

УДК 6778.8

Г.Н. Петрова¹, С.А. Ларионов¹, А.Е. Сорокин¹, Ю.А. Санего¹

СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕРМОПЛАСТОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-7-7

Статья посвящена инновационным технологиям изготовления изделий из полимерных материалов – аддитивным технологиям FDM и SLS, внедренным в настоящее время во ФГУП «ВИАМ». Показаны их преимущества и недостатки, приведены оптимальные условия использования.

Приведены свойства термопластичных композиций, разработанных для применения в технологиях FDM и SLS.

Установлено, что свойства образцов, изготовленных по аддитивным технологиям FDM и SLS из разработанных термопластичных композиций, находятся на одном уровне со свойствами образцов, полученных традиционным способом литья под давлением, и не уступают зарубежным аналогам.

Ключевые слова: *термопласт, переработка, 3D-печать, свойства, изделие, литье под давлением, прототипирование.*

Article is devoted to innovative manufacturing techniques of products from polymeric materials – to the additive FDM and SLS technologies implemented now in VIAM Federal State Unitary Enterprise. Their advantages and shortcomings are shown, optimum conditions of use are given.

Properties of the thermoplastic compositions developed for application in the FDM and SLS technologies are given.

It is established that properties of the samples made on the additive FDM and SLS technologies of developed the thermoplastic compositions, are at one level with properties of the samples received in the traditional way of pressure casting, and do not concede to foreign analogs.

Keywords: *thermoplastic, processing, 3D-press, properties, product, pressure casting, prototyping.*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время, в условиях жесткой конкуренции, в качестве приоритетного направления технологического развития все больше применяются новые перспективные технологии, которые основаны на использовании новых материалов, информационных технологий и автоматизированных производственных процессов.

Применение перспективных технологий позволяет относительно просто перестроить производство с использованием цифровых технологий и полностью удовлетворяет индивидуальным потребностям заказчиков. К таким технологиям в первую очередь относятся аддитивные технологии, композиционные материалы и робототехника [1–7].

Аддитивные технологии или технологии послойного синтеза позволяют построить прототип или физическую модель изделия сложной формы в соответствии с компьютерной 3D-моделью. Основное отличие аддитивных технологий от традиционных

(литье под давлением, экструзия и др.) заключается в том, что модель (деталь или изделие) создается аддитивным методом (addition), деструкцией материала от заготовки с помощью инструмента, т. е. режущим клином.

Аддитивный метод предполагает послойное наращивание (снизу вверх) тела изделия при точном объемном (3D) воспроизведении формы, независимо от сложности ее поверхностей.

Использование аддитивных технологий при переработке полимерных материалов позволит:

- изготавливать сложнопрофильные мелкосерийные или индивидуальные изделия для высокотехнологичных отраслей;
- предварительно давать оценку работоспособности новых сложных механизмов;
- сделать возможной параллельную разработку новых изделий в нескольких направлениях;
- реализовать высокую точность, скорость и воспроизводимость копий деталей и машин;
- создавать объекты с топологической оптимизацией формы (бионический дизайн);
- изготавливать мастер-модели и формы в технологии литья (рис. 1) [2–5, 7–14].



Рис. 1. Заготовки (модели) сложной геометрической формы для алюминиевого и магниевого литья, которые изготовлены с использованием FDM технологии 3D-печати во ФГУП «ВИАМ»

В настоящее время существует три основных технологии переработки полимерных материалов в изделия путем 3D-печати: стереолитография (SLA), селективное лазерное сплавление (SLS) и метод послойного синтеза деталей (FDM). Применяются и другие менее распространенные и частные случаи основных технологий: проекторная стереолитография DLP, метод многоструйного моделирования (MJM), послойное склеивание пленок (LOM) и другие [3–5, 10, 15–21].

Независимо от выбранной технологии процесс создания объектов путем их послойного «выращивания» имеет одну и ту же последовательность операций:

- специальное программное обеспечение производит обработку геометрической модели изделия в виде специального файла;
- 3D-модель разбивается на плоскопараллельные слои, последовательное формирование которых в ходе технологического процесса приводит к построению изделия любой заданной формы за несколько этапов технологического процесса.

Подготовка производственного цикла включает также схожие операции:

- подготовка рабочей платформы;
- заполнение резервуаров исходным материалом;
- подготовка рабочей зоны.

Общим процессом для всех рассматриваемых технологических процессов (модулей) является построение изделия слой за слоем. Здесь задаются параметры слоя, прогрев рабочей зоны, нанесение слоя материала, опускание и подъем платформы и т. п. Формирование слоев выполняется по заданной программе. Процесс повторяется до тех пор, пока изделие полностью не будет изготовлено. В заключительной фазе работы модуля (во время которой охлаждается рабочая зона) удаляются газы, осуществляется обдувка или промывка изделия, удаляются поддерживающие структуры и проводятся другие необходимые завершающие операции.

После всех необходимых этапов работы технологического модуля получают готовое изделие с заданными свойствами, зависящими от выбранной технологии, и модуль (технологическая установка) готов к работе по новой программе [3, 4, 7, 8, 15–17, 22, 23].

Полимерные материалы находят применение в трех из семи основных технологий аддитивного синтеза: FDM, SLS и SLA. Термопластичные полимеры перерабатываются с использованием FDM- и SLS-технологий, термореактивные фотополимеры – при помощи стереолитографии (SLA).

В данной статье рассмотрены способы переработки термопластичных материалов по FDM- и SLS-технологиям, внедренным во ФГУП «ВИАМ». Термопластичные материалы представляют интерес с точки зрения их актуализации в последние годы в различных отраслях народного хозяйства благодаря уникальному сочетанию эксплуатационных и технологических свойств [6, 24–31].

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [32, 33].

Материалы и методы

Исследования проводили на полиамиде марки Nylon-618 (США) и модифицированном поликарбонате (ФГУП «ВИАМ») – поликарбонат марки PC-007 (ТУ 2226-173-00203335–2007 и изменениями 1–5) производства ОАО «Казаньоргсинтез».

Порошковые композиции изготавливали из гранулированного полиамида ПА 12 или ПА 12Л (ООО «АНИД», Россия). Полимерную порошковую композицию на основе полиамида ПА 12 изготавливали путем растворения гранулята при нагревании в аprotонном растворителе в присутствии агентов кристаллообразования с последующими кристаллизацией и осаждением материала при охлаждении.

Диаметр готовой нити из Nylon-618 составлял 1,75 мм.

Для получения стренги $\varnothing 1,75$ мм из модифицированного поликарбоната материал пропускали через экструдер Scameх с использованием системы калибровки.

Для исследований были изготовлены стандартные образцы (тип 2), полученные:

– способом литья под давлением на термопластавтомате со шнековой пластикацией Arburg (Германия);

– по технологии FDM на 3D-принтере Magnum Creative 2 PRO (Россия).

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139, прочность при растяжении – в соответствии с ГОСТ 11262, модуль упругости при растяжении – по ГОСТ 9550.

Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на приборе DSC-1 Mettler Toledo.

