

STUDYING THE EFFECT OF HEAT TREATING ENVIRONMENT ON THE STRUCTURE OF X42Cr13 STEEL FABRICATED USING FILAMENT 3D PRINTING TECHNOLOGY

Trinh Van Trung^{1*}, Nguyen Anh Son¹, Nguyen Van Duc¹, Dang Dinh Chinh¹, Pham Gia Khanh²

¹School of Materials Science and Engineering - Hanoi University of Science and Technology

²Munich University of Applied Sciences, Germany

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	02/5/2024	This study was conducted to investigate the effect of heat treating environment (Ar gas or air) on the structure of X42Cr13 stainless steel printed using filament 3D printing technology. X42Cr13 steel samples after filament 3D printing were heat treated at 600 °C (for 150 minutes) in an environment of Ar gas or air. Analytical equipment including an X-ray inspection device, digital optical microscope, X-ray diffractometer, and scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive spectroscopy (EDS) were used to investigate the change in the microstructure of the filament 3D-printed X42Cr13 steel after heat treating in different environments. Results show that heat treating in the air environment more effectively removes organic binders from the filament 3D-printed sample than heat treating in Ar gas. However, heat treating in air is more susceptible to oxidation (forming Fe ₂ O ₃) than treatment in Ar gas. Research shows that thermal post-treatment (heat treating) technology is essential to remove organic binders in printed objects made by the filament 3D printing technology.
Revised:	17/6/2024	
Published:	17/6/2024	
KEYWORDS		
Filament 3D printing technology		
X42Cr13 steel		
Heat treating		
Ar environment		
Air environment		

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA MÔI TRƯỜNG XỬ LÝ NHIỆT ĐẾN CẤU TRÚC CỦA THÉP X42Cr13 CHẾ TẠO BẰNG CÔNG NGHỆ IN 3D DÂY

Trịnh Văn Trung^{1*}, Nguyễn Anh Sơn¹, Nguyễn Văn Đức¹, Đặng Đình Chính¹, Phạm Gia Khánh²

¹Trường Vật liệu - Đại học Bách khoa Hà Nội, ²Đại học Khoa học Ứng dụng Munich, Đức

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	02/5/2024	Nghiên cứu này được tiến hành nhằm khảo sát ảnh hưởng của môi trường xử lý nhiệt (trong khí Ar hoặc trong không khí) đến tổ chức của thép không gỉ X42Cr13 được in bằng công nghệ in 3D dây. Các mẫu thép X42Cr13 sau khi in 3D dây sẽ được xử lý nhiệt nung ở 600 °C (trong 150 phút) trong môi trường khí Ar hoặc môi trường không khí. Các thiết bị phân tích gồm thiết bị chụp ảnh tia X, kính hiển vi quang học kỹ thuật số, nhiễu xạ tia X, kính hiển vi điện tử quét (SEM) kèm theo phổ phân tán năng lượng (EDS) được sử dụng để nghiên cứu sự thay đổi tổ chức thép khi xử lý ở các môi trường khác nhau. Kết quả nghiên cứu cho thấy xử lý nhiệt trong môi trường không khí thì việc loại bỏ chất kết dính trong thành phần dây in 3D sẽ triệt để hơn so với việc xử lý nhiệt trong môi trường Ar. Tuy nhiên, xử lý nhiệt trong môi trường không khí dễ gây ôxi hóa (tạo thành Fe ₂ O ₃) hơn so với xử lý trong môi trường Ar. Nghiên cứu cho thấy công nghệ hậu xử lý nhiệt (ủ) là rất cần thiết để loại bỏ các chất kết dính trong các vật in được chế tạo bằng công nghệ in 3D dây.
Ngày hoàn thiện:	17/6/2024	
Ngày đăng:	17/6/2024	
TỪ KHÓA		
Công nghệ in 3D dây		
Thép X42Cr13		
Xử lý nhiệt		
Môi trường khí Ar		
Môi trường không khí		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.10259>

