

УДК 678.073

А.Е. Сорокин¹, М.М. Платонов², С.А. Ларионов¹**СЕЛЕКТИВНОЕ ЛАЗЕРНОЕ СПЛАВЛЕНИЕ
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА 12**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-9-5-5

Проведены исследования процесса кристаллизации из раствора и переработки методом селективного лазерного сплавления композиций на основе полиамида 12. Показано, что проведение процесса кристаллизации в условиях, приближенных к равновесным, в присутствии наноразмерного диоксида кремния позволяет получать порошковые композиции с оптимальным комплексом свойств. Установлено, что порошковые композиции с узким распределением частиц по размерам (от 20 до 100 мкм) и насыпной плотностью не менее 0,4 г/см³ могут быть переработаны методом селективного лазерного сплавления в однородные образцы с высокой степенью монолитности.

Ключевые слова: порошковая композиция, полиамид 12, селективное лазерное сплавление, 3D-печать, плотность, фракционный состав, плавление, кристаллизация.

Studies of crystallization from solution and processing by selective laser alloying of polyamide 12 based compositions have been carried out. It has been shown that process of crystallization under conditions close to equilibrium in the presence of nanoscale silicon dioxide makes it possible to obtain powder compositions with an optimal complex of properties. It has been found that Powder compositions with a narrow particle size distribution (from 20 to 100 μm) and a bulk density of not less than 0,4 g/cm³ can be processed by selective laser sintering into homogeneous samples with a high degree of monolithicity.

Keywords: powder composition, polyamide 12, selective laser sintering, 3D printing, density, fractional composition, melting, crystallization.

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

²Общество с ограниченной ответственностью «Химпродукт» [Limited Liability Company «Himprodukt»]; e-mail: plmm@bk.ru

Введение

Разработка новых материалов и способов их переработки в изделия – актуальная задача для всех областей науки и техники. Среди наиболее перспективных методов изготовления изделий в настоящее время – 3D-печать. Аддитивные технологии имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными способами изготовления деталей и конструкций. Основные преимущества заключаются в снижении практически до нуля отходов производства и возможности изготовления деталей сложной геометрической формы за единый технологический цикл [1–6].

В настоящее время существуют три основных технологии переработки полимерных материалов путем 3D-печати в изделия: 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 [7–13]. Наиболее перспективной технологией для производства деталей высокого качества является SLS-технология, имеющая ряд преимуществ 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 этой технологии можно отнести высокую стоимость расходных материалов, а также сложность и громоздкость оборудования.

Методом SLS проводят синтез изделия путем послойного наплавления полимерной порошковой композиции под действием углекислого лазера. Такие порошковые композиции изготавливают тремя способами: в результате полимеризации [14], кристаллизации полимера из раствора [15], криогенного механического измельчения [16]. Однако возможность переработки этих материалов методом SLS определяется их теплофизическими, оптическими, реологическими и геометрическими свойствами [17, 18].

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, используемого 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.

Создание порошковых полимерных композиций, отвечающих жестким требованиям, является актуальной задачей и позволяет гарантировать получение качественных изделий в результате их переработки методом SLS. Технология SLS порошков полимеров дает конструктору широкие возможности для изготовления конструкций сложной геометрической формы. Метод SLS позволяет изготавливать на одном и том же оборудовании как серийные детали, так и экспериментальные образцы с коэффициентом использования материала, близким к единице.

Работа выполнена в рамках реализации стратегического направления 13. «Полимерные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Порошковые композиции изготавливали из гранулированного полиамида ПА-12 или ПА-12Л производства ООО «АНИД», Россия. Для растворения гранулята с последующей кристаллизацией и осаждением порошка ПА-12 использовали полярные апротонные растворители отечественного производства. В качестве агентов кристаллообразования (для регулирования структуры) использовали наноразмерный диоксид кремния (Аэросил). Полимерную порошковую композицию на основе ПА-12 изготавливали путем растворения гранулята при нагревании в апротонном растворителе в присутствии агентов кристаллообразования с последующими кристаллизацией и осаждением материала при охлаждении.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на приборе DSC-1 фирмы Mettler Toledo. Для испытания подготавливали навеску образца массой

~20 мг, взвешенную на аналитических весах с точностью $\pm 0,01$ мг. Испытание проводили в диапазоне температур от 40 до 220°C со скоростью нагрева 10°C/мин. В процессе испытания регистрировали разность тепловых потоков между эталоном и образцом. По результатам испытания построили зависимость величины разности тепловых потоков от температуры и определяли значения температур плавления и кристаллизации полимеров.