Структуру порошка, его фракционный состав и морфологию частиц исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega 3 XMU производства Tescan Orsay Holding. Обработку полученных фотографий проводили с помощью программного

обеспечения ImageScore Color. Определение фракционного состава и морфологии частиц проводили путем измерения диаметра Фере среднего размера частиц порошка на изображениях, полученных методом сканирующей электронной микроскопии. Диаметр Фере – среднее значение длин проекций диаметра частицы на 64 оси – рассчитывали с помощью программного обеспечения типа ImageScore Color.

Реологические свойства определяли по ГОСТ 11645.

Переработку термопластичной полиамидной порошковой композиции проводили на компьютеризированной автоматизированной установке селективного лазерного сплавления порошковых полимерных материалов – Formiga P110. В качестве источника тепловой энергии используется углекислый лазер мощностью 30 Вт.

Порошковую композицию послойно наплавляли в обогреваемой камере под действием лазерного излучения с последующей прикаткой материала разогретым роликом.

Насыпную плотность полимерной порошковой композиции определяли по ГОСТ 11035.1.

Результаты и обсуждение

Технология FDM (fused deposition modeling)

Технология Fused Deposition Modeling или FDM – моделирование методом экструзии – послойной укладки полимерной нити является наиболее распространенной технологией 3D-печати. В настоящее время FDM-технология с успехом используется для создания дизайнерских прототипов, физических моделей изделий сложной формы в единичных экземплярах, с успехом заменяя традиционную технологию переработки термопластичных материалов литьем под давлением, которая отличается высокой производительностью и качеством изготавливаемых изделий и является особенно эффективной в серийном производстве [27, 34–36].

Однако в процессе разработки новой продукции всегда возникает необходимость в опытных образцах, или так называемых моделях-прототипах изделия, его отдельных деталей и узлов. Применение в этом случае литья под давлением является нецелесообразным из-за длительности и сложности изготовления, а также высокой стоимости литьевой формы (более 1 млн руб.) даже для одного изделия, а путь от идеи до готового изделия должен быть максимально коротким и желателен без больших материальных затрат.

Использование технологии послойного синтеза позволяет построить прототип или физическую модель изделия сложной формы в соответствии с компьютерной 3D-моделью при точном объемном (3D) воспроизведении формы [3, 22, 23], существенно повышая при этом не только эффективность конструкторско-технологической подготовки производства, но и значительно сокращая затраты на производство единичных геометрически сложных деталей.

В настоящее время для быстрого изготовления моделей-прототипов многие промышленные предприятия применяют технологию FDM американской компании Stratasys Inc. – мирового лидера на рынке оборудования Rapid Prototyping. Технология FDM (Fused Deposition Modeling) послойной заливки экструдруемым расплавом основана на послойной укладке разогретой полимерной нити в соответствии с геометрией математической модели детали, разработанной в CAD системе. Процесс FDM предусматривает протягивание обжимными роликами через экструдер нити диаметром <0,178 мм из термопластичного полимера или эластомера. Нить при этом нагревается, переходит в вязкотекучее состояние и наносится на матрицу формируемого трехмерного объекта в ходе построчного сканирования экструдером. Компонировочное вещество, осаждающееся на матрице объекта, при температуре окружающей среды быстро затвердевает.

Процессор FDM-системы управляет перемещением головки экструдера по трем осям и регулирует температуру нагрева подаваемого материала. Особенность FDM-системы – прецизионный нагрев материала до температуры, лишь незначительно превышающей температуру его затвердевания (рис. 2).

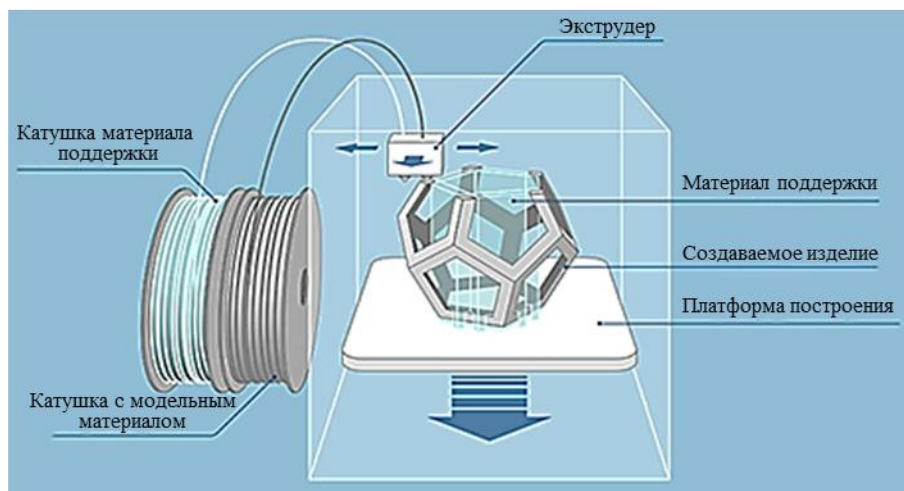


Рис. 2. Схема процесса FDM

Преимущества данной технологии заключаются в высокой производительности процесса, скорости и простоте изготовления моделей; доступности; безопасности, экологической чистоте и нетоксичности большинства материалов; точности построения; простоте использования и обслуживания; прочности деталей; простоте утилизации.

В качестве расходного материала в 3D-принтерах наиболее часто используются термопластичные материалы – материалы, которые размягчаются при нагревании и застывают при охлаждении, что дает возможность перерабатывать их многократно без ухудшения свойств. Отечественной промышленностью и за рубежом освоен широкий марочный ассортимент этих материалов. Однако, несмотря на данный фактор, для аддитивных технологий могут использоваться лишь немногие из них.

Во ФГУП «ВИАМ» впервые были сформулированы основные требования к материалам для FDM аддитивной технологии печати по уровню технологических и эксплуатационных свойств [5].

Такие материалы должны быть термостабильными; иметь более низкую температуру переработки, чем температура начала деструкции; обладать способностью образования нити при экструдировании полимера; быть термопластом, т. е. обратимо переходить при нагревании в высокоэластическое либо вязкотекучее состояние. Кроме того, эти материалы должны отличаться точностью изготовления, прочностью, стабильностью свойств при изменении температуры, не впитывать влагу, не деформироваться и не изменять своих размеров при переработке и в процессе эксплуатации и др.

С учетом сформулированных требований к материалам для использования в 3D-печати и требований, предъявляемых к современным авиационным материалам [6, 26, 27, 37, 38], в институте разработаны составы термопластичных композиций с пониженной пожарной опасностью – модифицированный поликарбонат (МПК) и модифицированный полиамид 12 (МПА 12). Композиции являются самозатухающими, среднетяжкими, имеют кислородный индекс >27 , что соответствует требованиям АП-25. Композиции на основе МПК и МПА 12 имеют высокие прочностные и деформационные характеристики, технологичны (табл. 1).