* Corresponding author. Email: trung.trinhvan@hust.edu.vn

1. Giới thiệu

Công nghệ in 3D đã có những bước tiến vượt bậc về mặt công nghệ và có nhiều ứng dụng thực tế. Công nghệ này cho phép tạo mẫu nhanh và in các sản phẩm có hình dạng phức tạp. Quá trình in nhanh có thể rút ngắn thời gian từ ý tưởng đến sản phẩm thực tế. Đặc biệt có thể tùy chỉnh kích thước, hình dáng sản phẩm vì có thể loại bỏ khâu làm khuôn [1] – [4]. Phần lớn vật liệu in 3D có thể được chia thành 2 nhóm chính là polyme và kim loại. Các polyme, chẳng hạn như nhựa, có nhiều dạng khác nhau và tính chất đa dạng khiến chúng được sử dụng cho nhiều ứng dụng [5] – [12]. Không giống như polyme được sử dụng ở nhiều dạng khác nhau (sợi rắn, bột, nhựa), in 3D kim loại hầu như chỉ sử dụng dạng bột trong công nghệ nóng chảy giường bột PBF (Powder Bed Fusion) [1]. Các biến thể chính trong công nghệ PBF kim loại đến từ việc sử dụng các nguồn năng lượng khác nhau (laser hoặc chùm tia điện tử) nên máy in 3D để in vật liệu kim loại có giá thành rất cao.

Mặt khác, gần đây công nghệ sản xuất in 3D (bồi đắp) mô hình hoá sự lắng đọng hợp nhất FDM (Fused Deposition Modeling) sử dụng dây (sợi) kim loại nền polyme có thể mang lại giải pháp thay thế về mặt kinh tế với giá thành thấp hơn nhiều để chế tạo các bộ phận kim loại có hình học phức tạp so với phương pháp PBF. Lợi ích chính của phương pháp này là chỉ cần có dây kim loại nền polyme là dễ dàng in trên các dòng máy in 3D dây nhựa thông thường. Vật liệu in cũng rất đa dạng như thép không gỉ 316L và 174PH; thép dụng cụ 420, A2, H11, M300; siêu hợp kim: IN718; hợp kim Ti6Al4V, Cu; kim loại cứng WCCo10; và gốm sứ trên cơ sở Al_2O_3 , ZrO_2 [13] – [16],...

Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp in này là vật mẫu sau in có bản chất là vật liệu kim loại nền polyme nên cần nghiên cứu cách loại bỏ các chất kết dính hay vật liệu nền polyme đó. Do vậy, nghiên cứu này sẽ hướng đến khảo sát ảnh hưởng của môi trường xử lý nhiệt (ủ trong khí Ar hoặc trong không khí) đến tổ chức của thép không gỉ X42Cr13 được in bằng công nghệ in 3D dây.

2. Phương pháp nghiên cứu

Các mẫu in được in bằng máy in dây của hãng PT+A Powder Technologies and Additives (Cộng hòa Liên bang Đức). Máy in của hãng PT+A nguyên là một máy in dây chuyên dụng, Renkforce RF2000V2 Dual, thường được sử dụng để in các loại dây polymer và đã được công ty PT+A phát triển và chỉnh đổi để phù hợp cho in các loại dây chuyên biệt. Công ty PT+A đã cải tiến thiết kế hệ thống đầu in mới để có thể tối ưu hóa quá trình kéo và in các loại dây kim loại và sứ do công ty cung cấp. Hệ thống đầu in đã được cấp bằng sáng chế này cho phép kéo sợi dây in mềm mà không làm hỏng bề mặt dây. Ngoài ra, hai quạt phụ đã được lắp đặt thêm để giúp cho việc làm mát các bộ phận in. Hệ thống đầu in kép được lắp đặt cho phép in các bộ phận đa vật liệu để tạo ra các sản phẩm mới có các tính chất vật liệu khác nhau. Máy in có các thông số kỹ thuật như sau theo đề xuất của hãng PT+A [17]:

- Kích thước buồng in: 170 mm x 290 mm x 185 mm (chiều rộng x chiều sâu x chiều cao)
- Đường kính của dây in: 1,75 hoặc 2,85 mm
- Đường kính của đầu in: 0,4 hoặc 0,6 mm
- Nhiệt độ đầu in: 140 – 150 °C
- Tốc độ in: tối đa 50 mm/s
- Chiều dày của lớp in: 0,05 mm – 0,3 mm

