

УДК 678.8

Б.С. Кири¹, С.Л. Лонский¹, Г.Н. Петрова¹, А.Е. Сорокин¹

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-21-29

Статья посвящена разработке материалов для 3D-печати методами селективного лазерного спекания (SLS) и послойного наплавления (FDM) на основе полиэфирэфиркетон^{ов} зарубежного производства.

Технологии 3D-печати позволяют изготавливать авиационные детали и конструкции сложной геометрической формы за единый технологический цикл с минимальными трудозатратами при минимальном количестве отходов.

Приведены результаты исследования свойств композиций для переработки SLS- и FDM-методами на основе полиэфирэфиркетон^{ов} производства фирмы Zypeek (Китай) марок 550PF и 330UPF, а также производства компании Victrex (Англия) марок 90G, 150G и 380G. Сформулированы основные требования к таким композициям и принципы их подготовки к переработке.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, аддитивные технологии, селективное лазерное спекание, 3D-печать, послойное наплавление, послойный синтез.

B.S. Kirin¹, S.L. Lonskii¹, G.N. Petrova¹, A.E. Sorokin¹

MATERIALS FOR THE 3D-PRINTING ON THE BASIS OF POLYETHERETHERKETONES

Development of foreign production polyetheretherketon materials for the 3D printing by the selection laser baking (SLS) and fiber fusing (FDM) methods of on the basis of polyetheretherketones of foreign production.

3D-technologies allow to make aviation details and designs of the composite geometry for a uniform production cycle with minimum labor costs and quantity of a wastage.

Results of compositions properties research for processing by SLS- and FDM-methods on the basis of polyetheretherketon of Zypeek (China) brands 550PF and 330UPF and also production of the Victrex company (England) brands 90G, 150G and 380G has been shown in article. The main requirements to such compositions and the principles of their preparation for processing has been formulated.

Keywords: polyetheretherketone, additive technologies, selection laser sintering, 3D-printing, layer-by-layer fusing, rused deposition molding.

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

На современном уровне развития авиационной промышленности особое значение приобретают перспективные инновационные технологии, потенциал которых позволяет одновременно повышать эксплуатационные свойства материалов и увеличивать их технологичность [1–4]. Важными аспектами производства также становятся экологичность и безотходность. Такие технологии, как правило, базируются на широком использовании информационных технологий, систем автоматизации и искусственного

интеллекта, позволяющих оперативно осуществлять подстройку технологического процесса под требования конкретного момента и свойства новых материалов [5–9].

Огромным потенциалом для решения подобных задач обладают 3D-технологии благодаря своей универсальности, широким возможностям адаптации, малой доле отходов и высокой степени автоматизации. Рынок таких технологий и материалов для них непрерывно растет [10–15].

Наиболее распространенными методами 3D-печати термопластичных материалов в настоящее время являются: послойное наплавление (FDM-печать) и селективное лазерное спекание (SLS-печать). В первом случае полуфабрикатом для 3D-печати является полимерный филамент, во втором – порошковая композиция.

Выбор того или иного метода 3D-печати для изготовления конкретных изделий обычно обусловлен рядом факторов, таких как свойства исходного материала и конечного изделия, его конфигурация и требуемая производительность процесса. Так, изделия, полученные FDM-методом, часто требуют дополнительной механической обработки из-за высокой шероховатости поверхности и необходимости печати не входящих в конструкцию детали поддерживающих элементов. Кроме того, филамент для FDM-печати производится на экструзионных линиях с высокими допусками по диаметру, что требует существенных расходов на его получение из гранулированного или порошкообразного сырья.

В то же время при SLS-печати предъявляются достаточно высокие требования к качеству полимерных материалов, так что печать из обычных полимерных порошков, представленных на рынке, далеко не всегда возможна.

Российский рынок полимерных материалов и оборудования для 3D-печати характеризуется высокой насыщенностью предложений импортных решений в области материалов общего назначения и ограничениями в области высокотехнологичной продукции. Таким образом, санкционные ограничения, установленные рядом зарубежных государств, не позволяют отечественным предприятиям закупать современные высокоэффективные конструкционные полуфабрикаты для аддитивных технологий и установки для изготовления изделий. При этом отечественные разработки в данной области представлены на рынке фрагментарно и не позволяют решать стоящие перед промышленностью задачи.

