

ISSN 0023-1118

# ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

*Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты*

**KHIMICHESKIE VOLOKNA**

**POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS**

[www.khimvol.su](http://www.khimvol.su)

3

2022

УДК 674.816

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ВОЛОКОН В КОМПОЗИЦИИ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Н.В. Евдокимов\*, Н.П. Мидуков\*, В.С. Куров\*,  
М.В. Старицын\*\*, С.Н. Петров\*\*

\*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,  
\*\*Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт» – ЦНИИ композиционных материалов «Прометей», Санкт-Петербург

*Работа посвящена импортозамещению зарубежного материала на основе гипсополимера, который используется в аддитивных технологиях, а именно в технологии «Binder Jetting». Предлагается использовать волокнистый материал на основе древесины. Для этого проведен гранулометрический анализ частиц, полученных при размоле в мельнице. В одинаковых условиях размола были подготовлены волокнистые материалы на основе бука, дуба, лиственницы, ольхи и сосны. Наибольшая сходимость с размерами частиц импортного полимера отмечена для сосны. Сканирующая электронная микроскопия различных видов волокнистого материала позволила установить, что частицы из сосны и лиственницы имеют большее отклонение от круглой формы, поэтому будут обладать низкой насыпной плотностью, что потребует больше связующего при 3D-печати. Волокнистый материал имеет более сложную и развитую форму, которая позволит лучше связывать частицы между собой, в отличие от гладких частиц гипсополимера, что может положительно сказаться на прочности изделий, изготавливаемых по технологии «Binder Jetting».*

В 2021 г объем инвестиций в аддитивные технологии превысил 12.5 млрд долл. Отрасль каждый год растет более чем на 40 % [1]. Объясняется это тем, что 3D-принтеры быстро и эффективно решают сложные, высокотехнологичные, наукоемкие задачи. Стремительное увеличение объемов продаж 3D-принтеров создает большую потребность в материалах, из которых изготавливаются детали.

За последние десятилетия появились и развиваются различные технологии 3D-печати, и для каждой из них требуется специальное сырье [2-5]. Для 3D-печати используются различные материалы. Волокнистые материалы при правильной подготовке тоже могли бы служить сырьем некоторых технологий 3D-печати. Разумеется, растительные волокна не могут быть альтернативой металлическим порошкам, поэтому не используются в технологии SLM печати из-за высокой температуры (500 °C) [6, 7]. 3D-биопечать на сегодняшнем этапе развития тоже не может рассматриваться как технология, потребляющая химические или растительные волокнистые материалы [3]. В условиях биопечати сложно предположить возможность использования волокнистого материала в качестве сырья для биочернил. Еще одна технология 3D-печати, которая сегодня наращивает потре-

ние сырья – это стереолитография (SLA) [8,9]. Однако волокна, которые будут преломлять ультрафиолетовые волны, по причине высокой оптической плотности материала не могут быть использованы в качестве сырья при печати по этой технологии. Экструзионная печать (FDM или FFF) является наиболее широко используемой благодаря доступности, низкой стоимости оборудования и материалов [10,11]. В некоторых случаях механические свойства материала, полученного с помощью 3D-печати, повышаются путем создания композита, например с содержанием волокна кевлар. На рынке материалов для экструзионной 3D-печати известна марка «Wood» от компании «Fiber Force» (волокнистый пластик). Несмотря на название, которое подразумевает присутствие волокон в композиции, она содержит только пигмент, создающий ощущение, что деталь сделана из волокон [11].

Одним из наиболее оптимальных вариантов из аддитивных технологий, в которых может быть использовано волокнистое сырье, является технология «Binder Jetting», похожая по своему принципу на струйную печать. Вместо чернил и краски в технологии «Binder Jetting» используется химикат (клеящий агент), а материалом для 3D-печати может быть порошок (полимерный, металлический, гипс и др.) [12,13]. Свойства полученного по этой технологии мате-

E-mail: rector@sutd.ru; mail@crism.ru,

Основные свойства волокнистых материалов

Вид древесины	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Влажность, %		Процентное содержание сухого материала
		в сухом состоянии	равновесная	
Бук	940	5.8	6.2	94.2
Дуб	942	5.8	6.1	94.2
Лиственница	900	10	11.2	90
Ольха	933	6.7	7.2	93.3
Сосна	911	8.9	9.76	91.1

риала определяют качеством подготовки порошка, его фракционным составом. Необходимо четко контролировать размеры волокон, их однородность распределения по размерам. Для этого проводятся исследования, в которых оценивается микроструктура изготовленного образца (с помощью сканирующей электронной микроскопии), равномерность частиц по размерам (с помощью анализатора частиц) и отклонения от шарообразности формы.

