

О механизме лазерного спекания полимерных структур с использованием воды

© Е.Д. Минаева¹, Н.В. Минаев¹, Т.Н. Попырина², Т.С. Демина², С.А. Гончуков^{3,4}, О.Л. Захаркина¹, Н.Ю. Игнатьева⁵, В.И. Юсупов¹

¹ Институт фотонных технологий КККиФ НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия

² Московский авиационный институт (МАИ), Москва, Россия

³ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

⁴ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН), Москва, Россия

⁵ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

e-mail: minaeva.e.d@bk.ru

Поступила в редакцию 29.04.2025 г.

В окончательной редакции 19.06.2025 г.

Принята к публикации 24.10.2025 г.

Исследованы температурные поля и микроструктурные особенности микрочастиц и конструкций из них с использованием термографии. Выявлено значительное занижение показаний приборов вблизи температуры плавления полимера и в области воздействия лазерного пятна. Формирование структур зависит от состава микрочастиц и условий лазерного воздействия. Наиболее воспроизводимый результат спекания наблюдается для увлажнённых микрочастиц с хитозаном. Полученные результаты в совокупности важны для развития и оптимизации технологий синтеза полимерных порошков и формирования из них трехмерных структур с помощью лазерных аддитивных технологий.

Ключевые слова: тепловые поля, лазерное спекание, дск, термография.

DOI: 10.61011/OS.2025.10.61942.7865-25

Введение

Трехмерные конструкции из полимерных микрочастиц, сформированные методом поверхностно-селективного лазерного спекания (ПСЛС), используются в электронике (фильтры, сенсоры), медицине (доставка лекарств, тканевая инженерия) и биотехнологиях (биосовместимые материалы) [1–3]. В последнее время разрабатывается подход с использованием излучения с $\lambda = 1.96 \mu\text{m}$ и воды в качестве сенсибилизатора нагрева [4]. Предполагается, что формирование трехмерных конструкций при помощи ПСЛС происходит за счет структурных изменений только в поверхностном слое микрочастиц из-за высокого поглощения излучения водой и низкого поглощения полимером [4,5]. Однако в настоящее время понимание механизма ПСЛС, в том числе с использованием воды в качестве сенсибилизатора, отсутствует. Так, непонятно, как может происходить плавление микрочастиц полимера, материал которого обладает очень низким коэффициентом поглощения лазерного излучения. Помимо этого, проведенные термографические исследования показывали, что при спекании как с водой, так и без нее не происходит нагрева до температуры плавления полимера и даже до температуры кипения воды [6].

Цель настоящего исследования заключается в прояснении механизма лазерного спекания полимерных структур, в том числе проводимых в режиме ПСЛС с использованием воды в качестве сенсибилизатора нагрева с помощью мультиспектральной термографии и численного моделирования.

Материалы и методы

В работе использовался полилактид (ПЛА) марки *Natureworks 4043D* (США) (ММ 100 kDa, $T_m = 155\text{--}160^\circ\text{C}$ и $T_g = 55\text{--}60^\circ\text{C}$). ПЛА измельчали в механической мельнице при $T = -22^\circ\text{C}$ и с помощью сита отбирали целевую фракцию с размером частиц $< 100 \mu\text{m}$. Часть частиц покрывали слоем хитозана (ММ 80 kDa, степень деацетилирования 0.85) в соответствии с [5]. Характеризация микрочастиц проводилась с помощью оптического 3D микроскопа HRM-300 Series (Huvitz, Корея).