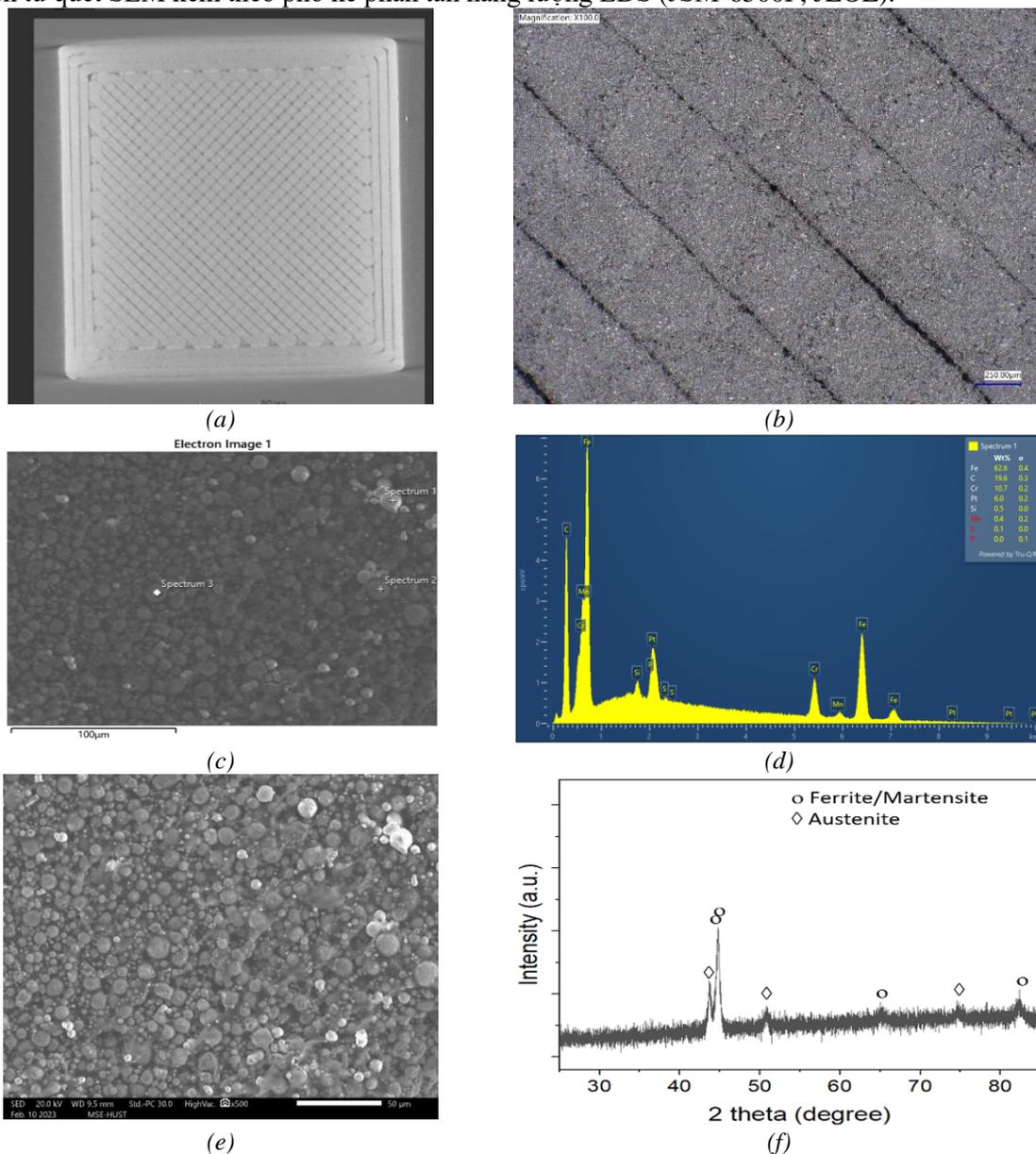
Cho nghiên cứu này mẫu in được in bằng dây (có đường kính 2,85 mm) trên cơ sở vật liệu thép X42Cr13 (tương đương với mác thép không gỉ AISI420). Nhiệt độ đầu in là 140 °C. Đường kính của đầu in là 0,6 mm. Tốc độ in là 25 mm/s. Chiều dày của lớp in là 0,1 mm. Những thông số in này đã được tối ưu hóa tại phòng in 3D của Khoa Khoa học ứng dụng và Cơ điện tử thuộc Đại học Khoa học Ứng dụng Munich dựa trên những thông số đã được hãng PT+A đề xuất.

Các mẫu in được thực hiện quá trình loại bỏ chất kết dính (vật liệu polyme theo bí quyết của nhà sản xuất) theo quy trình khuyến nghị của nhà sản xuất như sau: ngâm trong acetone ở nhiệt độ 42 °C trong khoảng thời gian 4 giờ.

Sau đó, các mẫu nghiên cứu sẽ được xử lý nhiệt trong lò ống (tốc độ nâng nhiệt 20 °C/1 phút, nguội cùng lò) ở 2 chế độ:

- Xử lý nhiệt ở 600 °C trong 150 phút với môi trường khí Ar.
- Xử lý nhiệt ở 600 °C trong 150 phút với môi trường không khí.

Sự thay đổi tổ chức và cấu trúc của các mẫu nghiên cứu ở các giai đoạn xử lý khác nhau được nghiên cứu bằng cách sử dụng các thiết bị phân tích như: chụp ảnh tia X (XTH 320, Nikon), kính hiển vi kỹ thuật số (VHX-7000, Keyence), thiết bị nhiễu xạ tia X (AERIS, Panalytical), hiển vi điện tử quét SEM kèm theo phổ kế phân tán năng lượng EDS (JSM-6500F, JEOL).