В связи с этим особую актуальность приобретают исследования, направленные на разработку отечественных высокоэффективных материалов для аддитивных технологий, способных составить успешную конкуренцию импортным аналогам.

В настоящее время одними из перспективных материалов для 3D-печати являются полиэфирэфиркетоны [16–19]. Их достоинства – высокие физико-механические свойства и термостабильность, стойкость к агрессивным средам, химическая инертность – определяют круг задач, которые могут быть решены благодаря применению этих материалов. В частности, полиэфирэфиркетоны (polyetheretherketon – ПEEK) применяют при изготовлении деталей авиационной техники, работающих под механическими нагрузками при повышенных температурах. В то же время серьезным недостатком ПEEK является трудность его переработки в изделия и полуфабрикаты, связанная с очень высокими для термопласта температурами кристаллизации и плавления, невозможностью эффективного растворения в растворителях, трудностью измельчения в дробилках, склонностью к накоплению статического электричества порошками и рядом других факторов [20–23].

Полиэфирэфиркетоны (как FDM (филамент), так и SLS (порошок)) перерабатываются в изделия методами 3D-печати. Требования к филаменту включают, прежде всего, соблюдение допусков на его диаметр (порядка $1,75 \pm 0,1$ мм – для большинства

3D-принтеров) и температуру плавления. Для переработки SLS-порошков особое значение имеют фракционный состав, сферичность и шероховатость частиц полимера.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Для изготовления полуфабрикатов для 3D-печати в работе использовали полиэфирэфиркетоны производства Англии и Китая марок Victrex 90G, 150G, 380G и Zуреек 550PF и 330UPF соответственно.

Фракционный состав порошкового полиэфирэфиркетона исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопа TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных электронов при увеличениях от $\times 200$ до $\times 10000$.

Для исследования фракционного состава опытные образцы порошков полиэфирэфиркетона наносили на поверхность токопроводящего скотча на основе углерода, после чего на их поверхность в вакуумной установке для магнетронного напыления Q150R ES наносили слой золота. Количественную обработку полученных данных фракционного состава проводили с применением программного обеспечения анализа изображений ImageScope Color по МИ1.2.042–2011.

Температуры стеклования, кристаллизации и плавления определяли по ГОСТ Р 55134–2012, температуру деструкции – по ГОСТ 29127–91.

Угол естественного откоса определяли по ГОСТ 27802–93, насыпную плотность – по ГОСТ 11035.1–93, диаметр филамента – по ГОСТ 33694–2015, влажность – по ГОСТ Р 56721–2015.

Результаты и обсуждение

В данной работе проведены исследования, направленные на разработку требований к композициям на основе РЕЕК для переработки методами FDM и SLS. Переработку термопластичных композиций методом FDM-печати осуществляли на их полуфабрикатах – филаментах (экструдатах). Образцы полимерных филаментов для 3D-печати получали экструзией на двухшнековом экструдере. Для исследований выбрали РЕЕК фирмы Victrex марок 90G, 150G и 380G.

Установлено, что одним из определяющих факторов для получения качественного экструдата для использования в FDM-технологии является влажность исходного материала. Для полиэфирэфиркетонов влажность гранулята составляет около 0,3–0,4% (по массе).

Высокая температура переработки полимера (до 450°C) приводит к чрезвычайно интенсивному испарению содержащейся в нем влаги с образованием дефектов в виде пузырьков и раковин, что требует предварительной продолжительной сушки. При этом уже после нескольких часов пребывания РЕЕК на открытом воздухе влажность высушенного материала возрастает настолько, что в экструдате начинают образовываться дефекты. Поэтому, если нет возможности использовать материал непосредственно после сушки, его следует хранить в герметичной емкости не более 1 сут.

Для переработки филамента FDM-методом определяющее значение имеет стабильность геометрических размеров филамента и отсутствие дефектов. Жесткие требования предъявляются, прежде всего, к соблюдению допусков на диаметр филамента, а также к качеству его поверхности – наличию пор, раковин и посторонних включений.