Структуру порошка, его фракционный состав и морфологию частиц исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega 3 XMU производства фирмы Tescan Orsay Holding. Обработку полученных фотографий проводили с помощью программного обеспечения ImageScope Color. Определение фракционного состава и морфологии частиц проводили путем измерения диаметра Фере среднего размера частиц порошка на изображениях, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Диаметр Фере – среднее значение длин проекций диаметра частицы на 64 оси – рассчитывали с помощью программного обеспечения типа ImageScope Color.

Индекс расплава порошковой полиамидной композиции определяли по ГОСТ 11645 при температуре 210°C, нагрузке 2,16 кгс (21,6 Н) и времени выдержки 10 мин. Перед проведением эксперимента порошковую композицию предварительно подвергали сушке в течение 4 ч при температуре 90°C.

Переработку термопластичной полиамидной порошковой композиции проводили на компьютерезированной автоматизированной установке Formiga P110 для селективного лазерного сплавления порошковых полимерных материалов. В качестве источника тепловой энергии в ней 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. Плотность полимерных образцов, полученных методом SLS, определяли методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 15139.

Результаты и обсуждение

Получение полимерных порошковых композиций

Кристаллизация и осаждение полимера из раствора может сопровождаться образованием пленок или порошковых структур. Формирование той или иной структуры при осаждении полимера во многом определяется его сродством к растворителю, температурой раствора, скоростью перемешивания и рядом других технологических факторов процесса. При исследовании процесса кристаллизации и осаждения полиамида марки ПА-12Л из раствора в апротонном растворителе установлено, что структура и свойства порошка зависят от скорости охлаждения растворной системы. С увеличением скорости охлаждения образующиеся частицы порошка характеризуются широким диапазоном размеров частиц неправильной формы – от 40 до 280 мкм (с преобладанием частиц размером >100 мкм), а также повышением вязкости расплава полимера (табл. 1). Неправильная форма и крупный размер частиц, а также низкая насыпная плотность полимерной композиции свидетельствуют о наличии пористости и развитой поверхности полученных агрегатов. Это подтверждается микрофотографиями частиц композиции (рис. 1, а). В то же время эта полимерная порошковая композиция характеризуется увеличенным температурным диапазоном между температурами плавления ($T_{пл}$) и кристаллизации ($T_{кр}$).

Таблица 1

**Свойства полимерных порошковых композиций в зависимости
от условий изготовления**

Свойства	Значения свойств для композиции на основе полиамида ПА-12Л при охлаждении раствора	
	медленном	быстром
Температура плавления $T_{пл}$, °С	190	191
Температура кристаллизации $T_{кр}$, °С	169	166
$T_{пл}-T_{кр}$, °С	21	25
Средний диаметр частиц, мкм	98,4	102,5
Коэффициент округлости частиц	1,12	1,18
Насыпная плотность, кг/м ³	0,33	0,16
Показатель текучести расплава, г/10 мин	33,2	23,2

При снижении скорости охлаждения полимерного раствора кристаллизация и осаждение частиц полиамида ПА-12Л осуществляется в условиях, приближенных к равновесным. В результате сформированный порошок имеет более узкий диапазон распределения частиц по размерам: основная фракция находится в диапазоне от 20 до 270 мкм (с преобладанием частиц размером – до 100 мкм) с коэффициентом округлости 1,12 (табл. 1). Микрофотография частиц композиции приведена на рис. 1, б. Полимерная композиция также характеризуется более высоким значением показателя текучести расплава 33,2 г/10 мин.