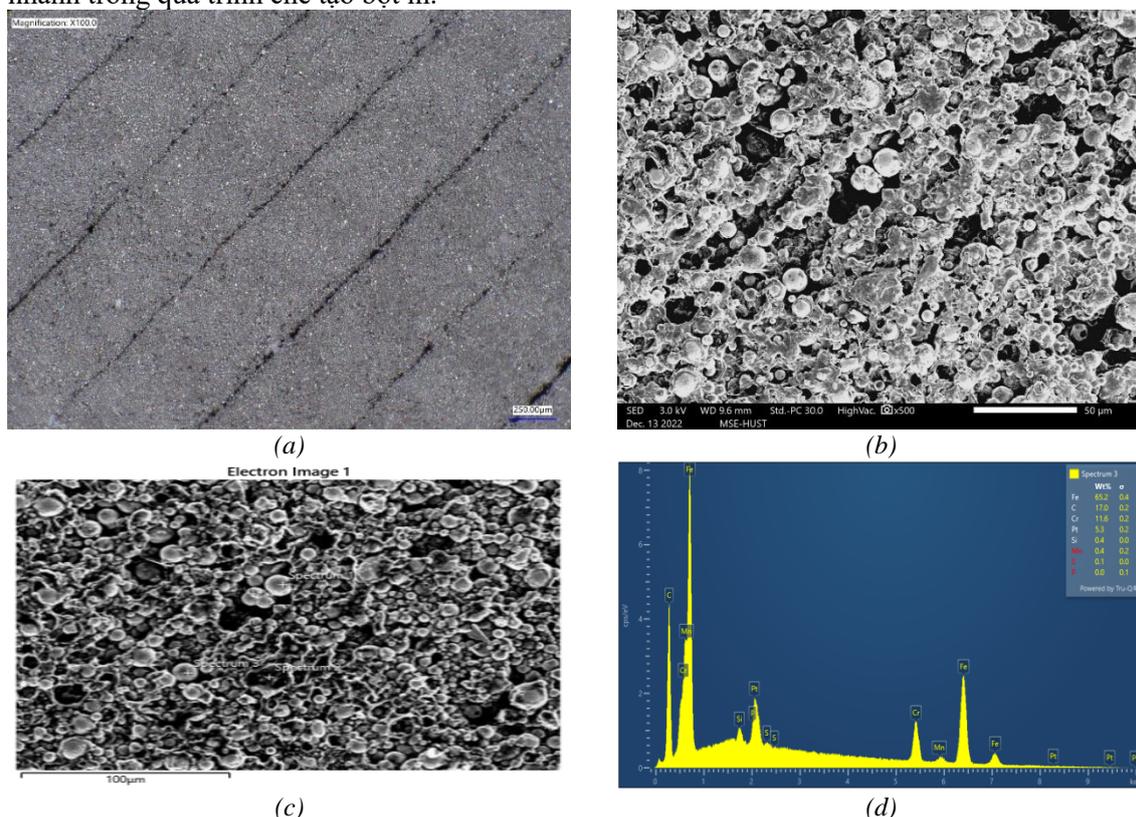


Hình 1. Mẫu phân tích ở trạng thái cung cấp (vừa mới in) (a) ảnh chụp tia X, (b) ảnh hiển vi quang học kỹ thuật số, (c) và (d) ảnh hiển vi điện tử và kết quả phân tích EDS, (e) ảnh hiển vi điện tử quét SEM chụp bề mặt mẫu và (f) phổ nhiễu xạ tia X