Таблица 1

Физико-механические и пожаробезопасные свойства разработанных композиций для 3D-печати

| Свойства | Значения свойств для композиции | |
|--|---------------------------------|---------|
| | МПК | МПА 12 |
| Прочность при растяжении, МПа | 43,3 | 45 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 71,2 | – |
| Предел текучести при разрыве, МПа | 56,8 | 35 |
| Относительное удлинение при пределе текучести, % | 11,0 | 9 |
| Температура размягчения по Вика, °С | 123 | – |
| Показатель текучести расплава (ПТР), г/10 мин | 7,1–10,2 | – |
| Время остаточного горения, с | 0 | 0–1 |
| Категория горючести | Самозатухающий | |
| Максимальное дымообразование (режим горения) | 193–195 | 126–160 |
| Категория дымообразования | Среднедымящий | |
| Кислородный индекс | 31 | 26–28 |
| Тепловыделение – максимальное за 2 мин, (кВт·мин)/м ² | 165 | 273–286 |

Изучено влияние технологии переработки на физико-механические свойства разработанных композиций в сравнении с материалами, рекомендованными предприятиями-изготовителями оборудования. Установлено, что прочность при растяжении для образцов, изготовленных из разработанных композиций методом послойного синтеза по FDM аддитивной технологии на 3D-принтере, сохранятся на уровне 59% по сравнению с образцами, изготовленными традиционным методом литья под давлением, модуль упругости при растяжении – на уровне 67%, что находится на уровне зарубежных аналогов (табл. 2).

Таблица 2

Свойства образцов из материала Nylon-618 (США) и образцов из разработанной композиции МПК, полученных по традиционной технологии литья под давлением (ЛПД) и методом послойного синтеза по FDM-технологии

| Технология | Плотность, кг/м ³ | Прочность при растяжении, МПа | Модуль упругости при растяжении, ГПа |
|----------------------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| Nylon-618 (США) | | | |
| Литье под давлением (ЛПД) | 1100 | 39,6 | 1,0 |
| Технология FDM (заполнение 100%) | 1020 | 28,1 | 0,5 |
| МПК | | | |
| Литье под давлением (ЛПД) | 1270 | 53,5 | 2,1 |
| Технология FDM (заполнение 100%) | 1070 | 31,7 | 1,4 |

С целью повышения качества печати разработанными материалами и повышения уровня прочностных свойств FDM объектов изучена зависимость реологических характеристик термопластов от температуры их переработки, которые определяли на 3D-принтере Magnum Pro (ABS-пластик, Nylon-618, МПК) по способности прохождения термопластичной нити через сопло принтера (табл. 3).

Температурные границы переработки материалов

| Температура переработки, °С | Исследуемые материалы | | |
|-----------------------------|-----------------------|-----------|-----|
| | ABS-пластик | Nylon-618 | МПК |
| 180 | – | – | – |
| 200 | + | – | – |
| 220 | + | ± | ± |
| 240 | + | + | + |
| 260 | + | + | + |
| 280 | + | + | + |

Примечание: + материал подается через сопло 3D-принтера; ± подача материала через сопло 3D-принтера затруднена; – материал не подается через сопло 3D-принтера.

Для приведенных материалов определены температурные интервалы переработки: 200–280°С – для ABS-пластика, 240–280°С – для полиамида Nylon-618, 240–280°С – для композиции МПК.

Повышение температуры >280°С приводит к появлению эффектов температурной деструкции материалов – выделение летучих продуктов, изменение цвета. В выбранном диапазоне температур на вискозиметре CEAST Rheo 2000 Single проведено исследование вязкости материалов (ABS-пластика, Nylon-618 и МПК) и построены зависимости вязкости от температуры (рис. 3).

Результаты исследований показали, что и разработанная термопластичная композиция с пониженной пожарной опасностью (модифицированный поликарбонат), и серийно выпускаемые для 3D-печати ABS-пластик и полиамид Nylon-618 демонстрируют псевдопластичный характер течения, т. е. вязкость данных полимеров снижается при возрастании скорости сдвига. Увеличение температуры переработки материалов приводит к снижению вязкости, что связано с повышением подвижности цепей полимеров.

На рис. 4 приведены сравнительные кривые вязкости материалов (ABS-пластика, Nylon-618 и МПК) при температурах 240, 260 и 280°С. Видно, что наибольшим значением вязкости расплава обладает модифицированный поликарбонат, что предопределяет более высокие температуры его переработки, чем у ABS-пластика и полиамида Nylon-618.

Анализ кривых течения материалов показывает, что значения вязкости при температурах 240, 260 и 280°С у композиции МПК выше, чем у ABS-пластика и Nylon-618 при тех же температурах. Полученные данные подтверждают, что оптимальными температурами для переработки (печати) для модифицированного поликарбоната являются температуры 260–280°С, для ABS-пластика: 240–260°С и для полиамида Nylon-618: 240–280°С.

Исследовано влияние реологических свойств материалов на размерную стабильность и физико-механические свойства 3D-объектов. Поскольку реологические свойства зависят от температуры печати, то исследована зависимость данных параметров от этой температуры.

Установлено, что разработанная композиция обладает наиболее высоким уровнем свойств при температурах 260 и 280°С, что подтверждает правильность выбора оптимальных температур для печати изделий на 3D-принтере (рис. 5).

Для определения влияния взаимосвязи между технологическими параметрами послойного синтеза объекта и ориентацией молекул в стренге полимера на точность печати и прочностные свойства объекта напечатаны образцы с послойной ориентацией (укладкой) стренги при печати под углами ±45 (рис. 6, а) и ±90 град (рис. 6, б) относительно оси образца и в виде кривой Гилберта (рис. 6, в). Разрешение печати (толщина слоя) составило 0,2 мм.