ПСЛС структур проводилось на установке, состоящей из непрерывного Тм-лазера ($\lambda = 1.96 \mu\text{m}$, $P = 3 \text{ W}$), оптической системы с гальваносканером и системы для формирования слоёв порошкового материала [5]. Диаметр лазерного пятна с гауссовым распределением

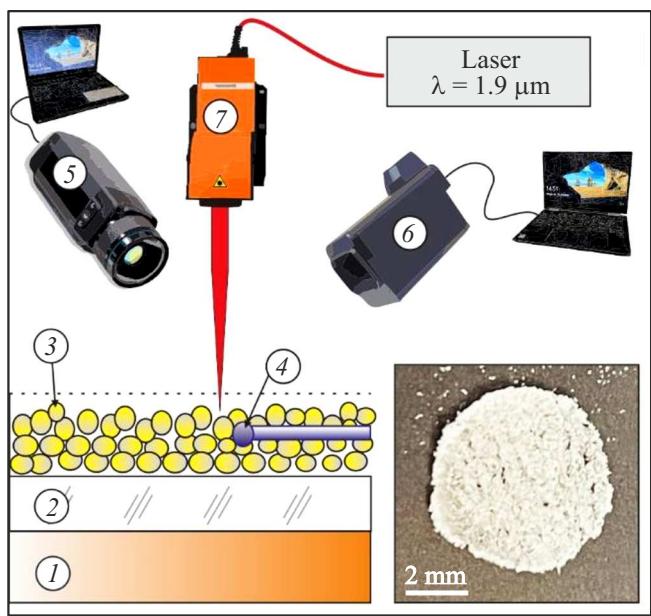


Рис. 1. Схема калибровочного стенда на установке ПСЛС: 1 — медный нагреватель, 2 — сапфировая пластина, 3 — микрочастицы полимерного материала, 4 — игольчатая термопара, 5 — тепловизионная камера FLIR, 6 — термограф ИРТИС, 7 — гальваносканер. На вставке приведено изображение спеченной структуры.

интенсивности составлял $280 \mu\text{m}$. Вода наносилась с помощью ультразвукового увлажнителя XA0065 (Diymore, Китай). Однослойные конструкции в виде диска диаметром 6 mm формировались в слое микрочастиц толщиной 1 mm при скоростях перемещения лазерного пятна $v = 15, 25$ или 50 mm/s с плотностью 12 mm^{-1} . Структуры формировались из исходных/покрытых хитозаном полимерных микрочастиц с использованием увлажнения и без него.

Термография производилась с помощью тепловизора FLIR A600 (FLIR Systems, США) (диапазон регистрации $8-11 \mu\text{m}$, частота кадров 100 Hz) и термографа ИРТИС (ИРТИС, Россия) ($3-5 \mu\text{m}$, 2 Hz). Калибровка приборов осуществлялась с применением медного нагревателя с сапфировой пластиной толщиной 1 mm и игольчатой термопары диаметром $100 \mu\text{m}$, размещенной в верхнем слое полимерных микрочастиц (рис. 1), который наносился на поверхность пластины. Калибровка включала следующие этапы: 1) установка температуры, 2) выдержка, 3) регистрация температуры с помощью термографов и игольчатой термопары. Отметим, что при регистрации относительно высоких температур полимерных микрочастиц, по сравнению с комнатной температурой окружающих объектов, влиянием переотражения внешних температурных полей можно пренебречь.

Исследование микроструктуры конструкций проводилось при помощи сканирующего электронного микроскопа PHENOM ProX (Phenom World, Нидерланды). Для этого конструкции заливали эпоксидной смолой

и на микротоме Leica EM UC7 (Германия) получали поперечные срезы толщиной $300 \mu\text{m}$. Для оценки степени воздействия на микрочастицы нагрева при лазерном спекании применялся метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра Phoenix DSC 204 (Netzsch, Германия) при скорости нагрева 10 K/min . Моделирование температурных полей проводилось с использованием Matlab Laser Toolbox [7]. Для расчётов использовались данные о доле поглощенного лазерного излучения с $\lambda = 1.94 \mu\text{m}$ в слое микрочастиц полилактида ($\sim 32 \%$) и доле отраженного излучения от такого слоя ($\sim 40 \%$) из работы [8]. Все результаты представлены в виде среднего и стандартного отклонения. Для сравнения выборок между собой использовался непараметрический U-тест Манна-Уитни. Отличие считалось значимым при $p < 0.05$.