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Mẫu ở trạng thái vừa mới in

Hình 1 thể hiện các kết quả phân tích của mẫu ở trạng thái vừa mới in xong (trạng thái cung cấp). Ảnh chụp tia X (hình 1. a) cho thấy mẫu có các đường in song song ở vùng giữa của mẫu in, đường in giữa các lớp thì đan chéo nhau một góc 90° . Rìa bao quanh của mẫu là 3 đường vòng in đồng tâm. Khi chụp ảnh mẫu bằng kính hiển vi kỹ thuật số ở độ phóng đại 100 lần (hình 1.b) cho thấy các đường in có bề rộng khoảng 0,5 mm tương ứng với kích thước đầu in của máy in 3D. Giữa các đường in còn tồn tại các kẽ hở nhỏ chứng tỏ các vết in dây chưa kết dính với nhau hoàn toàn. Kết quả phân tích EDS (hình 1.c và d) ở các hạt dạng cầu tròn trên bề mặt vết in cho thấy chủ yếu tồn tại các nguyên tố Fe, Cr, Si và Mn là các nguyên tố hóa học đặc trưng của dòng thép X42Cr13. Nguyên tố C xuất hiện nhiều trong kết quả phân tích là do ảnh hưởng của vật liệu polyme kết dính các hạt thép X42Cr13. Pt là do quá trình chuẩn bị mẫu để chụp ảnh SEM. Hình 1.e là ảnh hiển vi điện tử quét chụp trên bề mặt của mẫu in cho thấy có các hạt (các hạt bột thép X42Cr13) có kích thước trung bình $< 10 \mu\text{m}$ được liên kết với nhau bằng các chất kết dính. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (hình 1.f) cho thấy cốt hạt thép X42Cr13 chủ yếu có thành phần pha là ferit/mactensit và austenit. Đây là tổ chức pha đặc trưng của thép không gỉ X42Cr13 khi nguội nhanh trong quá trình chế tạo bột in.



Hình 2. Mẫu phân tích ở trạng thái sau khi ngâm trong acetone ở nhiệt độ 42°C trong khoảng thời gian 4 giờ (a) ảnh hiển vi quang học kỹ thuật số, (c-e) ảnh hiển vi điện tử và kết quả phân tích EDS

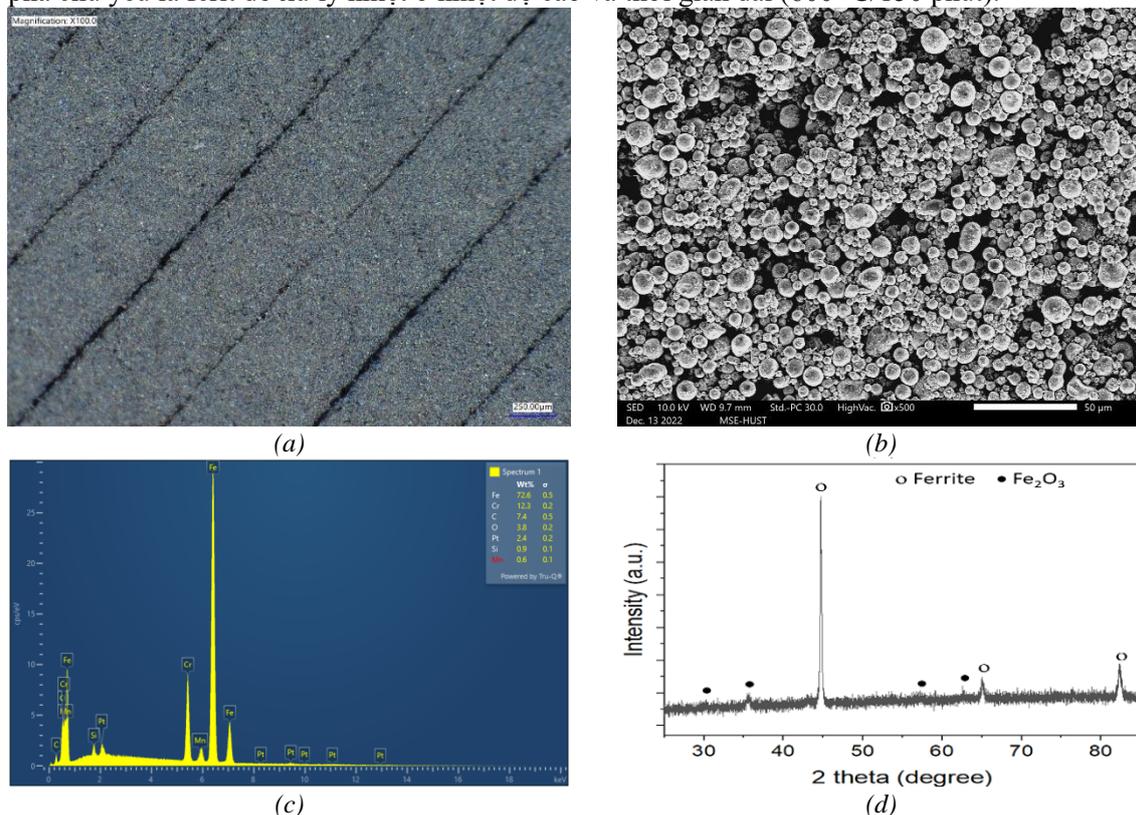
3.2. Mẫu ở trạng thái sau khi ngâm acetone