Однако проведенные исследования показали, что полученный филамент обладает значительной разнотолщинностью, не всегда удовлетворительной с точки зрения его

переработки на FDM-принтере. В настоящее время общепринятым требованием к качеству филамента является разнотолщинность в пределах до $\pm 0,1$ мм (диаметр филамента $1,75 \pm 0,1$ мм), что в большинстве случаев обеспечивает получение на принтере качественных образцов или изделий. Полученные в данной работе образцы филамента характеризовались разнотолщинностью от 0,09 до 0,16 мм. По-видимому, причина этого – особенности технологии получения изделий методом экструзии, в частности использование метода свободной калибровки стренг полимера с последующим охлаждением на воздухе. Опробованная в ходе работы схема водяного охлаждения не позволила улучшить качество филамента из-за слишком активного протекания процессов кристаллизации на входе в охлаждающую ванну, приводящих к короблению филамента. Следовательно, проблема снижения разнотолщинности филамента требует применения калибраторов специальной конструкции с охлаждением стренги полимера в контакте с металлической термостатируемой оснасткой.

Результаты измерения диаметров филаментов РЕЕК приведены в табл. 1.

Таблица 1

Разнотолщинность филаментов на основе различных марок полиэфирэфиркетонов фирмы Victrex (Англия)

Марка материала	Диаметр, мм
Victrex 90G	$1,74 \pm 0,09$
Victrex 150G	$1,83 \pm 0,09$
Victrex 380G	$1,77 \pm 0,16$

Из приведенных данных видно, что филамент, полученный из РЕЕК марки Victrex 150G, не удовлетворяет требованиям по диаметру, а филамент РЕЕК на основе марки Victrex 380G – по точности соблюдения размеров. Различия в качестве полученных материалов объясняются, по-видимому, различиями в вязкоупругом течении расплавов различных марок РЕЕК, что приводит к более интенсивным релаксационным изменениям стренг для марок с большей упругой составляющей течения.

Результаты исследования температур плавления, кристаллизации и деструкции исследуемых филаментов РЕЕК методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Температурные переходы филаментов различных марок полиэфирэфиркетонов фирмы Victrex (Англия)

Марка материала	Температура кристаллизации, °С	Температура плавления, °С	Температура деструкции, °С
Victrex 90G	302	342	568
Victrex 150G	307	344	574
Victrex 380G	301	342	577

Из полученных данных видно, что переработка всех марок РЕЕК возможна в одних и тех же температурных интервалах, однако на практике установлено, что марки с большей молекулярной массой имеют существенно большую вязкость расплава, что требует коррекции температур переработки в сторону их увеличения. Согласно полученным данным, показатель текучести расплавов марок Victrex 90G, 150G и 380G при 360°C составляет 120; 56 и 31 г/10 мин, а марок Zypreek 550PF и 330UPF: 7 и 45 г/10 мин соответственно.

Таким образом, для переработки композиций полиэфирэфиркетона методом FDM филамент на основе PEEK должен удовлетворять следующим требованиям:

- диаметр филамента $1,75 \pm 0,1$ мм;
- температура плавления $350 \pm 15^\circ\text{C}$.

Для реализации этих показателей перед переработкой филамента необходима сушка PEEK. Экструзионная линия по производству филамента должна комплектоваться калибратором. Температуры переработки материала зависят от его молекулярной массы: с ее возрастанием значения температуры увеличиваются.

В работе также проведены исследования, направленные на разработку технических требований для применения композиций PEEK для переработки методом SLS.

Ранее во ФГУП «ВИАМ» проводились работы по переработке порошковых материалов на основе PEEK различных марок в образцы методом лазерного SLS. В ходе работ возник ряд технологических проблем, не позволяющих получать на существующем оборудовании образцы со стабильными свойствами. Так, в ходе разравнивания новых слоев материала ножом установки на поверхности материала возникали дефекты в виде полос и задигов, что не давало возможности равномерно наносить новые слои образцов. Образование таких дефектов связано с комкованием материала (рис. 1).