Результаты и дискуссия

Исследование исходных микрочастиц с помощью оптического микроскопа показало, что их размер составляет $64 \pm 23 \mu\text{m}$. Частицы ПЛА в проходящем и в отраженном свете отчетливо выделялись в виде ярко светящихся областей. Последнее указывает на возможное наличие микронеоднородностей, рассеивающих падающий свет. В то же время на изображениях в темном поле поперечного среза полимерных частиц светлыми пикселями выделяется только их контур, что свидетельствует о преобладании микронеоднородностей исключительно на поверхности, а не в объеме частиц. Именно наличие таких микронеоднородностей и высокое рассеяние света на них могут объяснить механизм нагрева исходных микрочастиц, несмотря на низкий коэффициент поглощения лазерного излучения у материала ПЛА.

Калибровочные эксперименты продемонстрировали, что ошибки при измерении температуры микрочастиц с помощью тепловизора и термографа существенно зависят от величины „реальной“ температуры T_{real} , контролируемой игольчатой термопарой (рис. 2, a). В диапазоне от 50 до 160°C оба прибора показывают более низкие по сравнению с T_{real} температуры. При $T_{\text{real}} = 160^\circ\text{C}$ эта разница составляет $12 \pm 4^\circ\text{C}$ и $28 \pm 6^\circ\text{C}$ для FLIR и ИРТИС соответственно. Полученные зависимости, вероятно, обусловлены изменением микроструктуры слоя полимерных частиц. Мы полагаем, что локальный максимум связан с процессами „холодной кристаллизации“, наблюдаемыми на ДСК (рис. 2, b), в то время как резкое снижение значений в области 160°C обусловлено плавлением полимера. На вставках рис. 2, a видно, что при $T_{\text{real}} \sim 160^\circ\text{C}$ слой полимера расплавился и из белого стал прозрачным.

ДСК выявила уменьшение энталпии релаксации и плавления полилактида в конструкциях, что указывает на то, что структура полимера в конструкциях становится более приближенной к равновесной аморфной фазе. Вероятно, лазерное воздействие в режиме $v = 15 \text{ mm/s}$

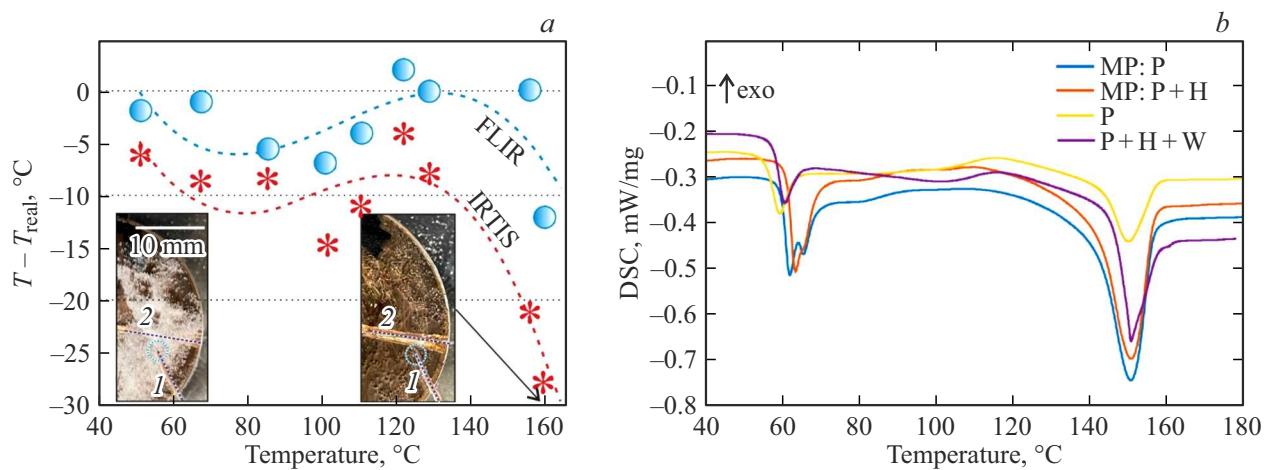


Рис. 2. (а) Отличие температур поверхностного слоя полимерных микрочастиц, измеренных термографами и термопарой (T_{real}) с кубическими трендами. На вставках показаны части нагревателя со слоем микрочастиц при $T_{\text{real}} = 40^{\circ}\text{C}$ и 160°C . 1 — термопара, 2 — встроенная в диск термопара. (б) ДСК для микрочастиц исходных (mp: P) и с хитозаном (mp: P+H), а также для конструкций ($v = 15 \text{ mm/s}$) из исходных микрочастиц (P) и увлажненных микрочастиц с хитозаном (P+H+W).