Hình 2 thể hiện các kết quả phân tích của mẫu ở trạng thái sau khi ngâm mẫu trong acetone ở nhiệt độ 42°C trong khoảng thời gian 4 giờ theo khuyến nghị của nhà sản xuất dây in. Ảnh mẫu chụp bằng kính hiển vi kỹ thuật số ở độ phóng đại 100 lần (hình 2.a) và ảnh hiển vi điện tử quét SEM ở độ phóng đại 500 lần (hình 2.b) cho thấy các hình dạng các đường in và hình thái bề mặt

mẫu in hầu như không thay đổi so với mẫu ở trạng thái cung cấp sau in ban đầu. Chủ yếu nhận thấy bề mặt mẫu xuất hiện nhiều lỗ rỗng hơn có thể là do quá trình hòa tan các chất kết dính sau khi ngâm mẫu trong acetone. Kết quả phân tích EDS (hình 2.c và d) ở trên bề mặt mẫu cũng cho thấy hầu như không có sự biến đổi so với mẫu ở trạng thái trước khi ngâm trong acetone.

3.3. Mẫu ở trạng thái xử lý nhiệt trong môi trường Ar

Hình 3 thể hiện các kết quả phân tích của mẫu ở trạng thái sau khi xử lý nhiệt ở 600 °C/150 phút trong môi trường khí Ar. Ảnh mẫu chụp bằng kính hiển vi kỹ thuật số ở độ phóng đại 100 lần (hình 3.a) và ảnh hiển vi điện tử quét SEM ở độ phóng đại 500 lần (hình 3.b) cho thấy các hình dạng các đường in hầu như không thay đổi so với mẫu ở trạng thái cung cấp cũng như sau khi ngâm trong acetone nhưng các hạt kim loại rời rạc và các vật liệu polyme không còn thấy xuất hiện chứng tỏ chúng đã bị phân hủy nhiều. Kết quả phân tích EDS (hình 3.c) ở trên bề mặt mẫu cũng cho thấy lượng cacbon đã giảm chứng tỏ polyme đã bị phân hủy phân nào. Ngoài ra, có sự xuất hiện một lượng nhỏ oxy. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (hình 3.d) cho thấy xuất hiện pha Fe_2O_3 , chứng tỏ bề mặt mẫu đã bị oxy hóa nhẹ. Có thể nguyên nhân là mẫu trước khi đưa vào lò xử lý nhiệt đã hút ẩm và tồn dư một lượng nhất định không khí bên trong cấu trúc xốp của mẫu nên gây ra hiện tượng oxy hóa. Tổ chức pha của thép chuyển về trạng thái cân bằng với pha chủ yếu là ferit do xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao và thời gian dài (600 °C/150 phút).