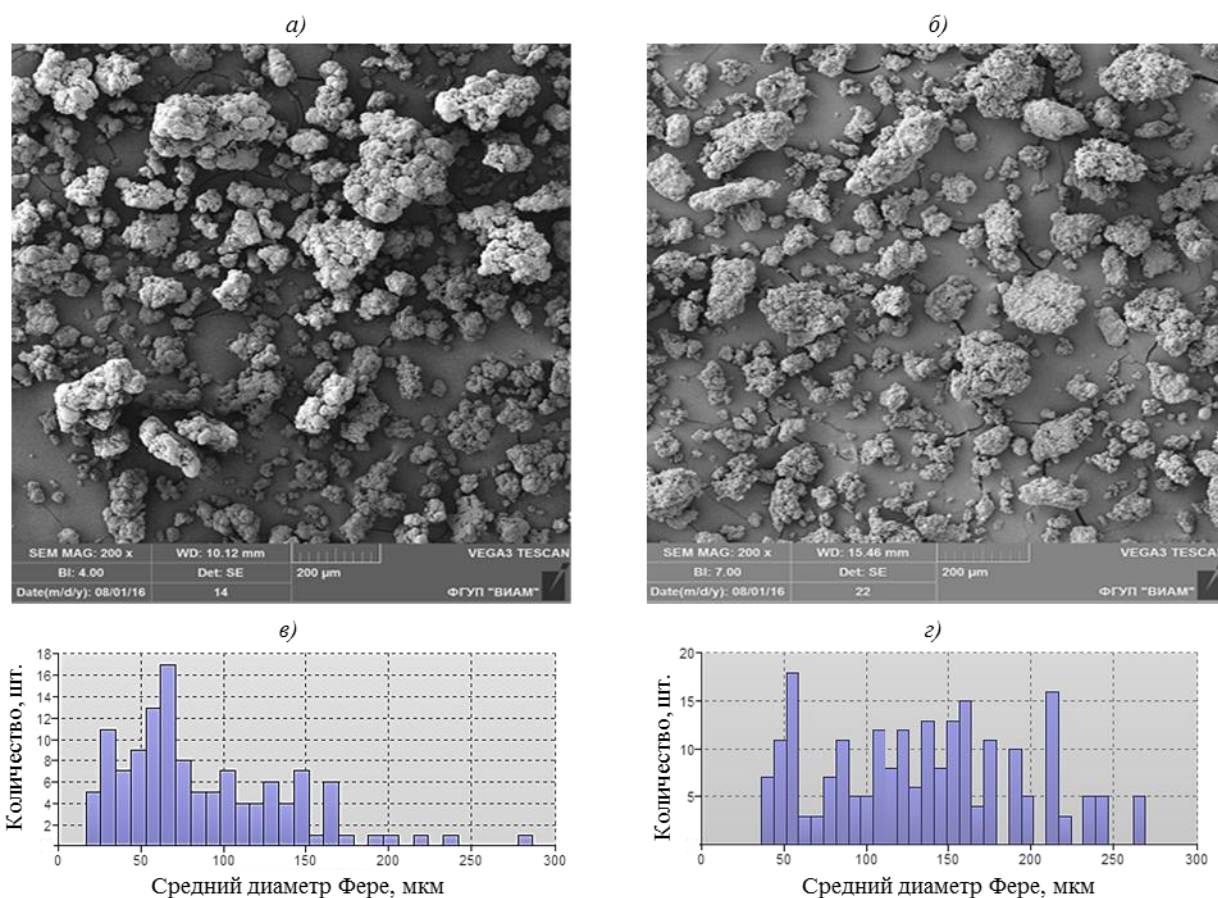


Рис. 1. СЭМ-фотографии структур (а, б) и распределение частиц (в, г) полимерной порошковой композиции марки ПА-12Л по размерам при медленном (а) и быстром охлаждении (б)

При сравнении зависимостей теплового потока полиамидной порошковой композиции марки ПА-12Л (рис. 2) видно, что плавление композиции, полученной при медленном охлаждении раствора, характеризуется наличием двух пиков плавления (190 и 197°C), в отличие от быстро охлажденной композиции, которая имеет один пик температуры плавления (191°C). При кристаллизации у композиции, полученной в процессе быстрого охлаждения, наблюдается смещение пика в область более низких температур (166°C), в отличие от композиции, полученной в равновесных условиях.