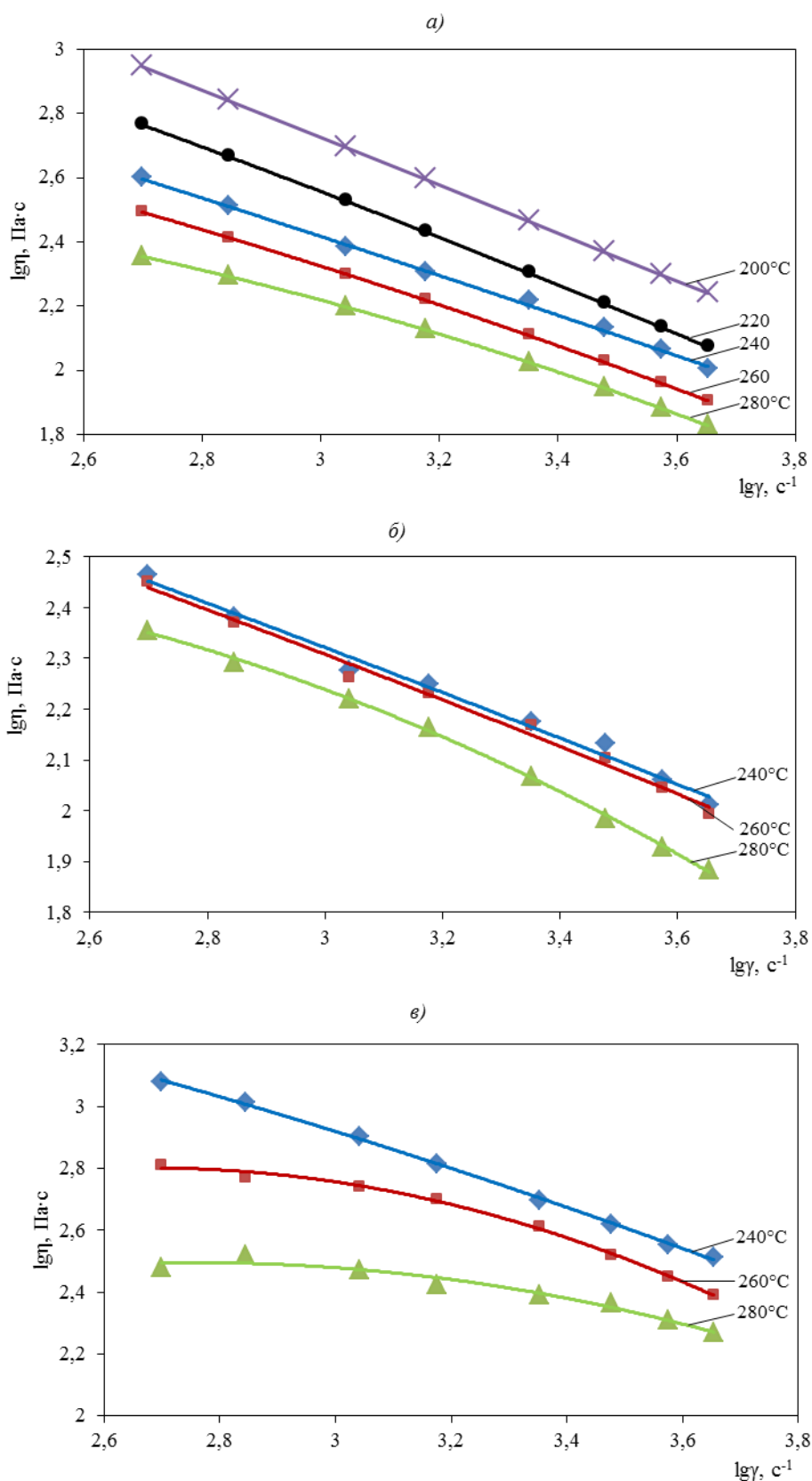


Рис. 3. Влияние температуры на изменение вязкости ABS-пластика (а), Nylon-618 (б) и композиции МПК (в)

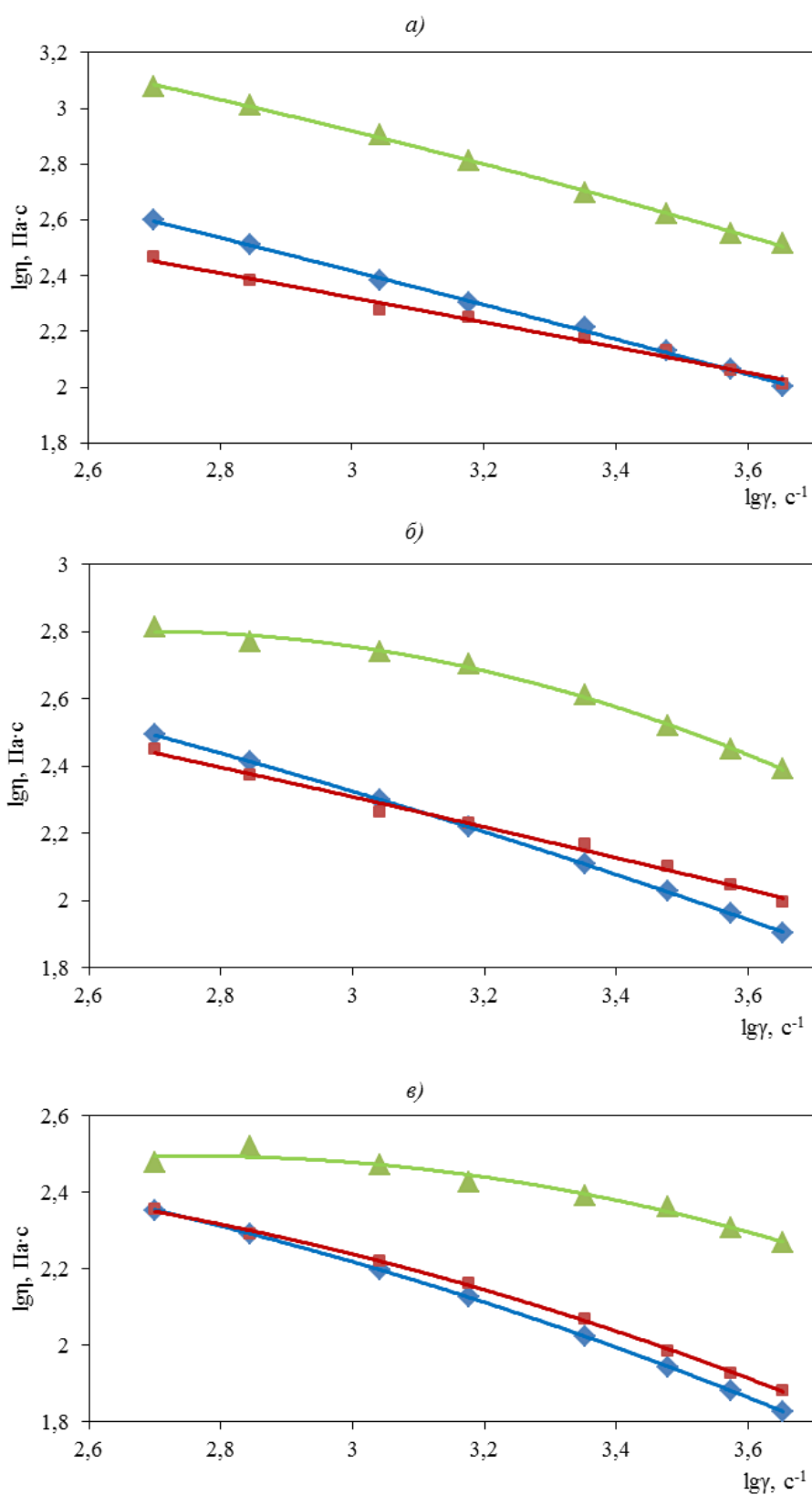


Рис. 4. Сравнительные кривые вязкости материалов ABS-пластика (◆), Nylon-618 (■) и композиции МПК (▲) при температурах 240 (а), 260 (б) и 280°C (в)

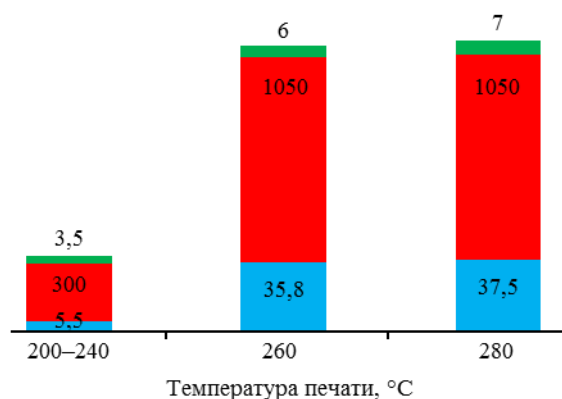


Рис. 5. Влияние температуры 3D-печати композиции МПК на механические свойства:
 ■ – относительное удлинение при растяжении, %; ■ – модуль упругости при растяжении, МПа;
 ■ – прочность при растяжении, МПа

