолей, проведены экспериментальные опыты по измерению размера аэрозолей, изготовлены различные вариации пневматического распылителя. Освоена методика проведения измерений на таких приборах, как анализатор размера частиц Mastersizer 2000, оптический микроскоп Morphologi G3S, анализатор размеров частиц и молекул Malvern Zetasizer Nano-ZS, рН метр «pHep Tester» и вязкозиметр AND SV-10.

Был произведен анализ полученных аэрозолей для аэрозольной 3D печати. Произведены замеры вязкости, рН, дзета-потенциала суспензий с разными концентрациями Al_2O_3 . Проведена аналитическая обработка полученных результатов. Были разработаны и изготовлены генератор аэрозоля на основе ультразвукового испарителя и выходное сопло.

Сделан вывод, что при получении аэрозоля и его напылении возникает возможность использования температуры и рН как инструмента, позволяющего структурировать частицы за счет изменения системной устойчивости.

В дисперсных системах под структурой понимают расположение и взаимосвязь составляющих элементов рассматриваемой системы в пространстве. Каждый вид структуры обладает определенным набором и уровнем структурных характеристик, к которым следует отнести:

1. Средний характерный размер частиц.
2. Среднее расстояние между частицами.
3. Число частиц в единице объема.
4. Удельная поверхность частиц.
5. Объемная концентрация твердой, жидкой и газообразной фаз системы.
6. рН, Т, дзета-потенциал, вязкость.

При использовании пневматического распылителя с помощью увеличения давления можно уменьшать размер капель аэрозоля. Для работы

ультразвукового распылителя на частоте 2,4 МГц необходимо соблюдать значения вязкости суспензии не более 2 мПа*с. Наибольшая устойчивость суспензии с содержанием 0,01 % Al_2O_3 наблюдается при значениях pH от 2,5 до 6,5 и от 10 до 11,5 pH суспензии имеет положительную зависимость от концентрации Al_2O_3 . Для использования Al_2O_3 в суспензии с водой рекомендуется понижать значения pH, так как изоэлектрическая точка наблюдается при 8,5 pH и при переходе через нее могут образовываться агломераты.

В программе «КОМПАС-3D» создана 3D модель погружного пневматического распылителя, который плотно закрепляется в отверстии емкости с выводами в крышке. Модель изготовлена путем печати на FDM 3D принтере из пластика PETG.

В программе «Autodesk Inventor» создана 3D модель ультразвукового генератора аэрозоля. Модель напечатана на FDM 3D принтере пластиком PETG, обработана дихлорметаном для улучшения характеристик прочности и исключения протекания. Резиновые кольца вырезаны на токарном станке из листов резины.

В программе «Autodesk Inventor» создана 3D модель сопла аэрозольного 3D принтера. Модель напечатана на FDM 3D принтере пластиком ABS и обработана этилацетатом для сглаживания неровностей и исключения протекания, а также силиконом для получения гидрофобных свойств.

Изготовленный генератор показал отличные результаты производительности и может использоваться для аэрозольного 3D принтера. Напечатанное на FDM 3D принтере сопло оказалось неудовлетворительного качества. Для изготовления сопла необходимо использовать другую технологию изготовления.

В ходе работы были написаны и опубликованы следующие статьи:

Ivanov A.A., Polyushko V.A., Lisitsyn A.E., Chermoshentseva A.S. 3D aerosol printing technology for filled polyaluminosilicates (2020) Journal of Physics: Conference Series, 1488 (1), статья № 012016 [14].

А.Е. Лисицын, В.А. Полюшко; рук. А.А. Иванов, к.х.н. (НИТГУ, г. Томск): Получение диэлектрических слоев печатных плат на алюминиевом основании посредством 3D аэрозольной печати [15].

В.А. Полюшко, А.Е. Лисицын; рук. А.А. Иванов, к.х.н. (ТУСУР, г. Томск): Получение порошковых компонентов пневмоциркуляционным методом для композиционных материалов применяемых в микроэлектронике [15].