Рис. 1. Комкование порошка полиэфирэфиркетона в камере построения образца

С целью улучшения технологичности существующих порошков для SLS на базе марок полиэфирэфиркетона Zyreek 550PF и 330UPF проведены исследования их гранулометрических характеристик. Распределение частиц по размерам изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что указанные марки материалов существенно различаются по гранулометрическому составу: материал марки 330UPF имеет вдвое меньший средний размер частиц по сравнению с материалом марки 550PF. Кроме того, существенно различаются интервалы распределения размеров. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Размеры частиц порошков различных марок полиэфирэфиркетона
фирмы Zyreek (Китай)**

Марка материала	Размер частиц, мкм		
	D_{\min}	$D_{\text{ср}}$	D_{\max}
Zyreek 550PF	17,2	40,3	69,9
Zyreek 330UPF	8,7	19,1	32,1

Описанные ранее технологические проблемы наблюдаются для ряда различных порошков и не коррелируют напрямую с данными по размеру частиц. Тем не менее одним из требований к SLS-композициям является минимальная полидисперсность частиц. Существует также минимальный размер частиц, менее которого переработка порошков методом SLS не рекомендуется. Данный размер варьируется от 60 до 120 мкм в зависимости от типа материала и конкретных условий проведения процесса. Таким

образом, в дальнейшей работе рекомендуется выбирать марки РЕЕК с бóльшим размером частиц и минимальной полидисперсностью.

Исходя из теоретических представлений о процессе, определяющей технологической характеристикой для процесса разравнивания слоев полимера при переработке методом SLS является сыпучесть порошка. Результаты исследования сыпучести методом определения угла естественного откоса приведены на рис. 2.

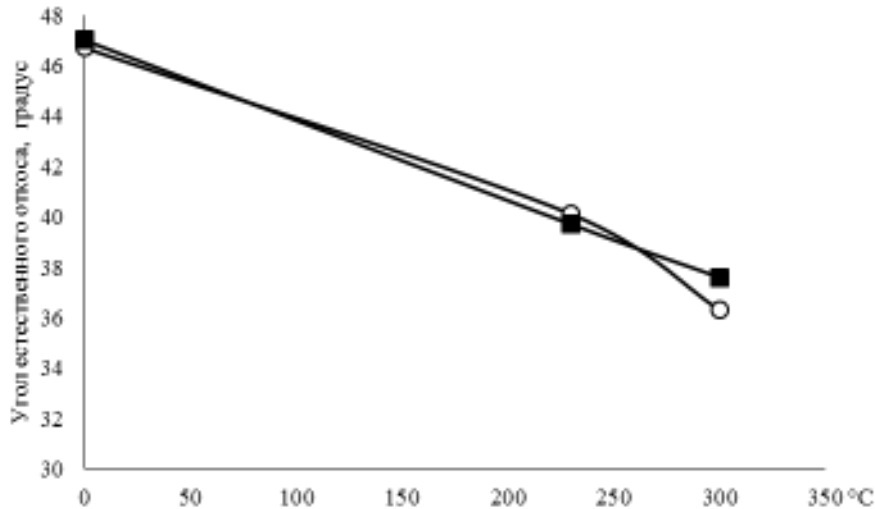


Рис. 2. Зависимость угла естественного откоса порошков полиэфирэфиркетона марки Zureek 550PF от температуры термообработки:

○ – в исходном состоянии; ■ – после сушки

Известно, что сыпучесть порошков существенно зависит от их насыпной плотности, поэтому в работе проведены исследования по направленному регулированию насыпной плотности порошков РЕЕК с целью увеличения их сыпучести. Для этого порошки подвергали термообработке в термошкафу. Установлено, что термообработка позволяет существенно повысить насыпную плотность композиций, при этом сушка материала также оказывает положительное влияние на сыпучесть. Результаты приведены на рис. 2–4. Таким образом, результаты исследований могут быть использованы на практике для регулирования сыпучести композиций для SLS.