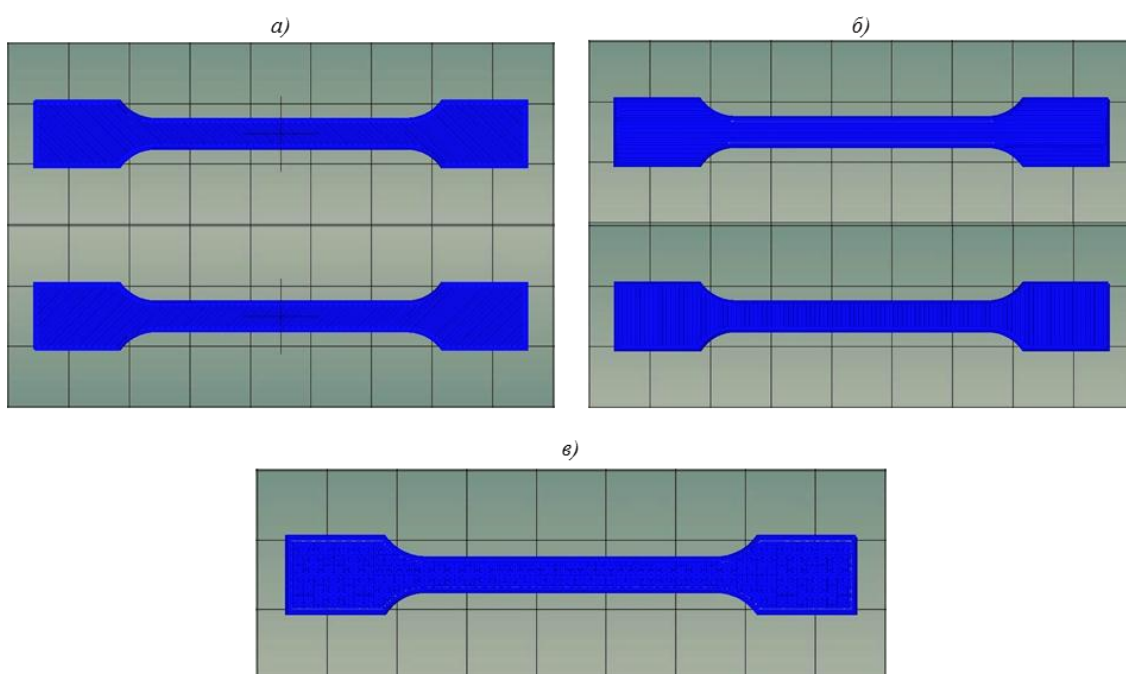


Рис. 6. Ориентация стренги при печати под углами ± 45 (а) и ± 90 град (б) и в виде кривой Гилберта (в)

В табл. 4 приведены результаты физико-механических испытаний полученных образцов.

Таблица 4

**Физико-механические свойства объекта
с разной ориентацией молекул в стренге полимера**

| Способ укладки молекул в стренге | Прочность при растяжении, МПа | Модуль упругости при растяжении, МПа | Относительное удлинение при растяжении, % |
|--|-------------------------------|--------------------------------------|---|
| ± 45 град относительно оси образца | 38 | 1400 | 5,5 |
| ± 90 град относительно оси образца | 30 | 1050 | 4,5 |
| В виде кривой Гилберта | 22 | 900 | 4 |

Установлено, что образцы с послойной ориентацией (укладкой) стренги при печати ± 45 град имеют наиболее высокий уровень физико-механических свойств: относительная деформация при разрыве составляет 5,5%, модуль упругости при растяжении 1400 МПа, прочность при растяжении 38,0 МПа.

Эти же образцы имеют минимальную усадку 0,5% (рис. 7, а) и максимальную плотность 1,009 г/см³ (рис. 7, б), что значительно повышает качество печати объекта.

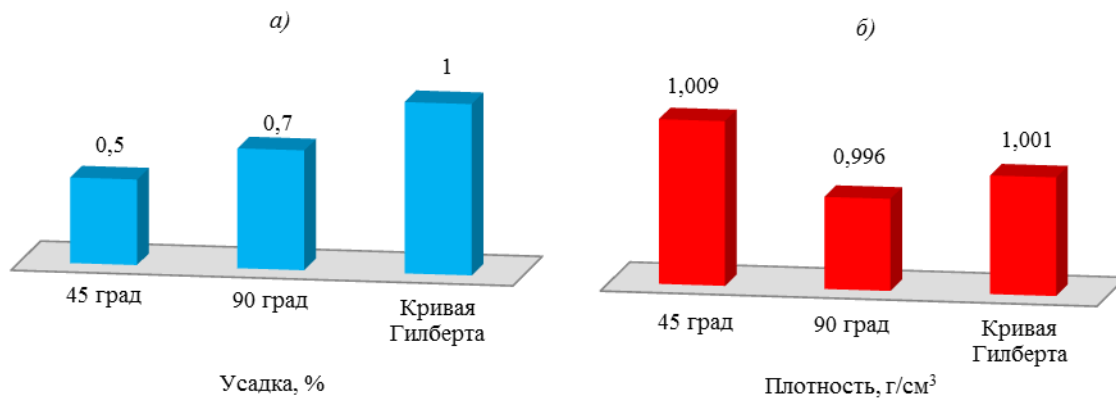


Рис. 7. Усадка (а) и плотность (б) объектов с различной ориентацией молекул в стренге

Различие в уровне показателей свойств образцов (объектов) с различной укладкой стренги из разработанной термопластичной композиции с пониженной пожарной опасностью на основе поликарбоната можно объяснить ориентацией молекул в стренге полимера:

- при укладке стренги при печати под углом ± 90 град относительно оси образца молекулы ориентированы перпендикулярно оси (квазиизотропная укладка) и на растяжение не работают, поэтому уровень свойств ниже, чем при укладке под углом ± 45 град;
- при укладке стренги при печати в виде кривой Гилберта расположение молекул в ней хаотично, а особенность укладки вызывает повышенное содержание пор; наличие этих двух факторов приводит к снижению физико-механических характеристик образца;
- укладка стренги при печати под углом ± 45 град относительно оси образца является оптимальной, так как срабатывают все возможные механизмы: и ориентация молекул, и направление нагрузки, и структура материала.

Таким образом, если температура печати оказывает незначительное влияние на свойства объекта (прочность, плотность, усадка и т. д.), то от ориентации молекул в стренге зависит не только уровень физико-механических свойств, но и качество, и точность 3D-печати.

Результаты исследований позволили установить закономерности влияния технологических параметров процесса 3D-печати методом послойного синтеза (FDM-технология) на механические свойства и размеростабильность напечатанных объектов. Эти знания применили и при разработке 3D-печати методом послойного синтеза модельной оснастки для изготовления тонкостенных фасонных отливок из алюминиевых и магниевых сплавов.

Технология SLS (selective laser sintering)

Технология SLS является наиболее перспективной технологией для производства готовых изделий (не прототипов). Серийно выпускаемые установки SLS позволяют работать с достаточно большими объектами (до 55×55×75 см), имеющими очень сложную геометрическую форму.

Данная технология имеет следующие преимущества перед остальными:

- возможность использования широкого ряда термопластичных материалов;
- отсутствие необходимости применения поддерживающих структур в процессе синтеза изделия;
- обеспечение высокой степени монолитности детали;
- снижение анизотропии свойств деталей.