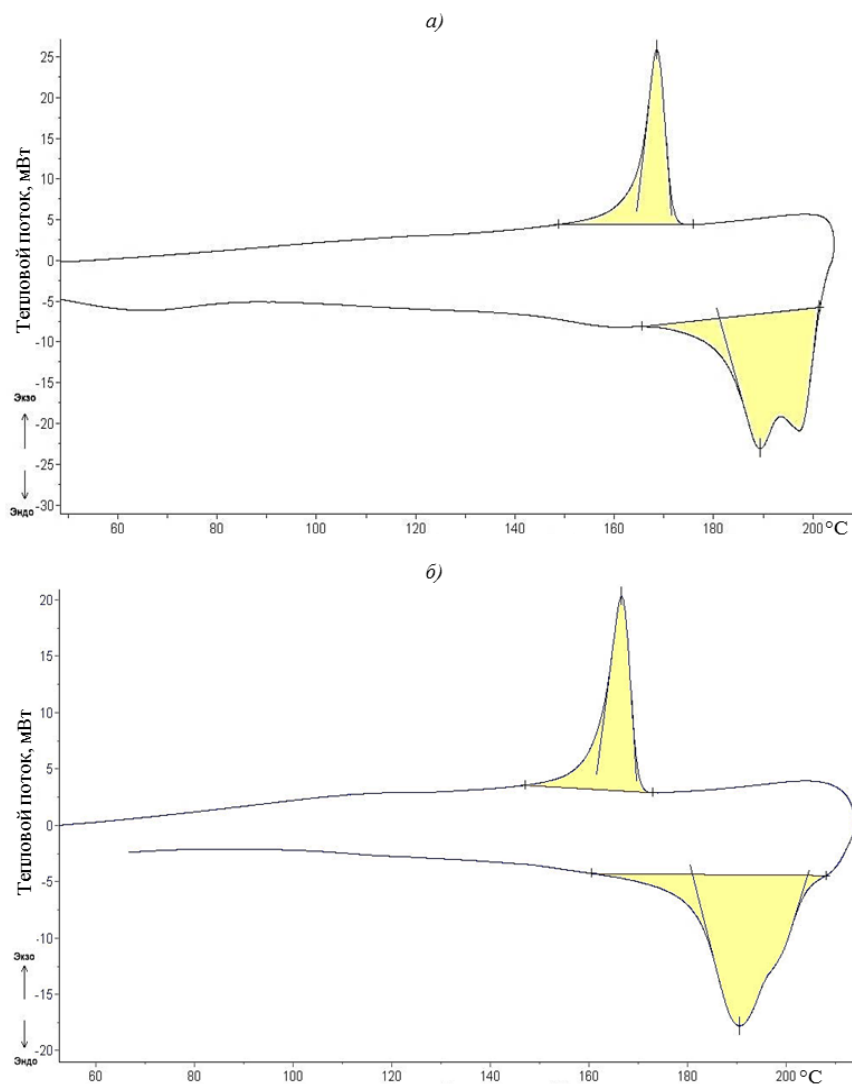


Рис. 2. Зависимости изменения теплового потока порошковой композиции полиамида ПА-12Л от температуры испытания при медленном (а) и быстром охлаждении (б)

Поскольку растворимость полимеров определяется, в том числе, величиной их молекулярной массы, то при осаждении из раствора происходит их фракционирование по молекулярной массе [19]. В результате при охлаждении раствора полиамида в условиях, приближенных к равновесным, вероятно, происходит его разделение на две основные фракции – с низкой и высокой молекулярными массами, что и объясняет образование двух пиков плавления. При быстром охлаждении формирование порошка происходит в неравновесных условиях, что приводит к отсутствию разделения полимера на фракции и в результате на кривых наблюдается один пик плавления. Этим же эффектом объясняется смещение пика кристаллизации у композиции, полученной при быстром охлаждении раствора, в область более низких температур.

Таким образом, управление параметрами технологического режима формирования полимерной порошковой композиции позволяет регулировать ее фракционный состав, теплофизические, реологические и другие характеристики.

Регулирование процесса формирования и осаждения полимерных частиц осуществляют не только за счет изменения технологических параметров, но и путем введения структурирующих добавок – центров кристаллообразования. В данной работе использован ряд мелкодисперсных материалов, таких как оксиды кремния, титана, алюминия, церия и другие. По результатам исследований показано, что наиболее оптимального сочетания свойств порошка можно достичь путем введения в его структуру наноразмерного диоксида кремния марки Аэросил (табл. 2).

