DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-5-36-40

УДК (UDC) 543.6/678.028

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-12

© Владимир Васильевич Хрипушин¹, Надежда Яковлевна Мокшина¹,
Оксана Анатольевна Пахомова²

¹ Военно-воздушная академия имени Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина, г. Воронеж, Россия; e-mail: hvivat@yandex.ru

² Елецкий государственный университет имени И. А. Бунина, г. Елец, Россия; e-mail: pakhomchik@mail.ru

Статья поступила 25 сентября 2017 г.

Представлены результаты исследования цифровых изображений материалов, используемых в порошковых 3D-принтерах. Изображения полимерных образцов получены в проходящем свете с использованием оптического микроскопа, снабженного цифровой окулярной камерой. Морфологический анализ выполняли с использованием программы ImageJ 1.45s. Статистический и корреляционный анализы первичного и вторичного порошков для послойного лазерного спекания на основе полиамида-12 проводили с помощью пакета Statistica 10. Установили, что агломерация крупных частиц (вторичный порошок) приводит к нарушению фракционного состава и теплообмена при лазерном спекании при печати. Изменение фракционного состава может менять условия теплообмена в зоне фокуса лазера и оказывать большое влияние на качество производимой продукции. Полученные данные по площади проекции частиц, их периметра и диаметра Ферета подчиняются нормальному закону распределения. В качестве аналитического сигнала и характеристики пригодности рабочей смеси использовали площадь проекции зерен порошка и значение критерия Пирсона больше минимального, соответствующего деградации смеси порошков с неприемлемой вероятностью производственного брака. Корреляционный анализ может применяться как экспресс-метод контроля качества смеси порошков для печати.

Ключевые слова: морфологический анализ; полиамид-12; критерий Пирсона; экспресс-анализ.

A METHOD FOR ASSESSING THE QUALITY OF POWDER MATERIALS FOR 3D PRINTING BASED ON POLYAMIDE-12

© Vladimir V. Khripushin¹, Nadejda Ya. Mokshina¹, Olga A. Pakhomova²

¹ N. E. Zhukovsky and Yu. A. Gagarin Air Force Academy, Voronezh, Russia; e-mail: hvivat@yandex.ru

² I. A. Bunin Yelets State University, Yelets, Russia; e-mail: pakhomchik@mail.ru

Submitted September 25, 2017.

Morphological parameters of digital images of the materials used in powder 3D-printers are studied. Digital images of polymer samples were obtained in transmitted light using an optical microscope equipped with a digital ocular camera. Morphological analysis of images is carried out using the program ImageJ 1.45s. Statistical and correlation analysis of primary and secondary powders for layer-by-layer laser sintering based on polyamide-12 was carried out using Statistica 10 software package. The fact of agglomeration of coarse particles in a secondary powder is established, which leads to a change in the fractional composition and is one of the reasons for violation of heat transfer upon laser sintering during printing. Violation of the fractional composition can greatly change conditions of heat exchange in the laser focus zone and affect the quality of the finished products. It is shown that data on the area of the projection of the particles, their perimeter and Feret's diameter obey the normal distribution law. The area of the projection of the powder grains is proposed to be used as an analytical signal, whereas the value of Pearson's criterion greater than the minimum and corresponding to the degradation of the powder mixture with an unacceptable probability of production rejects — as a criterion of the suitability of the working mixture. Analysis based on the calculation of the correlation coefficient takes no more than 30 min and can be recommended as a rapid procedure for controlling the quality of a mixture of powders for printing.

Keywords: morphological analysis; polyamide-12; Pearson's criterion; rapid analysis.

Концепция «цифровой фабрики», включающая сквозной безбумажный цикл «проектирование — прототипирование — производство», базируется, помимо прочего, на фаббер-технологии — послойном наращивании материала при изготовлении изделия [1].

Одна из наиболее востребованных технологий (3D-печать) — послойное лазерное спекание порошкообразного материала (Selective Laser Sintering — SLS) [2], позволяющее с высокой точностью создавать изделия почти любой степени сложности из широкого набора материалов — от пластмасс до металлов и сплавов.

К материалам для лазерного спекания предъявляют повышенные требования в плане теплофизических свойств, определяемых химической чистотой материалов и однородностью размеров порошковых частиц. Для изготовления изделий с некритичной механической прочностью, обладающих определенными электроизоляционными свойствами или эластичностью, а также на стадии прототипирования используют порошкообразные материалы на основе полимеров.