К недостаткам технологии SLS можно отнести высокую стоимость расходных материалов, а также сложность и громоздкость оборудования.

Методом селективного лазерного сплавления проводят синтез изделий путем послойного наплавления полимерной порошковой композиции под действием лазера:

- равномерное распределение тонкого слоя порошка по поверхности основания камеры, в которой поддерживается инертная газовая атмосфера;
- плавление частиц порошка с образованием монолитного слоя под действием лазерного излучения;
- спуск основания камеры на величину, равную толщине слоя, после формирования слоя;
- медленное охлаждение блока после сплавления последнего слоя (рис. 8).

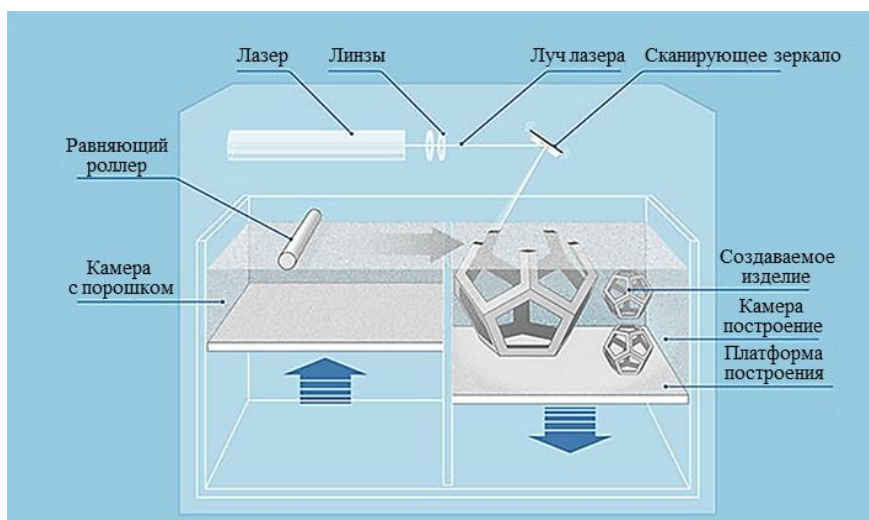


Рис. 8. Схема процесса SLS

Порошковые композиции для технологии SLS изготавливают тремя способами: в результате полимеризации [39], кристаллизации полимера из раствора [40], криогенного механического измельчения [41]. Однако возможность переработки этих материалов методом селективного лазерного спекания определяется их теплофизическими, оптическими, реологическими и геометрическими свойствами [42, 43].

Обеспечение максимального температурного диапазона между плавлением ($T_{пл}$) и кристаллизацией ($T_{кр}$) полимера позволяет получать максимальную адгезию между слоями при сплавлении порошковой композиции и повышает степень монолитности изделий. Оптические характеристики материала определяют его способность к переходу в расплав под действием углекислого лазера, использующегося при SLS-формовании. Низкие вязкость и поверхностное натяжение расплава способствуют повышению монолитности изделий, так как при формовании отсутствует давление, характерное для переработки прессованием, литьем или экструзией. Форма и размер частиц определяют поведение порошка в большом объеме: его способность к уплотнению и равномерному расплавлению. Форма частиц должна стремиться к сферической для обеспечения сыпучести порошка.

До настоящего времени отечественных термопластичных полимерных порошковых композиций для переработки методом SLS не существовало. Однако во ФГУП «ВИАМ» разработана термопластичная порошковая полимерная композиция марки ВТП-9 для использования в данной технологии. По результатам исследования технического уровня в области порошковых полимерных композиций, перерабатываемых в изделия методом селективного лазерного сплавления, в качестве основы для термопластичной порошковой полимерной композиции выбран полиамид ПА 12. Этот материал применяется для создания макетов, масштабных копий, функциональных моделей, т. е. моделей, способных выполнить свою функцию, в качестве деталей машин или устройств. Установлено, что полиамид ПА 12 предпочтительно растворять в присутствии неорганического оксида, выступающего в роли центров кристаллизации, вокруг которых формируются частицы порошка.

Исследования порошковой композиции ВТП-9 показали, что температура плавления, насыпная плотность и фракционный состав полученной термопластичной порошковой полимерной композиции соответствуют уровню зарубежного аналога – порошковой полимерной композиции PA2200 фирмы EOS, Германия (табл. 5).

Таблица 5

Свойства термопластичной порошковой полимерной композиции марки ВТП-9 в сравнении с импортным аналогом марки PA2200 фирмы EOS (Германия)

| Свойства | Значения свойств порошковой полимерной композиции марки | |
|---|---|--------|
| | ВТП-9 | PA2200 |
| Температура плавления ($T_{пл}$), °С | 184 | 184 |
| Температура кристаллизации ($T_{кр}$), °С | 162 | 153 |
| $T_{пл}-T_{кр}$, °С | 22 | 31 |
| Средний диаметр агрегатов частиц, мкм | 80,8 | 56 |
| Фракционный состав частиц порошка, мкм | 20–100 (94%) | 20–90 |
| Насыпная плотность*, г/см ³ | <u>0,40–0,43</u> 0,41 | 0,43 |
| Массовая доля влаги*, % | <u>1,1–1,3</u> 1,2 | – |
| ПТР*, г/10 мин, при температуре 235°С и нагрузке 21,6 Н | <u>4,2–4,4</u> 4,3 | – |

* В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние.

Разработанная технология обеспечивает температуру плавления термопластичной порошковой композиции на уровне 184°С и достаточный температурный интервал (не менее 20°С) между пиками плавления и кристаллизации, что способствует снижению усадки и сохранению стабильности размеров изделия, изготавливаемого методом селективного лазерного сплавления.

Методом сканирующей электронной микроскопии проведены исследования микроструктуры и фракционного состава термопластичной порошковой композиции марки ВТП-9 (рис. 9 и 10). Видно, что количество частиц в диапазоне от 20 до 100 мкм составило 94%, что удовлетворяет требованиям к материалам для данной технологии (количество частиц порошка размером от 20 до 100 мкм – не менее 90%).

Микроструктуры термопластичной порошковой полимерной композиции марки ВТП-9 и порошка марки PA2200 фирмы EOS показаны на рис. 10 и 11.

Видно, что частицы порошка PA2200 фирмы EOS имеют сходную форму частиц с частицами разработанной термопластичной порошковой полимерной композиции марки ВТП-9.

Для оценки возможности переработки методом селективного лазерного сплавления произведено опробование разрабатываемой термопластичной порошковой композиции на установке селективного лазерного сплавления порошков полиамидов и полистирола – Formiga P110 (рис. 12). Установлено, что разработанная порошковая полимерная композиция может перерабатываться методом SLS.