Таблица 2

Свойства полимерных порошковых композиций в зависимости от содержания добавок

Свойства	Значения свойств для композиции на основе полиамида 12	
	99,9% ПА-12Л+0,1% Аэросил	99,0% ПА-12Л+1,0% Аэросил
Температура плавления $T_{пл}$, °С	184	198
Температура кристаллизации $T_{кр}$, °С	160	176
$T_{пл}-T_{кр}$, °С	24	22
Средний диаметр частиц, мкм	65,3	71,4
Коэффициент округлости частиц	1,12	1,11
Насыпная плотность, кг/м ³	0,41	0,29
Показатель текучести расплава, г/10 мин	27,7	27,9

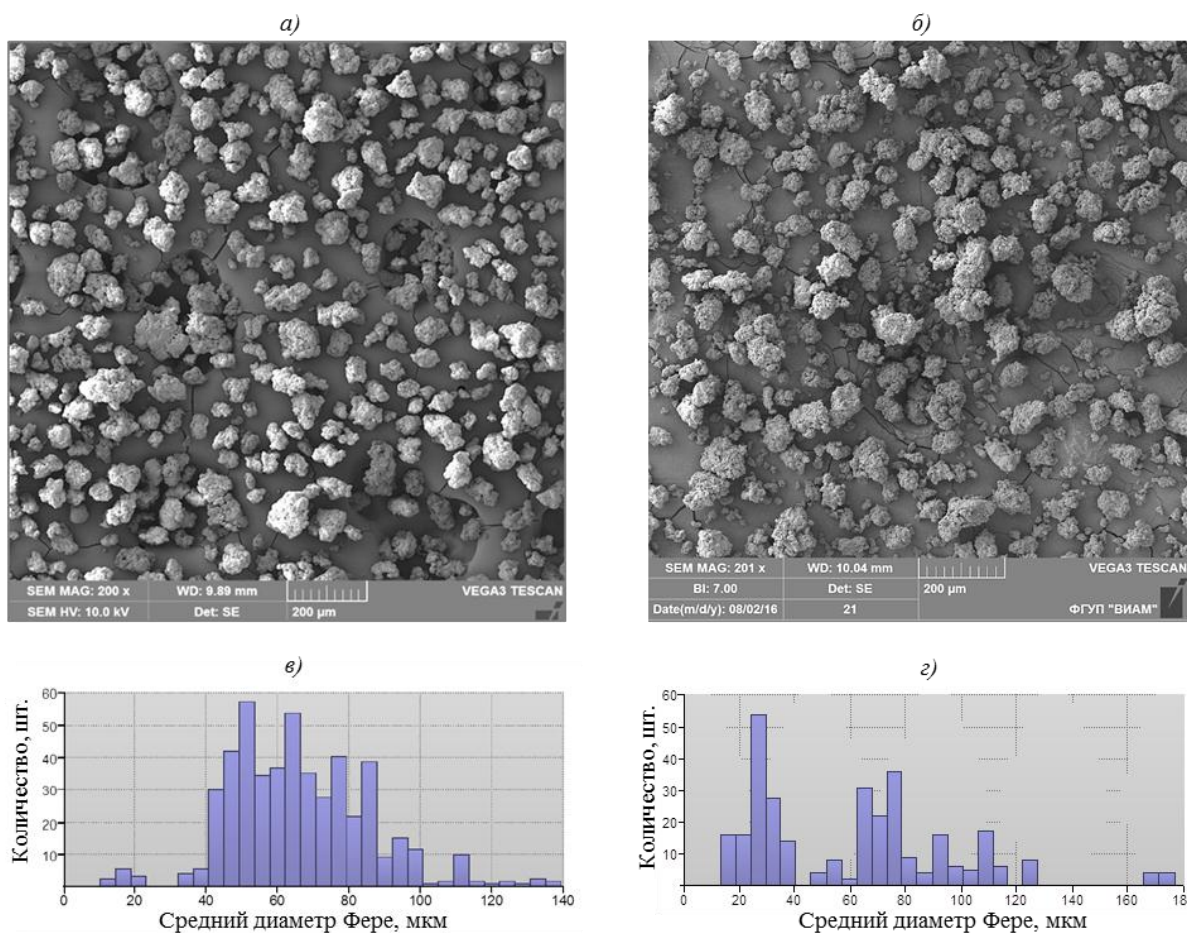


Рис. 3. СЭМ-фотографии структур (а, б) и распределение частиц (в, г) по размерам в полимерных порошковых композициях состава 99,9% ПА-12Л+0,1% Аэросила (а) и 99,0% ПА-12Л+1,0% Аэросила (б)

С целью получения наиболее оптимальных свойств полимерной порошковой композиции исследовали влияние концентрации центров кристаллообразования (диоксида кремния) на процесс формирования частиц. Изготовили две полиамидные порошковые композиции с содержанием 0,1 и 1,0% (по массе) диоксида кремния. Показано, что композиция с содержанием 0,1% (по массе) диоксида кремния характеризуется более узким распределением частиц по размерам (рис. 3, а) и широким температурным диапазоном между плавлением и кристаллизацией (табл. 2), в отличие от композиции, содержащей 1% (по массе) агента кристаллообразования (рис. 3, б; табл. 2). Таким образом, оптимальные свойства порошковой композиции на основе полиамида достигаются путем проведения процесса формирования и осаждения частиц в условиях, близких к равновесным, в присутствии 0,1% (по массе) агентов кристаллообразования на основе наноразмерного диоксида кремния.