Цель работы — анализ материалов, используемых в порошковых 3D-принтерах, по морфологическим параметрам цифровых изображений и оценка качества рабочей смеси порошка для прогноза брака до печати.

После завершения цикла печати в рабочей камере SLS-принтеров всегда остается некоторое количество неиспользованного порошка, равное разности объемов камеры и напечатанного изделия. Неиспользованный порошок называется вторичным и рециркулируется в смеси с новым (первичным) в последующих циклах печати (рис. 1).

Исследовали порошки для 3D-принтеров на основе полиамида-12 (ПА-12) марки РА 2200 (структурная формула приведена на рис. 2) двух типов: не участвовавшие в печати (первичные) и прошедшие через принтер, но не использованные для построения 3D-модели (вторичные).

ПА-12 — гетероцепной линейный алифатический кристаллический полимер белого цвета со степенью кристалличности до 65 % и молекулярной массой 20 – 30 тыс., получаемый полимеризацией лактама аминокислоты додекановой кислоты в присутствии воды и кислых катализаторов [3].

Полиамид ПА-12, содержащий 1 – 1,5 % низкомолекулярных соединений [4], обладает высокой абразивной стойкостью, деформационной теплостойкостью и стабильностью электрических показателей в широком температурно-влажностном диапазоне. Изделия из ПА-12 и композиции на его основе работоспособны при температуре от –60 до 60 °С (кратковременно — при 120 °С). Водопоглощение, не превышающее 2,0 %, позво-

Рис. 1. Схема рециркуляции сырья

Рис. 2. Структура элементарного звена полиамида-12 (полидодеканамида)

ляет сохранять эксплуатационные показатели во влажной атмосфере [5].

Технические характеристики исследуемого материала: плотность — 0,85 г/см³; средний размер частиц — 56 мкм; диапазон размера частиц — 20 – 80 мкм; насыпная плотность при 20 °С — 0,70 г/см³; температура плавления — 182 °С; твердость по Шору — 88 ед.; предел прочности — 45 МПа. Механические и термические свойства деталей из ПА-12: модуль растяжения — 1700 МПа; предельная прочность на разрыв — 48, на изгиб — 58 МПа; твердость по Шору — 75 ед.; температура плавления — 172 – 180 °С; температура размягчения по Вика (В/50) — 163, (А/50) — 181 °С.

Практика производства изделий методом SLS показала, что свойства вторичного порошка с каждым циклом прохождения через камеру принтера деградируют, вероятность производственного брака растет. Одна из причин ухудшения физико-механических свойств полиамидных порошков — агломерация частиц [6].

Цифровые изображения полимерных образцов (две серии по 10 микрофотографий для

Рис. 3. Исходное (а) и обработанное (б) изображения частиц первичного порошка

Рис. 4. Зависимость количества частиц от площади их проекции для первичного (1) и вторичного (2) порошков

первичного и вторичного порошков первого цикла смешивания) получали в проходящем свете с использованием оптического микроскопа CarlZeissJena ERGAVAL, снабженного цифровой окулярной камерой MYscore300M (оптическое увеличение — $\times 100$, среда — воздух, формат изображений — JPG (16 bit)). Порошок на обработанные аэрозольным антистатиком предметные стекла помещали разреженным слоем с минимальным контактом частиц друг с другом.

На рис. 3 приведен пример исходного и обработанного изображений первичного порошка (черным цветом показаны дефектные объекты).

Морфологический анализ — выделение графических объектов, определение их координат на плоскости изображения и геометрических характеристик — проводили на последнем этапе

работы с изображениями. Результаты обрабатывали с помощью программы Excel. Полученная выборка параметров включала данные для 911 частиц первичного и 311 частиц вторичного порошков.

На рис. 4 представлена зависимость количества частиц от площади их проекции (площадь выражена в пикселях, а соответствующее количество частиц — в процентах).

Оптимальный размер частиц первичного порошка, заявленный производителем, составляет 25 – 60 мкм ($1 \text{ pix} = 0,22 \text{ мкм}$), их доля — 80 %. Те же 80 % частиц вторичного порошка имеют размер 50 – 100 мкм (пунктирные линии на рис. 4). Таким образом, наблюдается заметное отличие в ходе кривых распределения: у вторично-

Рис. 5. Диаграмма рассеяния Area1 и Area2 от прямой линейной регрессии (I и II — области агломерации и уменьшения количества частиц)

го порошка появляется значительная доля частиц с большим, чем у первичного, размером.