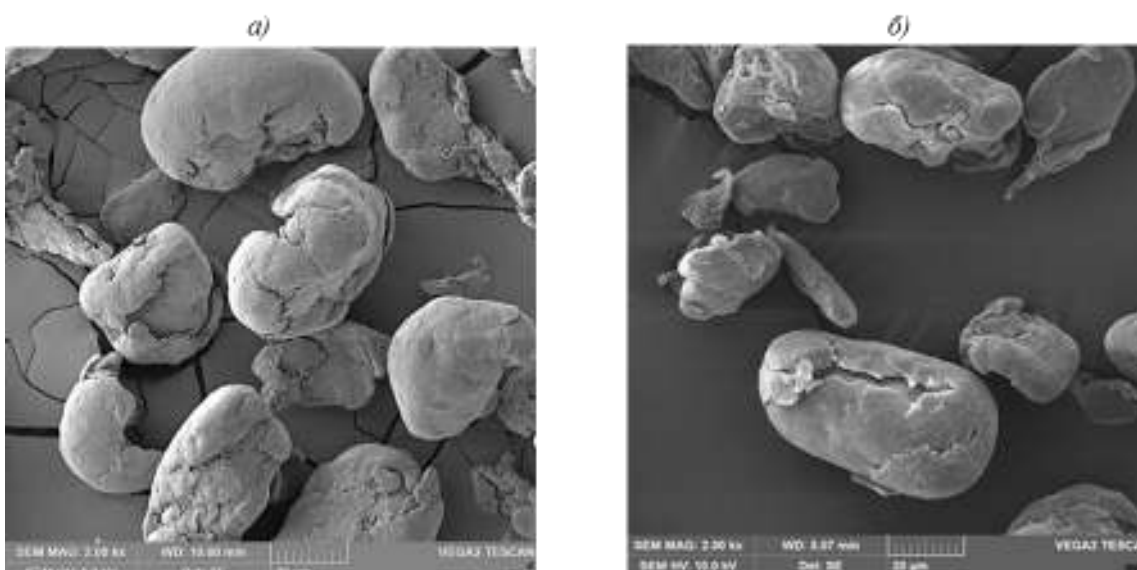


Рис. 3. Частицы полиэфирэфиркетона марки Zureek 550PF до (а) и после отжига (б)

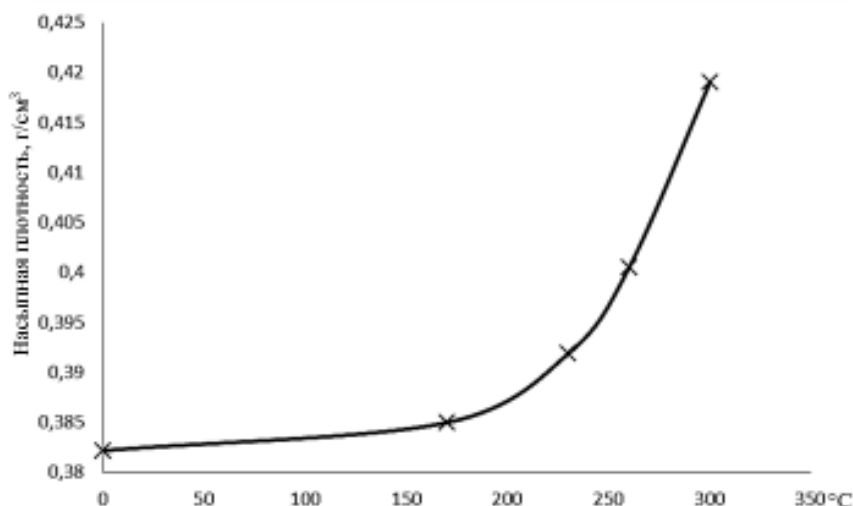


Рис. 4. Зависимость насыпной плотности порошка полиэфирэфиркетона от температуры отжига при продолжительности отжига 15 ч

В результате отжига удалось существенно (до 14%) повысить насыпную плотность РЕЕК, при этом сыпучесть материала выросла приблизительно на 25%. Данный эффект связан с резким увеличением скорости кристаллизации РЕЕК при повышенных температурах, что приводит к росту плотности частиц за счет большей упорядоченности структуры кристаллических областей – на кривой ДСК наблюдается увеличение пика кристаллизации. Дальнейший рост продолжительности выдержки или температуры отжига лимитируется появлением признаков деструкции полимера (изменение цвета), что приводит к ухудшению физико-механических свойств изделия.