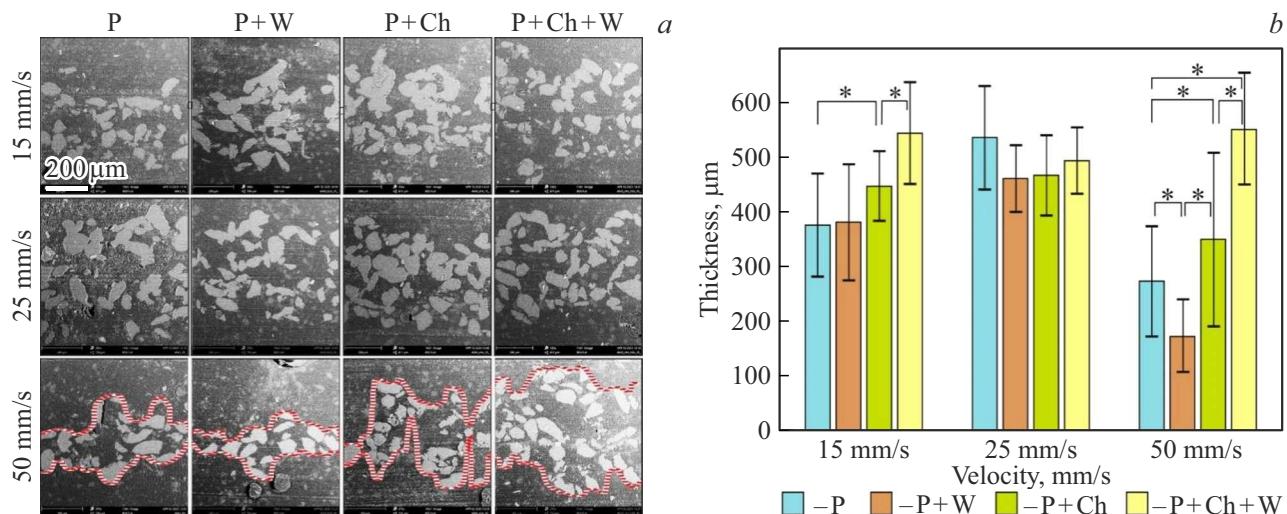


Рис. 3. Характеризация полученных однослойных структур из различных микрочастиц полимера в различных режимах. (а) СЭМ изображения поперечных срезов. Красными точечными линиями выделены верхние и нижние границы структур, полученные при обработке изображений. (б) Зависимости толщин однослойных структур от используемого материала и обработки водой: P — полимер, P+W — полимер+вода, P+Ch — полимер+хитозан, P+Ch+W — полимер+хитозан+вода.

($F = 22 \text{ J/cm}^2$) и выше вызывает плавление микрочастиц в объеме, а не спекание поверхностями.

Из рис. 3 видно, что для всех режимов происходит образование однослойных спеченных структур. При $v = 15$ и 50 mm/s наименьшие толщины регистрируются для исходных частиц с увлажнением и без, а наибольшие — для увлажненных частиц с хитозаном. Интересно, что для последних толщины структур не зависят от скорости v .

На рис. 4 показаны профили температуры вдоль треков при ПСЛС. Независимо от типа частиц и наличия увлажнения на кривых выделяется несколько характерных участков. В области начала трека температура быстро возрастает, после чего ее рост замедляется вплоть до

приближения к лазерному пятну, где наблюдается еще один резкий ее подъем, за которым следует стремительное уменьшение. На кривых фиксируются значительные флюктуации температуры, усиливающиеся с приближением к лазерному пятну. Профили мало различаются между собой при неизменной скорости движения лазерного пятна. Наиболее заметные изменения происходят при варьировании скорости v : с ее увеличением кривые постепенно приближаются к горизонтальной оси.