Для таких морфологических параметров, как площадь (Area) и периметр (Perim) проекции зерна порошка, диаметр Ферета (Feret), равный максимальному габаритному размеру частицы, рассчитывали значения критерия χ^2 (таблица). Видно, что данные по площади проекции частиц подчиняются нормальному распределению, а значения периметра проекции и диаметра Ферета — экспоненциальному.

Для морфологических параметров первичного и вторичного порошков провели также корреляционный анализ с использованием критерия Пирсона r (уровень значимости $p < 0,05$): Area1/Area2 — 0,104242; Perim1/Perim2 — 0,885816; Feret1/Feret2 — 0,797378.

В качестве аналитического сигнала выбрали площадь частиц с минимальным значением коэффициента корреляции, поскольку существующая корреляционная связь в этом случае в наибольшей степени зависит от неявных стохастических факторов.

На рис. 5 представлена диаграмма рассеяния площадей проекций первичного (Area1) и вторичного (Area2) порошков от прямой линейной регрессии. Отклонение точек от прямой говорит об аномалии в распределении размера частиц. Так, область I (6500 – 9500 pix) отражает увеличение количества больших частиц (агломерацию), а приблизительно равная ей по площади область II (400 – 3500 pix) — пропорциональное уменьшение количества частиц основного фракционного состава.

Зафиксированное в ходе исследований изменение фракционного состава свидетельствует об

Значения критерия χ^2 (1 и 2 — первичный и вторичный порошки)

Морфологический параметр	Распределение	
	Нормальное	Экспоненциальное
Area1/Area2	2744,64/508,85	563,78/14,28
Perim1/Perim2	207,36/61,04	666,64/315,36
Feret1/Feret2	185,57/54,73	741,53/389,06

агломерации частиц, может менять условия теплообмена в зоне фокуса лазера и оказывать большое влияние на качество спекания, т.е. на качество производимой продукции [7].

Сопоставление качества изделия и рассчитанного коэффициента корреляции между морфологическими параметрами первичного и вторичного порошков (оптимально — площади проекции частиц) позволяет эмпирически определить граничное значение коэффициента, ниже которого вероятность брака не приемлема.

Таким образом, проведенные исследования показали, что коэффициент корреляции между выборками морфологических параметров может служить аналитическим критерием качества порошковой смеси для 3D-печати, а предложенную методику можно рекомендовать в качестве экспресс-контроля качества такой смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Слюсар В. И. Фаббер-технологии. Новое средство трехмерного моделирования / Электроника: наука, технология, бизнес. 2003. № 5. С. 54 – 60.
2. Lipson H., Kuman M. Fabricated: The New World of 3D Printing. — Wiley, 2013. — 320 p.
3. ОСТ 6-06-425-92. Полиамид-12 и композиции на его основе. Технические условия. — 35 с.

4. **Нелсон У. Е.** Технология пластмасс на основе полиамидов / Пер. с англ. — М.: Химия, 1979. — 256 с.
5. **Николаев А. Ф.** Технология пластических масс. — Л.: Химия, 1997. — 368 с.
6. Пат. № WO2012053922 A1. Способ рекуперации порошков полимеров / Гаврилин С. А.; № PCT/RU2010/000610; заявл. 21.10.2010; опубл. 26.04.2012.
7. **Хрипушин В. В., Мокшина Н. Я., Борисова И. А.** Морфологический анализ порошков на основе полиамида-12, предназначенных для 3D-печати / V Республ. конф. по аналитической химии «Аналитика РБ-2017»: сб. тр. — Минск, 2017. С. 115 – 117.
2. **Lipson H., Kuman M.** Fabricated: The New World of 3D Printing. — Wiley, 2013. — 320 p.
3. OST 6-06-425-92. Polyamide-12 and compositions based on it. Technical conditions. — 35 p. [in Russian].
4. **Nelson W. E.** Plastic technology on the basis of polyamides. — Moscow: Khimiya, 1979. — 256 p. [Russian translation].
5. **Nikolaev A. F.** Technology of plastics. — Leningrad: Khimiya, 1997. — 368 p [in Russian].
6. Pat. N WO2012053922 A1. Method for recovering polymer powders / Gavrilin S. A.; N PCT/RU2010/000610; appl. 21.10.2010; publ. 26.04.2012 [in Russian].
7. **Khripushin V. V., Mokshina N. Ya., Borisova I. A.** The morphological analysis of the powders on the basis of polyamide-12 intended for 3D-print / V Resp. conf. “Analytics RB-2017”: coll. of works. — Minsk, 2017. P. 115 – 117 [in Russian].

REFERENCES