Важным фактором, влияющим на сыпучесть порошков полимеров, является форма их частиц, шероховатость и наличие дефектов на поверхности. Как видно из приведенных на рис. 3 микрофотографий, РЕЕК производства компании Zypeek состоят в основном из эллиптических частиц различных размеров с небольшой (до 5%) примесью удлинённых вытянутых частиц, которые должны оказывать негативное влияние на сыпучесть композиции. Их выделение из основной фракции полимера или использование порошка без такой примеси должно существенно повысить технологичность материала.

На микрофотографиях также видно, что дефектность поверхности и размеры частиц снижаются после термообработки (рис. 3), что открывает определенные возможности по улучшению технологичности композиций после предварительной подготовки порошков.

В данной работе исследовано влияние влажности порошков РЕЕК на их сыпучесть. Результаты исследования влажности приведены в табл. 4.

Таблица 4

Влажность различных марок полиэфирэфиркетониров фирмы Zypeek (Китай)

Марка материала	Влажность, %	Остаточная влажность после 3 ч сушки, %
Zypeek 550PF	0,42	0,02
Zypeek 330UPF	0,41	0,02

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сформулировать основные требования к композициям для переработки методом SLS на основе РЕЕК:

- фракционный состав 60–100 мкм (80%);
- частицы преимущественно сферической формы;
- насыпная плотность $\geq 0,35$ г/см³.

Кроме того, необходимо отметить, что большое значение для качественной переработки порошков PEEK методом SLS имеет предварительная подготовка материала – сушка, фракционирование, отжиг и т. п. Проведение предварительной подготовки материала на основании анализа данных его входного контроля позволяет существенно повысить технологичность.

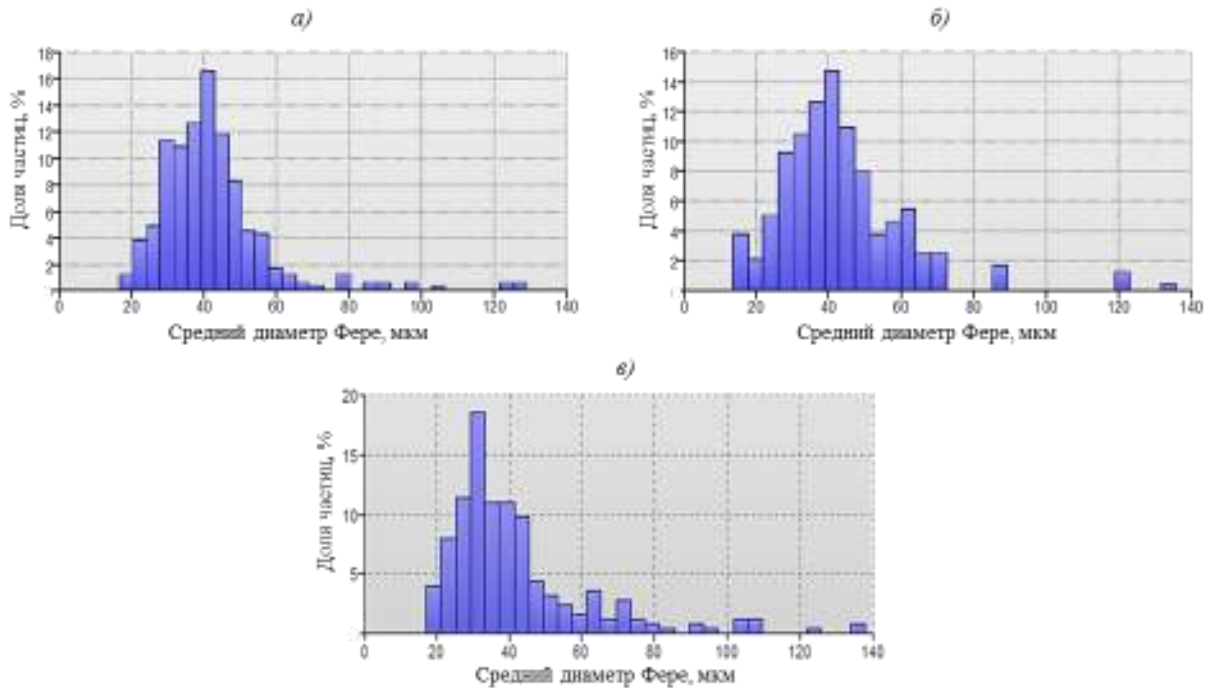


Рис. 5. Гистограммы распределения частиц по размерам порошка полиэфирэфиркетона марки Zureek 550PF до (а) и после (б) измельчения в дробилке и после отжига (в)