Сравнение основных характеристик порошковой полимерной композиции на основе полиамида марки ПА-12Л показало, что по насыпной плотности, теплофизическим и геометрическим характеристикам материал находится на уровне зарубежных аналогов. Сравнительные характеристики этих материалов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Сравнительный анализ свойств порошковой композиции на основе полиамида ПА12-Л с аналогами

Свойства	Значения свойств для полимерных композиций марок			
	ПА-12Л (Россия)	PA 2200 (EOS, Германия) [20]	PA12 AdSint (Advance3D materials GmbH, Германия) [21]	FS3200PA (Human Farsoon High-tech Co. Ltd, Китай) [22]
Температура плавления $T_{пл}$, °С	184	184	182	183
Температура кристаллизации $T_{кр}$, °С	160	153	152	154
$T_{пл} - T_{кр}$, °С	24	31	30	29
Средний диаметр частиц, мкм	65,3	56	38	45
Насыпная плотность, кг/м ³	0,41	0,43	0,50	0,45

Порошковая полимерная композиция на основе полиамида марки ПА-12Л может быть рекомендована для переработки методом SLS в монолитные сложнопрофильные детали и элементы конструкций, в том числе содержащие неразъемные соединения.

Переработка полимерных порошковых композиций методом SLS

Для оценки влияния гранулометрического состава и теплофизических показателей на возможность переработки полимерной порошковой композиции в изделия методом SLS изготовлены две партии материала. Свойства партий полиамида приведены в табл. 4. На основе изготовленных партий методом SLS синтезированы полимерные образцы (рис. 4).

Таблица 4

Свойства партий полимерной порошковой композиции на основе полиамида марки ПА-12Л

Свойства	Значения свойств для композиции на основе полиамида 12 партии	
	1	2
Температура плавления $T_{пл}$, °С	183	184
Температура кристаллизации $T_{кр}$, °С	160	161
$T_{пл} - T_{кр}$, °С	23	23
Средний диаметр частиц, мкм	53,4	143,8
Фракционный состав частиц порошка, мкм	(9,3–163,1)*	11,3–236,4
Насыпная плотность, кг/м ³	0,41	0,38

* Содержание частиц фракцией от 20 до 100 мкм составляет 90%.