На наш взгляд, технология «Binder Jetting» должна рассматриваться как основная при использовании волокнистых композиционных материалов в качестве сырья. Однако для этого необходимо решить ряд научно-технических задач: исследование свойств волокон, которые образуются в ходе подготовки (микроструктура, размеры волокон, влажность, плотность); сопоставление результатов исследования волокнистого материала с характеристиками порошка, применяемого сегодня в технологии «Binder Jetting» (полимерные, металлические, гипсовые порошки). Решение поставленных задач позволит дать рекомендации по использованию волокнистых материалов в аддитивных технологиях.

В научных исследованиях были использованы различные виды волокнистых материалов на основе бука, дуба, лиственницы, ольхи и сосны. Волокна растительного происхождения были взяты из древесины, собранной в Северо-Западном регионе РФ в осеннее время. Основные показатели волокнистых материалов представлены в табл. 1.

Волокнистый материал был измельчен в мельнице «Stromberg HXUR 225A3» (Швеция) со следующими характеристиками: мощность 2.2 кВт, частота вращения  $n=940$  об/мин, номинальный ток 5.5 А, отношение входного тока к номинальному 4.8, отношение пускового крутящего момента к номинальному 2,4, отношение максимального крутящего момента к номинальному 2.4, коэффициент мощности двигателя 0.76, коэффициент полезного действия 80 %, момент инерции ротора 0.0085 кг·м<sup>2</sup>. Во-

локнистый материал подготавливали в режиме работы мельницы с минимальным зазором.

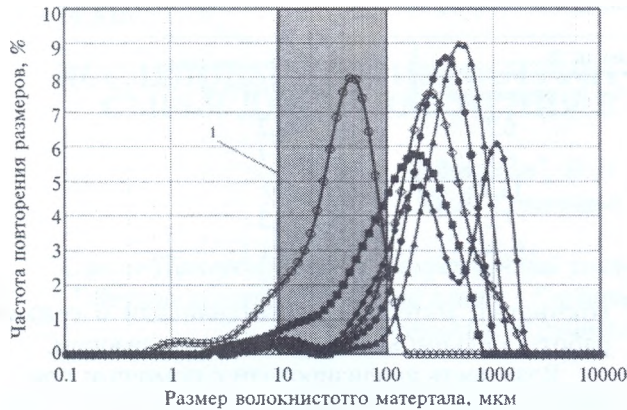
Влажность анализировали с помощью прибора Sartorius M-45 (Германия) – термогравиметрического инфракрасного влагомера. Его основные характеристики: диапазон измерения влажности 0.1–90 %, точность измерения массы 0.001 г, потребляемая мощность 0.7 кВт.

Размер волокон и распределение их по размерам (гранулометрический анализ) оценивали с помощью анализатора частиц Mastersizer 3000 (Великобритания). Принцип его работы – лазерная дифракция, диапазон измерения частиц 0.01–3500 мкм, погрешность измерения не более 1 % [14].

Электронное микроскопическое исследование осуществлялась с помощью оборудования компании Tescan Mira3 LMN (Чешская республика). Характеристики сканирующего электронного микроскопа: электронная колонна (FEG SEM) с источником электронов на основе катода Шоттки, ускоряющее напряжение 200 В – 30 кВ, ток зонда 2 – 200 нА, разрешение 1.0 нм (при 30 кВ), увеличение до 1 000 000, детекторы вторичных электронов (SE, In-Beam SE) [15]. Исследования микроструктуры образцов волокнистого материала и гранулометрический анализ проводилось в центре коллективного пользования при НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»<sup>1</sup>.

Результатом гранулометрического анализа является определение зависимостей, характеризующих распределение частиц волокнистых материалов по размерам. В идеальном варианте график распределения частиц волокнистого материала должен полностью совпадать с графиком гипсopolyмерного композита, который сегодня используется при 3D-печати по технологии «Binder Jetting».