В то же время проведенные в работе исследования, направленные на регулирование фракционного состава порошков методом измельчения в дробилках специальной конструкции, показали, что технологии, традиционно используемые для таких порошков термопластов, как полиамид или поливинилхлорид, не позволяют эффективно управлять фракционным составом PEEK из-за его очень высоких физико-механических характеристик. Так, на рис. 5 приведены гистограммы распределения частиц по размерам порошка PEEK марки Zureek 550PF до и после измельчения в роторной дробилке в течение 1 ч при скорости вращения 550 об/мин.

Заключения

Проведена сравнительная оценка импортных PEEK производства Англии и Китая в качестве материалов для аддитивных технологий.

Установлено, что исследованные промышленные марки PEEK импортного производства не могут эффективно перерабатываться методом SLS без предварительной подготовки из-за их недостаточной сыпучести. Эти материалы требуют предварительной подготовки перед переработкой. Полученные для переработки методом послойного наплавления полуфабрикаты обладают значительной разнотолщинностью, что свидетельствует о необходимости совершенствования технологии их изготовления.

Сформулированы основные требования к полуфабрикатам на основе PEEK для SLS- и FDM-методов 3D-печати.

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. Тенденции и ориентиры инновационного развития России // *Сб. науч.-информ. материалов*. 3-е изд. М.: ВИАМ. 2015. 720 с.
3. Каблов Е.Н. Аддитивные технологии – доминанта национальной технологической инициативы // *Интеллект и технологии*. 2015. №2 (11). С. 52–55.
4. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // *Крылья Родины*. 2016. №5. С. 8–18.
5. Vikas N., 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.
6. Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Сорокин А.Е., Сапего Ю.А. Современные способы переработки термопластов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2017. №11 (59). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.05.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-7-7.
7. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
8. Николаев А.Ф. Термостойкие полимеры. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1988. С. 3–11.
9. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: *Научные основы и технологии*, 2008. 822 с.
10. Головкин Г.С. Технологические свойства термопластичных связующих для армированных пластиков // *Пластические массы*. 2005. №1. С. 35–40.
11. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Старостина И.В. Литые термопласты для изделий авиационной техники // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2016. №6. С. 10–15.
12. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы на их основе. СПб.: *Профессия*, 2006. С. 33–346.
13. Сорокин А.Е., Афоничева О.В., Краснов А.П. и др. Влияние молекулярной массы и методов переработки на свойства полиарилата ДВ // *Сб. тез. IX симпозиума «Современная химическая физика»*. Туапсе, 2011. С. 156–157.
14. 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: 28.03.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-9-6-6.
15. Тростянская Е.Б., Степанова М.И., Рассохин Г.И. Теплостойкие линейные полимеры. РГАСХМ: Ростов н/Д, 2002. С. 3–22.
16. Кирич Б.С., Мишкин С.И., Тихонов Н.Н., Осипчик В.С. Разработка материалов на основе полимолочной кислоты с улучшенными технологическими свойствами // *Пластические массы*. 2013. №9. С. 61–64.
17. РЕЕК™ – polymer für hohe Beanspruchungen // *Galvanotechnik*. 2004. Vol. 95. No. 3. С. 779.
18. Мажирич П.Ю. Полифениленсульфид в авиационной промышленности // *Полимерные материалы*. 2003. №2. С. 22–24.
19. Un polymère pour applications «haute température» // *Matériaux et Techniques*. 2003. Vol. 91. No. 3–4. P. 52–53.
20. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: *Профессия*, 2008. 199 с.
21. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // *Редкие земли*. 2014. №3. С. 8–13.
22. Buznik V.M., Kablov E.N. Arctic materials science: current state and prospects // *Herald of the Russian Academy of Sciences*. 2017. T. 87. No. 5. P. 397–408.
23. Лазарева Т.К., Ермакин С.Н., Костягина В.А. Проблемы создания композиционных материалов на основе конструкционных термопластов // *Успехи в химии химической технологии*. 2010. Т. 24. №4. С. 58–63.