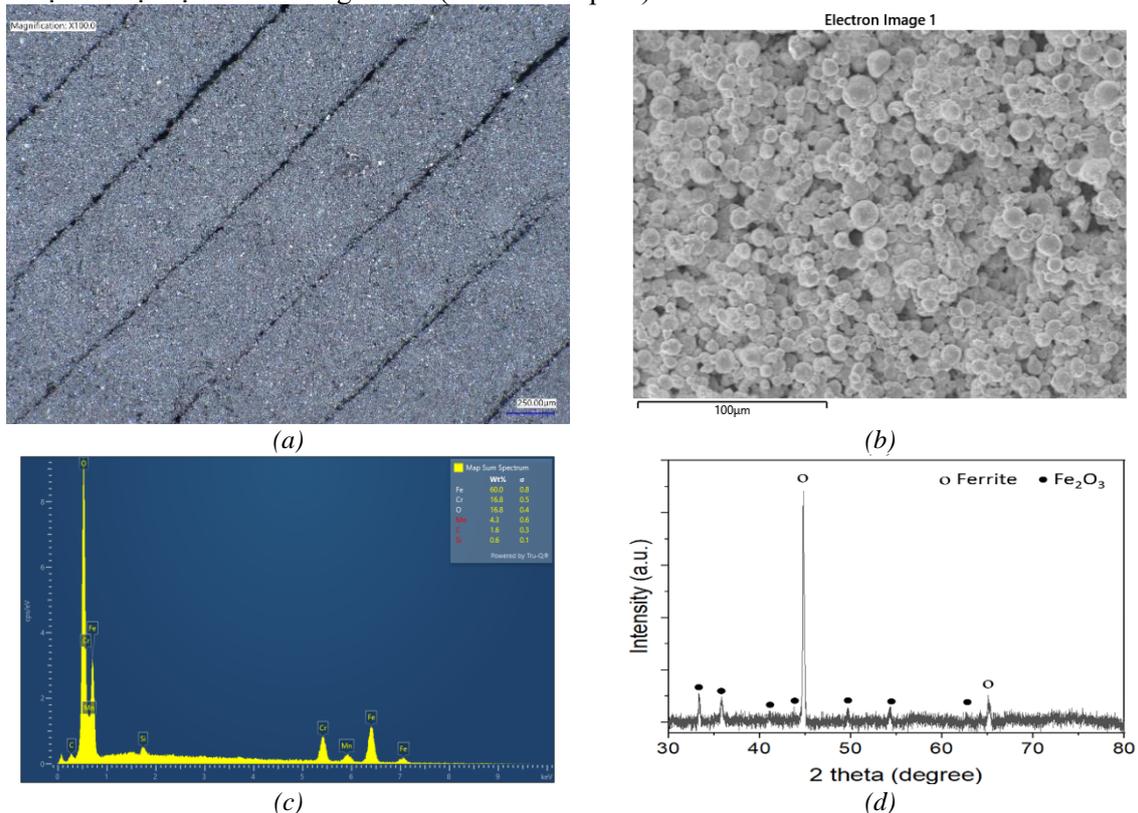


Hình 3. Mẫu phân tích ở trạng thái sau khi xử lý nhiệt ở 600 °C/150 phút trong môi trường khí Ar (a) ảnh hiển vi quang học kỹ thuật số, (b) ảnh hiển vi điện tử quét SEM, (c) kết quả phân tích EDS và (d) phổ nhiễu xạ tia X

3.4. Mẫu ở trạng thái xử lý nhiệt trong môi trường không khí

Hình 4 thể hiện các kết quả phân tích của mẫu ở trạng thái sau khi xử lý nhiệt ở 600 °C/150 phút trong môi trường không khí. Đây là vùng nhiệt độ phân hủy của hầu hết các loại vật liệu polyme [18]. Ảnh mẫu chụp bằng kính hiển vi kỹ thuật số ở độ phóng đại 100 lần (hình 4a) cho

thấy bề mặt mẫu xỉn màu hơn có thể do hiện tượng oxy hóa mạnh trong không khí và ảnh hiển vi điện tử quét SEM ở độ phóng đại 500 lần (hình 4b) cho thấy các hạt thép X42Cr13 dạng cầu với nhiều lỗ xốp có thể do các chất kết dính tồn dư và nền vật liệu polyme trong dây in đã bị đốt cháy. Kết quả phân tích EDS (hình 4c) ở trên bề mặt mẫu cũng cho thấy thành phần cacbon đã giảm đi mạnh và thành phần oxy đã tăng lên đáng kể. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (hình 4d) cho thấy sự xuất hiện pha Fe_2O_3 với cường độ các đỉnh nhiễu xạ tăng lên rõ rệt so với mẫu xử lý trong môi trường Ar, chứng tỏ bề mặt mẫu đã bị oxy hóa mạnh. Như vậy việc xử lý nhiệt trong môi trường không khí giúp loại bỏ các chất kết dính cũng như nền vật liệu polyme của dây in tốt hơn nhưng cũng làm oxy hóa mẫu in mạnh hơn. Tương tự như việc xử lý nhiệt trong môi trường khí Ar, tổ chức pha của thép chuyển về trạng thái cân bằng với pha chủ yếu là pha ferit do xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao và thời gian dài (600 °C/150 phút).



Hình 4. Mẫu phân tích ở trạng thái sau khi xử lý nhiệt ở 600 °C/150 phút trong môi trường không khí (a) ảnh hiển vi quang học kỹ thuật số, (b) ảnh hiển vi điện tử quét SEM, (c) kết quả phân tích EDS và (d) phổ nhiễu xạ tia X

4. Kết luận

Ảnh hưởng của môi trường xử lý nhiệt (trong khí Ar hoặc trong không khí) đến tổ chức của thép không gỉ X42Cr13 in bằng công nghệ in 3D dây được khảo sát trong nghiên cứu này. Một số kết luận được rút ra như sau:

- Mẫu in ban đầu có dạng lớp với các đường in có bề rộng khoảng 0,5 mm với các hạt thép X42Cr13 kết dính với nhau bằng chất kết dính (vật liệu polyme).
- Sau khi ngâm mẫu trong acetone ở nhiệt độ 42 °C trong khoảng thời gian 4 giờ theo khuyến nghị của nhà sản xuất dây in cho thấy hình dạng các đường in và hình thái bề mặt mẫu in hầu như không thay đổi so với mẫu ở trạng thái cung cấp sau in ban đầu. Mẫu xuất hiện thêm nhiều lỗ xốp do chất kết dính bị loại bỏ sau khi ngâm trong acetone.