Из рис.1 видно, что при равных условиях подготовки волокнистого материала частиц в пределах от 10 до 100 мкм больше у волокон сосны. Остальные виды древесины, в особенности ольха, по фракционному составу существенно отличаются от замещаемого композита. Согласно данным, представленным на рис. 1, доля воло-

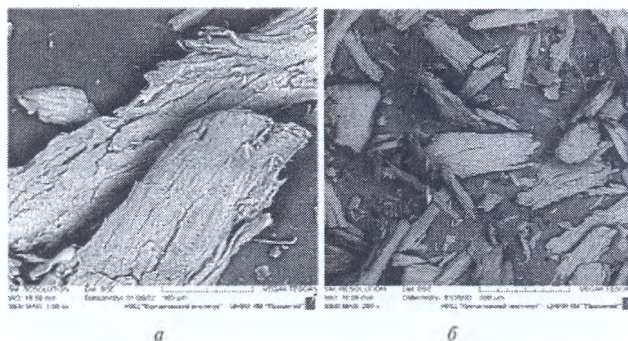


**Рис. 1. Распределение по размерам волокон различных пород древесины:**

● – бук; ◇ – дуб; ◆ – лиственница; ▲ – ольха; ■ – сосна; ○ – гипсополимер зарубежного производства; 1 – область для сравнения импортного сырья для технологии 3D-печати «Binder Jet» (размер частиц от 10 до 100 мкм).

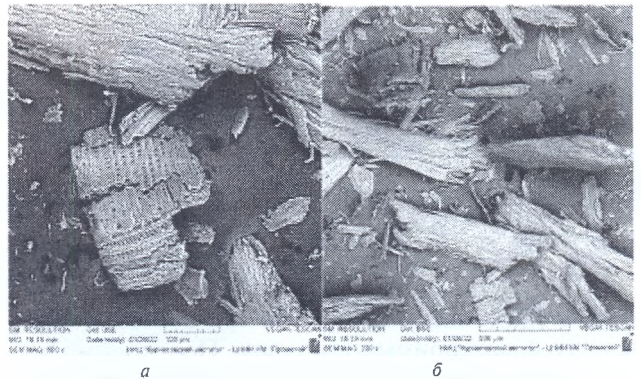
нистого материала в сосне составляет 37.4 % при размере частиц от 10 до 100 мкм.

Из данных рис.1 следует, что волокна древесины сосны наиболее предпочтительны для замены импортного материала аддитивной технологии «Binder Jetting». Выход волокнистого сырья, пригодного для 3D-технологии при замещении гипсополимера, составил 37.4 % при использовании сосны, 17.1 % – лиственницы, 11.9 % – бука, 8.7 % – дуба, 3.6 % – ольхи. Содержание частиц гипсополимера, размером от 10 до 100 мкм составляло 86.2 %. Следует также отметить, что поверхность волокнистого материала, в отличие от гипсополимера, более развитая, что может положительно сказаться на образовании связей между волокнами. Частицы гипсополимера более гладкие, ровные, близкие к шарообразной форме. Волокнистый материал будет обладать меньшей



**Рис. 2. Микрофотографии волокнистых материалов на основе бука:**

а – ×1000; б – ×200.



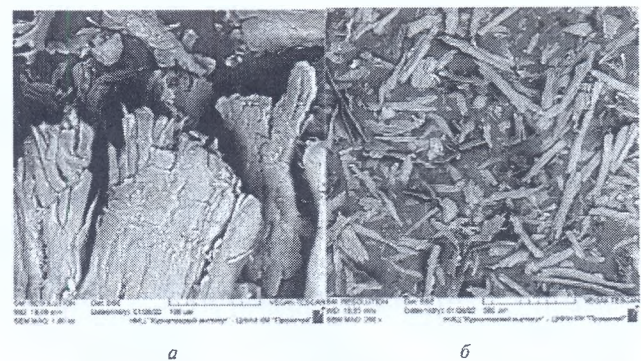
**Рис. 3. Микрофотографии волокнистых материалов на основе дуба:**

а – ×600; б – ×200

насыпной плотностью, чем материал на основе гипсополимера. Можно дать рекомендации для изготовления из него изделий, прочность которых не является определяющей величиной.