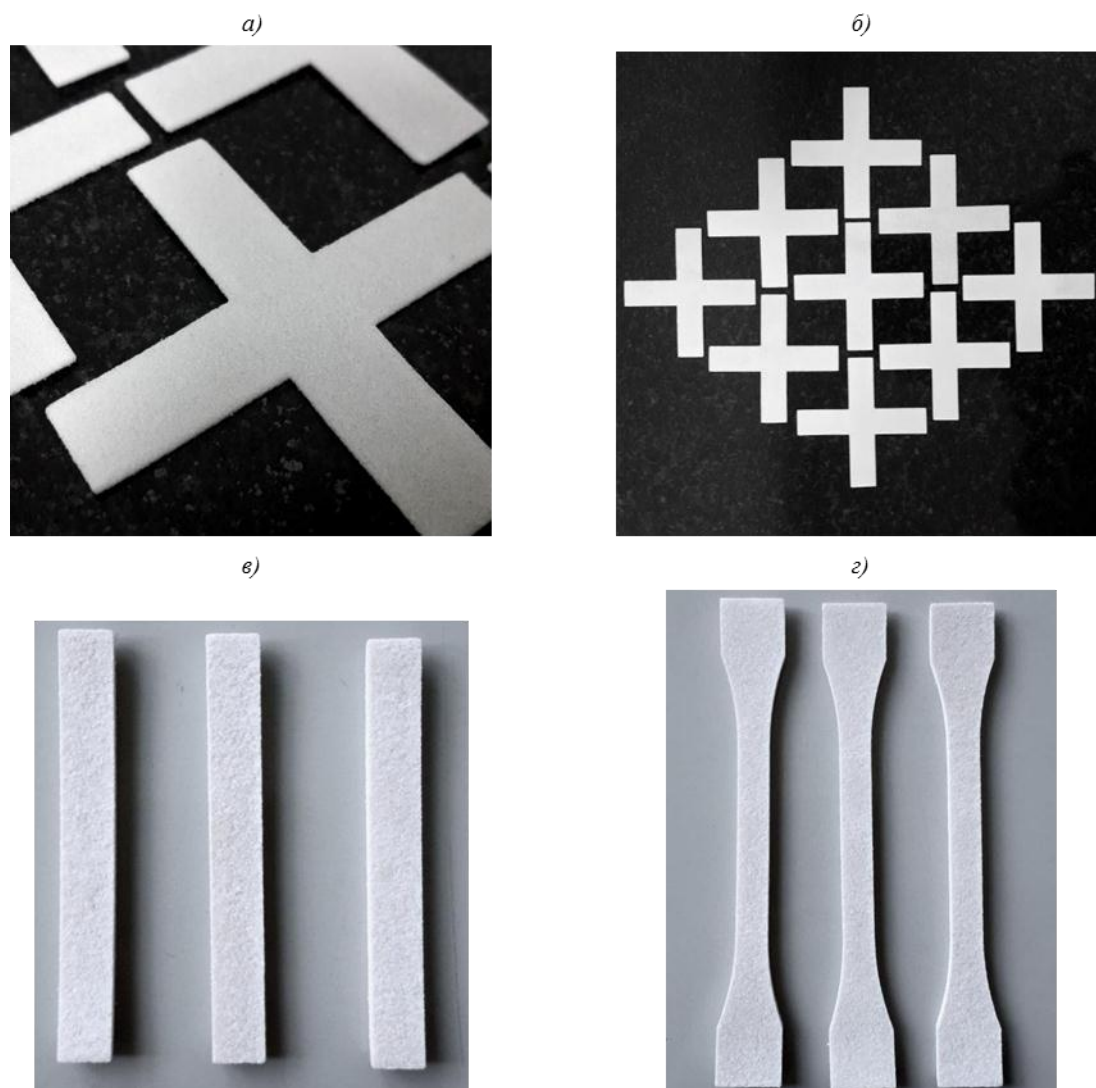


Рис. 4. Образцы на основе партий 1 (а, б) и 2 (в, г) полиамидной порошковой композиции:
 а, б – тестовые образцы размером 50×50×1 мм; в – бруски – по ГОСТ 4648 (80×10×4 мм);
 г – лопатки тип 2 – по ГОСТ 11262

Таким образом, установлено, что метод SLS позволяет перерабатывать партии полиамидной порошковой композиции в изделия с отличающимися до двух раз геометрическими характеристиками.