- Mẫu sau khi xử lý nhiệt ở 600 °C/150 phút trong môi trường khí Ar cũng cho thấy hầu như không có sự biến đổi so với mẫu ở các trạng thái trước xử lý nhiệt ngoại trừ bề mặt mẫu đã bị oxy hóa nhẹ.

- Sau khi xử lý nhiệt ở 600 °C/150 phút trong môi trường không khí giúp loại bỏ các chất kết dính cũng như nền vật liệu polyme của dây in tốt hơn nhưng cũng làm oxy hóa mẫu in mạnh hơn so với môi trường khí Ar. Mẫu trở nên rất xốp nên để có thể ứng dụng trong lĩnh vực cần độ bền và khả năng chịu tải thì khuyến nghị nên được xử lý tiếp ví dụ bằng công nghệ ép thiêu kết.

Lời cảm ơn

Đề tài này được thực hiện dưới sự hỗ trợ kinh phí của Bộ Giáo dục và Đào tạo, mã số đề tài: B2024.BKA.15.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] R. Ben, F. Schöffner, and G. Brian, *The 3D printing handbook - technologies, design and applications*, 3D Hubs, 2017.
- [2] R. Noorani, *3D printing - technology, applications, and selection*, CRC Press, 2017.
- [3] C. Barnatt, *3D Printing*, 3rd ed, CreateSpace independent publishing platform, 2016.
- [4] J. Ålgårdh *et al.*, *State-of-the-art for additive manufacturing of metals*, Vinnova, 2017.
- [5] S. Valvez, A. P. Silva, P. N. B. Reis, and F. Berto, “Annealing effect on mechanical properties of 3D printed composites,” *Procedia Structural Integrity*, vol. 37, pp. 738–745, 2022.
- [6] K. S. Kumar, R. Soundararajan, G. Shanthosh, P. Saravanakumar, and M. Ratteesh, “Augmenting effect of infill density and annealing on mechanical properties of PETG and CFPETG composites fabricated by FDM,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 45, pp. 2186–2191, 2021.
- [7] W. S. Seok, E. Jeon, and Y. S. Kim, “Effects of annealing for strength enhancement of FDM 3D-printed ABS reinforced with recycled carbon fiber,” *Polymers*, vol. 15, pp. 3110-3130, 2023.
- [8] E. Lannunziata, G. Colucci, P. Minetola, and A. Giubilini, “Effect of annealing treatment and infill percentage on 3D-printed PEEK samples by Fused Filament Fabrication,” *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 131, pp. 5209–5222, 2024.
- [9] R. Dua *et al.*, “Applications of 3D-printed PEEK via fused filament fabrication: a systematic review,” *Polymers*, vol. 13, pp. 4046-4061, 2021.
- [10] J. N. Francis, I. Banerjee, A. Chugh, and J. Singh, “Additive manufacturing of polyetheretherketone and its composites: a review,” *Polym. Compos.*, vol. 43, pp. 5802–5819, 2022.
- [11] A. R. Zanjanijam *et al.*, “Fused filament fabrication of PEEK: a review of process-structure-property relationships,” *Polymers*, vol. 12, pp. 1665-1694, 2020.
- [12] A. Yadav *et al.*, “Fused filament fabrication: a state-of-the-art review of the technology, materials, properties and defects,” *Int. J. Interactive Des. Manuf.*, vol. 17, pp. 2867–2889, 2022.
- [13] M. Sadaf, M. Bragaglia, and F. Nanni, “A simple route for additive manufacturing of 316L stainless steel via fused filament fabrication,” *J. Manuf. Process.*, vol. 67, pp. 141–150, 2021.
- [14] B. Dutta and F. Froes, *Additive manufacturing of titanium alloys additive manufacturing of titanium alloys - state of the art, challenges, and opportunities*, 1st ed, Joe Hayton, 2016.
- [15] N. T. Aboulkhair, M. Simonelli, L. Parry, I. Ashcroft, C. Tuck, and R. Hague, “3D printing of aluminium alloys: additive manufacturing of aluminium alloys using selective laser melting,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 106, p. 100578, 2019.
- [16] A. Arivarasi and R. Anand Kumar, “3D printing of copper filament for layered fabrication,” *WSEAS Transactions on Electronics*, vol. 7, pp. 2415-1513, 2016.
- [17] Pt+A, “FFF/FDM Filament,” 2024. [Online]. Available: <http://www.pt-a.de/filament%20en.htm>. [Accessed May 27, 2024].
- [18] Á. Nagy and R. Kuti, “The environmental impact of plastic waste incineration,” *AARMS*, vol. 15, no. 3, pp. 231–237, 2016.