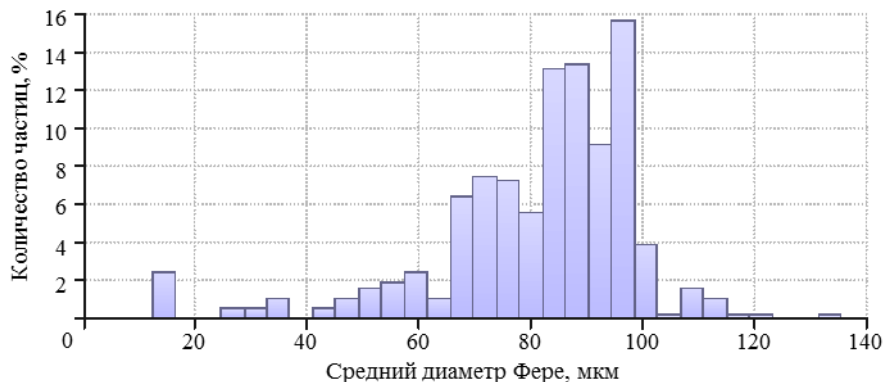


Рис. 9. Гистограмма распределения частиц композиции марки ВТП-9 по размерам (диаметр – от минимального до максимального значения): $D_{\min}=12,2$ мкм, $D_{\text{cp}}=80,8$ мкм, $D_{\max}=136$ мкм

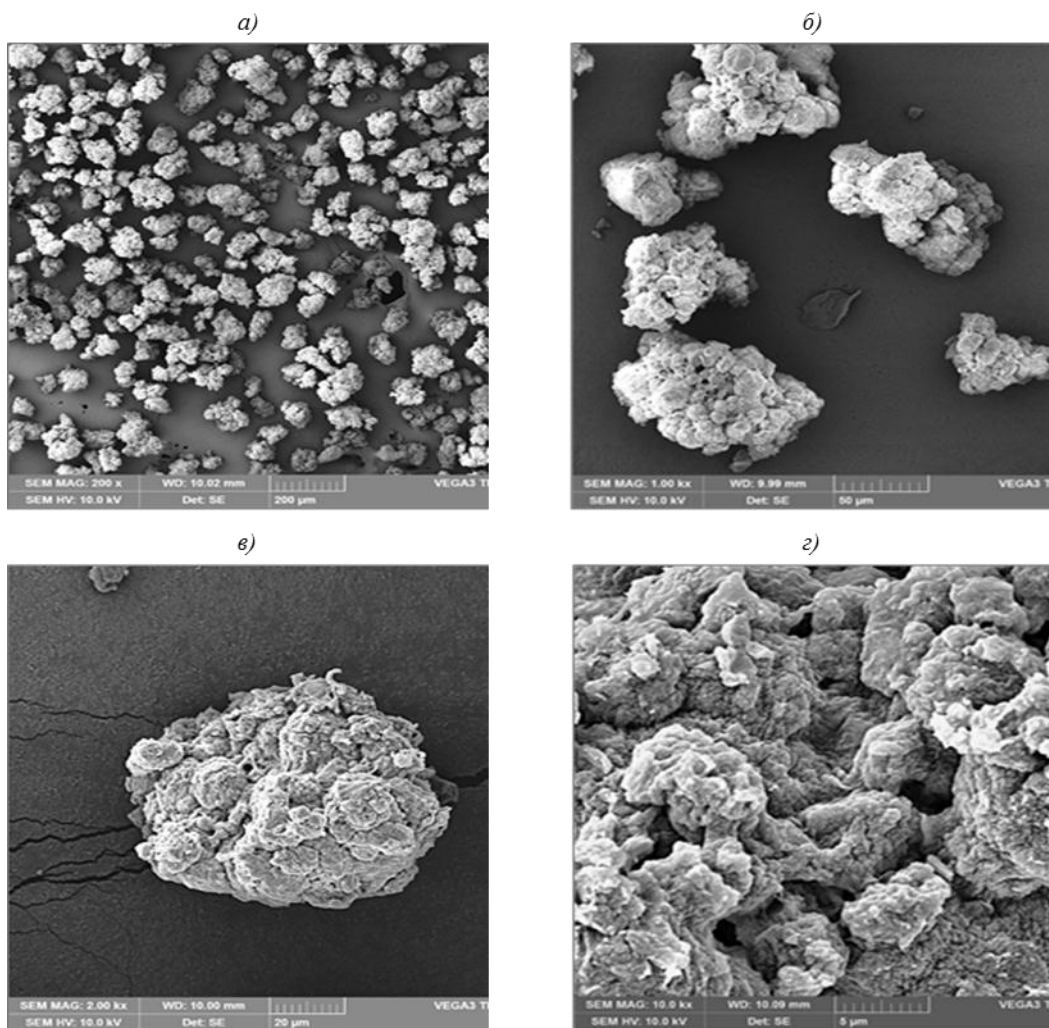


Рис. 10. Структура композиции марки ВТП-9:
 а – $\times 200$; б – $\times 1000$; в – $\times 2000$; з – $\times 10000$

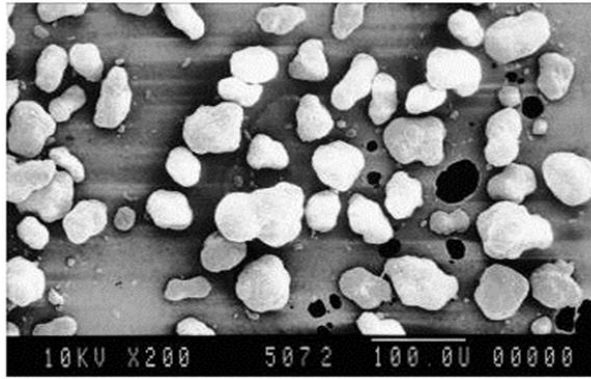


Рис. 11. Структура порошка марки PA2200 фирмы EOS, Германия (литературные данные)



Рис. 12. Схема переработки методом SLS термопластичной порошковой композиции на установке Formiga P110

Установлено, что метод SLS позволяет перерабатывать партии полиамидной порошковой композиции в изделия с отличающимися до двух раз геометрическими характеристиками [21].

Порошковая полимерная композиция ВТП-9 на основе полиамида марки ПА 12Л по своим характеристикам (насыпная плотность, фракционный состав, теплофизические показатели) находится на уровне зарубежных аналогов фирм EOS, Advance3D materials GmbH, Human Farsoon High-tech Co. Ltd и может быть рекомендована для переработки методом селективного лазерного сплавления в монолитные сложнопрофильные детали и элементы конструкций, в том числе содержащие неразъемные соединения.

Заключения

Таким образом, применение современных способов переработки термопластов – аддитивных технологий FDM и SLS – позволит вывести качество изготавливаемых полимерных изделий на новый уровень не только путем оптимизации технологических (высокая точность, скорость и воспроизводимость копий деталей и машин, создание объектов с топологической оптимизацией формы (бионический дизайн), изготовление мастер-моделей и форм в технологии литья) и экономических (снижение стоимости оснастки при изготовлении прототипов, мелкосерийных или индивидуальных изделий, возможность параллельной разработки новых изделий в нескольких направлениях и др.) факторов, но и благодаря использованию специально разработанных для данных технологий материалов с функциональными свойствами.