При сравнении образцов, полученных методом SLS из двух партий порошкового полиамида, видно (рис. 4), что партия порошка с преобладанием фракции до 100 мкм (90%) перерабатывается в однородные монолитные образцы, в отличие от образцов на основе партии с широким фракционным составом (11,3–236,4 мкм), характеризующихся неоднородной рыхлой структурой. Это подтверждается результатами измерения плотности образцов:

Партия	Плотность, г/см ³
1	1,0
2	0,94

Воздействие лазера на порошковую композицию приводит к ее разогреву и переходу в расплав. Однако недостаточное или избыточное воздействие лазерного излучения приводит к ухудшению ее реологических показателей. В результате материал утрачивает свою технологичность. Широкий разброс размеров частиц порошка и низкая насыпная плотность композиции, вероятно, приводят к неравномерному прогреву материала и образованию неоднородного по вязкости расплава. Синтез образцов из такого расплава, как показано ранее, приводит к образованию пористых немонолитных структур.

Заключения

В результате исследований установлено, что оптимальные свойства порошковой композиции на основе полиамида достигаются путем проведения процесса формирования и осаждения частиц в условиях, близких к равновесным, в присутствии 0,1% агента кристаллообразования на основе наноразмерного диоксида кремния.

Порошковая полимерная композиция 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 SLS в монолитные сложнопрофильные детали и элементы конструкций, в том числе содержащие неразъемные соединения.

Показано, что для получения монолитных однородных образцов методом SLS требуется использование порошковой композиции, характеризующейся узким распределением частиц по размерам, основная фракция которых должна находиться в пределах от 20 до 100 мкм, и насыпной плотностью не менее 0,4 г/см³.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. *Материалы и химические технологии для авиационной техники* // *Вестник Российской академии наук*. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
3. Каблов Е.Н. *Авиакосмическое материаловедение* // *Все материалы*. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
4. Каблов Е.Н. *Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-информац. матер.* 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
5. Петрова Г.Н., Румянцева Т.В., Бейдер Э.Я. Влияние модифицирующих добавок на пожаробезопасные свойства и технологичность поликарбоната // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №6. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.07.2016).
6. Барботько С.Л. *Пожаробезопасность авиационных материалов* // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 431–439.
7. 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.
8. Huang S.H., Liu P., Mokasdar A., Hou L. Additive manufacturing and its societal impact: a literature review // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2013. Vol. 67. P. 1191–1203. DOI: 10.1007/s00170-012-4558-5.
9. Bikas H., Stavropoulos P., Chryssolouris G. Additive manufacturing methods and modeling approaches: a critical review // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2016. Vol. 83. P. 389–405. DOI: 10.1007/s00170-015-7576-2.

10. Novakova-Marcincinova L., Kuric I. Basic and Advanced Materials for Fused Deposition Modeling Rapid Prototyping Technology // *Manuf. and Ind. Eng.* 2012. Vol. 11 (1). P. 24–27.
11. Hill N., Haghi 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.
12. 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.
13. 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
14. Process for the manufacture of polyamide 12 powder with a high melting point: pat. CA 2498712 C; publ. 15.06.10.
15. Use of a polyamide 12 for selective laser sintering: pat. EP 0911142 B1; publ. 03.08.05.
16. Method of selective laser sintering with improved materials: pat. US 7794647 B1; publ. 14.08.06.
17. Seltzer 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.
18. Schmid M., Amado A., Wegener K. Polymer Powders for Selective Laser Sintering (SLS) // 30th International Conference of the Polymer Processing Society. Cleveland, Ohio, 2014. P. 7–12.
19. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Научный мир. 2007. 573 с.
20. Характеристики порошковой композиции PA 2200 // e-Manufacturing solutions: каталог материалов компании EOS. URL: <http://eos.materialdatacenter.com/eo/> (дата обращения: 26.07.2017).
21. Характеристики порошковой композиции PA-12 AdSint // Material for additive manufacturing: каталог материалов компании ADVANC3D Materials® GmbH. URL: <http://www.advanc3dmaterials.com/assets/presentation-sls.pdf> (дата обращения: 26.07.2017).
22. Характеристики порошковой композиции FS3200PA // Farsoon technologies: каталог материалов компании Human Farsoon High-tech Co. Ltd. URL: http://www.farsoon.us/wp-content/uploads/2015/04/3200PA_Specs.pdf (дата обращения: 26.07.2017).