При равных условиях размола древесина различных пород разрушается по-разному. Важно отметить, что помимо волокон в композиции древесины присутствует также природное связующее – лигнин (межклеточное вещество). Кроме лигнина в древесине также присутствуют экстрактивные вещества, например арабиногалактан в лиственнице. Содержание водорастворимого комплекса (арабиногалактан–вода) влияет на плотность и условия размола. При равных условиях размола более крупных частиц волокнистого материала будет больше при фракционировании (рис. 4) несмотря на то, что лиственница так же, как и сосна, является хвойной породой древесины.

Известно, что волокна лиственных пород древесины, в особенности дубовые и волокна бука, более грубые, поэтому хуже подвергаются размолу. Из рис. 2–4 видно, что элементов во-



**Рис. 4. Микрофотографии волокнистых материалов на основе лиственницы:**

а – ×1000; б – ×200.

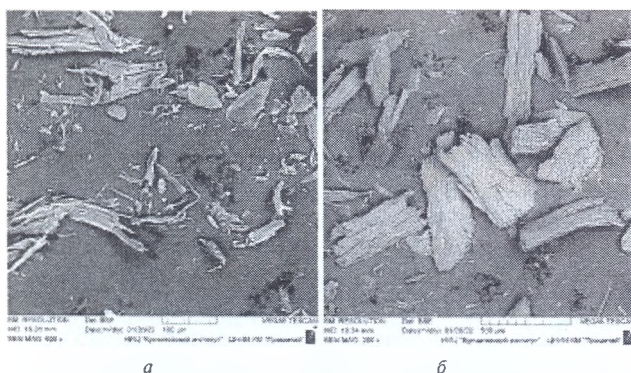


Рис. 5. Микрофотографии волокнистых материалов на основе ольхи:  
а –  $\times 600$ ; б –  $\times 200$ .

локнистого материала из бука, дуба и ольхи, которые более приближены к круглому, больше, чем в лиственнице и сосне, поэтому насыпная плотность этих видов древесины будет выше.

Волокна сосны обладают наибольшей длиной и эластичностью, при их размоле требуется меньше энергии. Поэтому при равных условиях размол измельченного волокнистого материала оказался больше (рис. 6).

Отличие формы частиц волокнистого материала от круглой уменьшит насыпную плотность, следовательно, появится больше пустот при 3D-печати по технологии «Binder Jetting». Этот факт может снизить механические показатели изделий. Однако технология «Binder Jetting» не используется для изготовления высокопрочных деталей, в основном она применяется для создания макетов зданий, статуй, прототипов деталей. Для более прочных изделий используется 3D-печать из металлических порошков или экструзионная печать из пластика. Как правило, прочность деталей, полученных из порошков, зави-

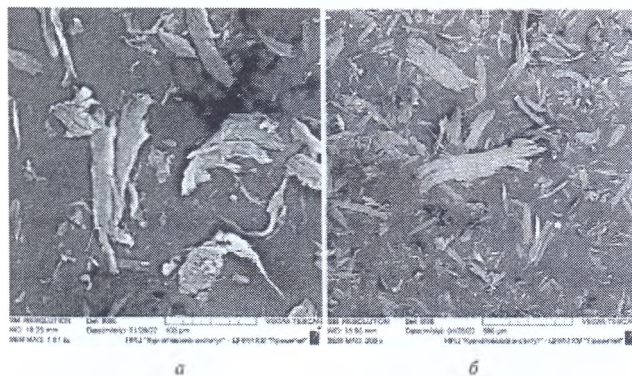


Рис. 6. Микрофотографии волокнистых материалов на основе сосны:  
а –  $\times 1000$ ; б –  $\times 200$ .

сит от правильно выбранного связующего.

Следует отметить, что природа древесных волокнистых частиц может положительно сказаться на прочности деталей, так как волокна древесины имеют сложную и развитую поверхность, которая позволит создать дополнительные связи между волокнистым материалом и связующим.

– Определена порода древесины, из которой получается наиболее перспективный для аддитивных технологий материал. Для 3D-печати по технологии «Binder Jetting», в которой сегодня используется импортный дорогой гипсополимер, больше подходит волокнистый материал на основе сосны. Гранулометрический анализ частиц показал, что при одинаковых условиях размол бблшая сходимостъ с размерами частиц импортного гипсополимера отмечена у волокнистого материала на основе сосны (37.4 %), в меньшей степени подходят бук (11.9 %), дуб (8.7 %), ольха (3.6 %).