Благодарности

Авторы выражают благодарность директору по развитию ООО «Химпродукт», к.х.н. М.М. Платонову за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // Редкие земли. 2014. №3. С. 8–13.
2. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-информ. материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
3. Смирнов О.И., Скородумов С.В. Моделирование технологии послойного синтеза при разработке изделий сложной формы // Современные наукоемкие технологии. 2010. №4. С. 83–87.
4. Каблов Е.Н. Порошки избавляют от лишнего: интервью // Эксперт. 2014. №49. С. 46–51.
5. Петрова Г.Н., Сапего Ю.А., Ларионов С.А., Платонов М.М., Лаптев А.Б. Пожаробезопасные термопластичные материалы для 3D-технологии // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №9 (57). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-9-7-7.
6. Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Платонов М.М., Перфилова Д.Н. Термопластичные материалы нового поколения для авиации // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 420–436. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-420-436.
7. Lužanin O., Movrin D., Plančak M. Experimental investigation of extrusion speed and temperature effects on arithmetic mean surface roughness in FDM built spectmens // Journal for Technology of Plasticity. 2013. Vol. 38. P. 179–191.
8. Barnatt C. 3D Printing: The Next Industrial Revolution. USA: CreateSpace Independent Publishing Platform, 2013. P. 8–20.
9. Turner B., Strong R., Gold S. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling // Rapid Prototyping Journal. 2014. No. 20/3. P. 192–204. DOI: 10.1108/RPJ-01-2013-0012.
10. Dudek P. FDM 3D printing technology in manufacturing composite elements // Archives of Metallurgy and Materials. 2013. Vol. 58. Iss. 4. DOI: 10.2478/amm-2013-0186.
11. Croccolo D., De Agostinis M., Olmi G. Experimental characterization and analytical modeling of the mechanical behavior of fused deposition processed parts made of ABS-M30 // Computational Materials Science. 2013. Vol. 79. P. 506–518. DOI: 10.1016/j.commatsci.2013.06.041.
12. Платонов М.М., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Барботько С.Л. Оптимизация состава полимерной композиции с пониженной пожарной опасностью на основе поликарбоната для технологии 3D-печати расплавленной полимерной нитью // Известия вузов. Сер.: Химия и химическая технология. 2017. Т. 60. №1. С. 87–94.
13. Платонов М.М., Ларионов С.А. Исследование фазовых переходов и структуры полимерных порошковых композиций на основе полидодекалактама, полученных методом кристаллизации из растворов в полярных апротонных растворителях // Авиационные материалы и технологии. 2016. №S1 (43). С. 65–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-65-73.
14. Микуленок И.О. Определение реологических свойств термопластичных композиционных материалов // Пластические массы. 2011. №7. С. 26–30.
15. Huang S.H., Liu P., Mokasdar A., Hou L. Additive manufacturing and its societal impact: a literature review // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2013. Vol. 67. P. 1191–1203. DOI: 10.1007/s00170-012-4558-5.
16. Bikas H., Stavropoulos P., Chryssolouris G. Additive manufacturing methods and modeling approaches: a critical review // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2016. Vol. 83. P. 389–405. DOI: 10.1007/s00170-015-7576-2.
17. Novakova-Marcincinova L., Kuric I. Basic and Advanced Materials for Fused Deposition Modeling Rapid Prototyping Technology // Manufacturing and Industrial Engineering. 2012. Vol. 11 (1). P. 24–27.
18. Hill N., Naghi M. Deposition direction-dependent failure criteria for fused deposition modeling polycarbonate // Rapid Prototyping Journal. 2014. Vol. 20/3. P. 221–227. DOI: 10.1108/RPJ-04-2013-0039.
19. Goodridge R.D., Tuck C.J., Hague R.J.M. Laser sintering of polyamides and other polymers // Progress in Materials Science. 2012. Vol. 57. P. 229–267. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2011.04.001.
20. Kruth J.-P., Levy G., Klocke F., Childs T.H.C. Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing // Annals of the CIRP. 2007. Vol. 56/2. P. 730–759. DOI: 10.1016/j.cirp.2007.10.004.
21. Сорокин А.Е., Платонов М.М., Ларионов С.А. Селективное лазерное сплавление полимерных композиций на основе полиамида 12 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.

2017. №9 (57). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-9-5-5.
22. Rauta S., Jattib V.S., Khedkarc N.K., Singhd T.P. Investigation of the effect of built orientation on mechanical properties and total cost of FDM parts // *Procedia Materials Science*. 2014. Vol. 6. P. 1625–1630.
 23. Novakova-Marcincinova L., Novak-Marcincin J. Verification of mechanical properties of abs materials used in FDM rapid prototyping technology // *Proceedings in Manufacturing Systems*. 2013. Vol. 8. Iss. 2. P. 87–92.
 24. Петрова Г.Н., Старостина И.В., Румянцева Т.В., Сапего Ю.А. Эффективность повышения качества изделий из поликарбоната термообработкой // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №9 (57). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-9-6-6.
 25. Сидорина А.И., Гуняева А.Г. Рынок углеродных волокон и композитов на их основе (обзор) // *Химические волокна*. 2016. №4. С. 48–53.
 26. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Старостина И.В. Литые термопласты для изделий авиационной техники // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2016. №6. С. 10–15.
 27. Краев И.Д., Шульдешов Е.М., Платонов М.М., Юрков Г.Ю. Обзор композиционных материалов, сочетающих звукозащитные и радиозащитные свойства // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №4 (45). С. 60–67. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-60-67.
 28. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Перфилова Д.Н. Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице // *Известия вузов. Сер.: Химия и химическая технология*. 2016. Т. 59. №10. С. 61–71.
 29. Сытый Ю.В., Сагомонова В.А., Юрков Г.Ю., Целикин В.В. Новые конструкционные функциональные ПКМ на основе термопластов и технологии их формования // *Авиационная промышленность*, 2013. №2. С. 12.
 30. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. С. 29–30.
 31. Петрова Г.Н., Старостина И.В., Румянцева Т.В. Исследование возможности маркировки деталей из поликарбоната // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №10 (46). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-11-11.
 32. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 7–17.
 33. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // *Крылья Родины*. 2016. №5. С. 8–18.
 34. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // *Защита и безопасность*. 2014. №4. С. 28–29.
 35. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2005. 240 с.
 36. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия, 2011. С. 32–33.
 37. Лазарева Т.К., Ермакин С.Н., Костягина В.А. Проблемы создания композиционных материалов на основе конструкционных термопластов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2010. Т. 24. №4. С. 58–63.
 38. Nefedov N.I., Kondrashov E.K., Ponomarenko S.A., Gorbenko O.M., Buznik V.M., Petrova A.P. Peculiarities of the structure of fluoroparaffins and coatings on their basis // *Polymer Science. Series D*. 2017. Vol. 10. No. 3. P. 269–273.
 39. Process for the manufacture of polyamide 12 powder with a high melting point: pat. CA 2498712 C; publ. 15.06.10.
 40. Use of a polyamide 12 for selective laser sintering: pat. EP 0911142 B1; publ. 03.08.05.
 41. Method of selective laser sintering with improved materials: pat. US 7794647 B1; publ. 14.08.06.
 42. Seltzera R., De la Escalera F.M., Segurado J. Effect of water conditioning on the fracture behavior of PA12 composites processed by selective laser sintering // *Materials Science and Engineering: A*. 2011. Vol. 528. P. 6927–6933. DOI: 10.1016/j.msea.2011.05.045.
 43. Manfred S., Antonio A., Konrad W. Polymer Powders for Selective Laser Sintering (SLS) // 30th International Conference of the Polymer Processing Society. Cleveland, Ohio, 2014. P. 7–12.