ЛИТЕРАТУРА

1. 3D Wiki – новости 3D печати [Электронный ресурс]. URL: <http://3dwiki.ru/optomec-poluchila-novyj-patent-na-texnologiyu-aerozolnoj-3d-pechati/> (дата обращения: 30.01.2020).
2. Khana S., Nguyenb T.P., Lubeja M., Thieryb L., Vairacb P., Brianda D. Low-power printed micro-hotplates through aerosol jetting of gold on thin polyimide membranes. *Microelectronic Engineering* (194), 2018. 75 с.
3. Paulsen J., Renn M., Christenson K., Plourde R. Printing Conformal Electronics on 3D Structures with Aerosol Jet Technology. Conference Paper: October 2012.
4. Wollton W.H., Prewett W.C. *Proc. Phys. Soc. London*, 52B, 341 (1949).
5. Соу С. Гидродинамика многофазных систем: пер. с англ. М.: Мир, 1971. 536 с.
6. Peskin R. L. Some effects of particle—particle and particle—fluid interactions in two-phase flow systems. Princeton, 1959.
7. Efimov A., Lizunova V., Sukharev V., Ivanov. Synthesis and Characterization of TiO₂, Cu₂O and Al₂O₃ Aerosol Nanoparticles Produced by the Multi-Spark Discharge Generator // *Korean Journal of Materials Research*. 2016. 124 p.
8. Ишматов А.Н., Ворожцов Б.И., Архипов В.А. Использование модельного водного раствора NaCl при исследовании тонкодисперсного распыления жидкостей // *Теплофизика и аэромеханика*. 2013. № 4. Т. 20. С. 513—521.
9. Efimov A., Lizunova V., Sukharev V., Ivanov. Synthesis and Characterization of TiO₂, Cu₂O and Al₂O₃ Aerosol Nanoparticles Produced by the Multi-Spark Discharge Generator // *Korean Journal of Materials Research*. 2016, № 26(3). PP. 123—129.
10. Добровольский А.Г. Шликерное литье. М.: Metallurgy, 1977. 240 с.

11. ООО «КДСО» — официальный представитель Malvern Panalytical Ltd в России [Электронный ресурс]. URL: https://kdsi.ru/upload/iblock/408/mrk1839_03_ru_zetasizer-nano_-univresalnoe-reshenie-dlya-analiza-nanochastits-i-molekul.pdf (дата обращения: 20.05.2019).
12. Савицкая Т. А., Котиков Д. А., Шичкова Т. А. Коллоидная химия: строение двойного электрического слоя, получение и устойчивость дисперсных систем: пособие для студентов химического факультета. Минск: БГУ, 2011. 82 с.
13. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / под ред. В.М. Бузника. Томск: Изд-во НТЛ, 2009. 192 с.
14. Ivanov A.A., Polyushko V.A., Lisitsyn A.E., Chermoshentseva A.S. 3D aerosol printing technology for filled polyaluminosilicates. [Электронный ресурс] // Journal of Physics: Conference Series. 2020, 1488(1), статья № 012016. URL: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85083711977&origin=AuthorNamesList&txGid=75f69e22a39907d8705e484c5add51b6>.
15. А.Е. Лисицын, В.А. Полюшко; рук. А.А. Иванов, к.х.н. (НИТГУ, г. Томск): Получение диэлектрических слоев печатных плат на алюминиевом основании посредством 3D аэрозольной печати: тезисы докладов XXVI международной научно-технической конференции студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика». [Электронный ресурс]. URL: <https://reepe.mpei.ru/abstracts/Documents/reepe-XXVI.pdf>.

Отчет о проверке на заимствования №1



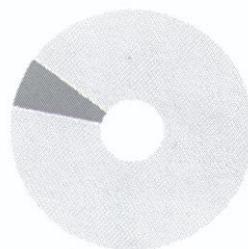
Автор: Лисицын Александр alexandr153096@gmail.com / ID: 4564241
Проверяющий: Лисицын Александр (alexandr153096@gmail.com / ID: 4564241)
 Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»- <http://users.antiplagiat.ru>

ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 6
 Начало загрузки: 17.06.2020 07:38:16
 Длительность загрузки: 00:00:02
 Имя исходного файла: Лисицын А.Е. 101813 (3).pdf
 Название документа: Лисицын А.Е. 101813 (3)
 Размер текста: 1 кБ
 Символов в тексте: 38143
 Слов в тексте: 4548
 Число предложений: 353

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
 Начало проверки: 17.06.2020 07:38:18
 Длительность проверки: 00:00:04
 Комментарии: не указано
 Модули поиска: Модуль поиска Интернет



ЗАИМСТВОВАНИЯ

7,09%

САМОЦИТИРОВАНИЯ

0%

ЦИТИРОВАНИЯ

0%

ОРИГИНАЛЬНОСТЬ

92,91%

Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.
 Самоцитирования — доля фрагментов текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника, автором или соавтором которого является автор проверяемого документа, по отношению к общему объему документа.
 Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.
 Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.
 Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.
 Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.
 Заимствования, самоцитирования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.
 Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Доля в тексте	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска	Блоков в отчете	Блоков в тексте
[01]	1,43%	1,43%	https://kdsi.ru/upload/iblock/...	https://kdsi.ru	10 Июнь 2019	Модуль поиска Интернет	1	1
[02]	0,49%	1,32%	Загрузить весь выпуск полн...	http://vskmjjournal.org	20 Ноя 2016	Модуль поиска Интернет	1	4
[03]	0,61%	1,29%	Теоретический раздел	https://belstu.by	14 Мар 2018	Модуль поиска Интернет	3	5

Еще источников: 17
 Еще заимствований: 4,55%

Магистрант группы 101813

 Лисицын А.Е.

Руководитель ВКР, к.т.н., доцент

 Волков С.А.

Руководитель ООП, д.ф.-м.н., профессор

 Шрагер Г.Р.