– Микроскопическими исследованиями установлено, что волокнистый материал на основе сосны имеет большее отклонение от круглой формы в отличие от материала на основе лиственных пород древесины, что снижает насыпную плотность (сокращает расход волокнистого материала при печати), но увеличивает расход связующего. Установлено также, что поверхность волокнистого материала более сложная, в отличие от поверхности частиц гипсополимера, что может положительно сказаться на прочности изделий, получаемых по технологии «Binder Jetting».

*Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования «Состав, структура, свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения № 13.ЦКП.21.0014. Уникальный идентификатор RF 2296.61321X0014.*

#### Библиографический список

1. Рынок технологий 3D-печати в России и мире: перспективы внедрения аддитивных технологий [Электронный ресурс]: разбор технологий 3D-печати и сопутствующих технологий. — Электрон. текстовые. Дан. — М. 2014. - Режим доступа: <https://3dtoday.ru/blogs/news3dtoday/rynok-texnologii-3d-pecati-v-rossii-i-mire-perspektivy-vnedreniya-additivnyx-texnologii-v-proizvodstvo>, свободный.

2. Расходные материалы для моделирования методом послойного наплавления (FDM/FFF) [Электронный ресурс]: образовательно-новостная платформа. – Электрон. текст. дан. – М.: 2014. – Режим доступа: [https://3dtoday.ru/wiki/FDM\\_materials](https://3dtoday.ru/wiki/FDM_materials), свободный.
3. *Алейник Н.* Печать органов: как продвинулись технологии 3D-биопринтинга и что мешает их развитию [Электронный ресурс]: применение 3D-печати в биопринтинге. – Электрон. текст. дан. – Rus Base, 2019. – Режим доступа: <https://rb.ru/longread/bioprinting/>.
4. *Ponnusamy P., Rizwan A. R. R., e. a.* Mechanical Properties of SLM-Printed Aluminium Alloys: A Review. Swinburne University of Technology, Faculty of Science, Engineering and Technology, 30 July // Defence Materials Technology Centre (DMTC) Limited. Hawthorn, Australia. 2020.
5. *Gardner L., Kyvelou P., e. a.* Testing and initial verification of the world's first metal 3D printed bridge. Imperial College London, Department of Civil and Environmental Engineering, September. London, UK. 2020.
6. *Zhang R., Buchanan C., e. a.* Mechanical properties and microstructure of additively manufactured stainless steel with laser welded joints. Imperial College London, Department of Materials; Department of Civil and Environmental Engineering. London, UK. October, 2021.
7. Компания «ЛАР технологии» разработала самый доступный SLM 3D-принтер на российском рынке [Электронный ресурс]: Электрон. текст. дан. – М.: 2014. – Режим доступа: <https://3dtoday.ru/blogs/news3dtoday/the-company-lar-technologies-has-developed-the-most-affordable-slm-3d->, свободный.
8. Фотополимерная смола российского производителя Gorky Liquid. URL: <https://companies.rbc.ru/trademark/811880/gl-gorky-liquid/>.
9. *Cosmi F., Dal Maso A.* // Materials Today: Proceedings. 2020. V. 32. – P. 194-201.
10. Деревянный пластик Wood от FiberForce [Электронный ресурс]: образовательно-новостная платформа. – Электрон. текст. дан. – М., 2014. – Режим доступа: <https://3dtoday.ru/blogs/cvetmir3d/wooden-plastic-wood-from-fiberforce>, свободный.
11. *Tee Y.L., Peng C., e. a.* // Minerals, Metals & Materials Soc. JOM. 2020. V. 72. – P. 1105-1117.
12. *Paranthaman M.P., Shafer C.S., Elliott A.M.* Binder Jetting: A Novel NdFeB Bonded Magnet Fabrication Process. JOM. 2016. No. 68. – P. 1978-1982.
13. *Meenashisundaram G.K., Xu Z., e. a.* Binder Jetting Additive Manufacturing of High Porosity 316L Stainless Steel Metal Foams. Singapore institute of Manufacturing Technology, Metal and Ceramic Forming Group. 24 August, 2020. Singapore.
14. Tescan Mira3 URL: [microscope/ www.tescan.com/en-us/technology/sem/mira3](https://www.tescan.com/en-us/technology/sem/mira3).
15. Tescan Mira3 microscope. Download Brochure. URL: [www.tescan-uk.com/tecnology/sem/mira3](https://www.tescan-uk.com/tecnology/sem/mira3).