Результаты моделирования по распределению температуры при лазерном воздействии согласуются с экспериментальными данными (рис. 4). Наибольшие отклонения наблюдаются в области лазерного пятна из-за ограниченной разрешающей способности термографи-

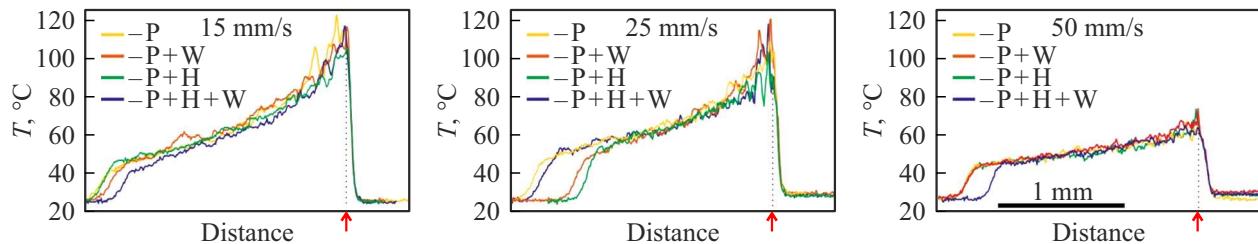


Рис. 4. Профили температуры вдоль треков в плоскости оптической оси при ПСЛС по данным FLIR. Обозначения, как на рис. 3. Красной стрелкой отмечено положение оптической оси. Расшифровка обозначений P, P+W, P+H, P+H+W приведена на рис. 3.

стрирующей аппаратуры, а для термографов ИРТИС — также из-за низкой частоты кадров. Оценки показывают, что низкое пространственное разрешение приводит к тому, что измеренная максимальная температура вблизи оптической оси для FLIR составляет 0.7 ± 0.1 от значения, которое было бы зарегистрировано при высокой разрешающей способности. Для ИРТИС этот показатель еще ниже и составляет 0.2 ± 0.1 .

Заключение

Калибровочные измерения показали, что терморегистрирующая аппаратура может существенно занижать температуру поверхностного слоя микрочастиц, особенно при приближении к температуре плавления полимера. При этом данные термографии, выполненной тепловизором FLIR, можно использовать для анализа распределения температуры, за исключением области лазерного пятна. Характеристики спеченных структур зависят от состава частиц и условий обработки, при этом более воспроизводимый результат спекания наблюдается для увлажненных микрочастиц, покрытых хитозаном. В механизме лазерного спекания важная роль принадлежит микроструктуре поверхности микрочастиц, которая влияет на оптические свойства. Результаты исследования могут использоваться для оптимизации аддитивной технологии ПСЛС.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W. Han, L. Kong, M. Xu. International J. Extreme Manufacturing, **4** (4), 042002 (2022). DOI: 10.1088/2631-7990/ac9096
- [2] H.M. Yehia, A. Hamada, T.A. Sebaey, W. Abd-Elazem. J. Manufacturing and Materials Processing, **8** (5), 197 (2024). DOI: 10.3390/jmmp8050197
- [3] Y.A. Gueche, N.M. Sanchez-Ballester, S. Cailleaux, B. Bataille, I. Soulairol. Pharmaceutics, **13** (8), 1212 (2021). DOI: 10.3390/pharmaceutics13081212
- [4] В.Н. Баграташвили, Е.Н. Антонов, В.К. Попов, В.И. Юсупов. Патент № 150514. 20.02.2015. Бюл. № 5.
- [5] Н.В. Минаев, Т.С. Демина, С.А. Минаева, А.А. Дулясова, Е.Д. Минаева, С.А. Гончуков, Т.А. Акопова, П.С. Тимашев. Изв. РАН. Сер. Физ., **84** (11), 1530-6 (2020). DOI: 10.3103/S1062873820110192
- [6] Е.Д. Минаева. Лазерно-индуцированное формирование биосовместимых конструкций из полимерных материалов и лазерная биопечать клеточными агрегатами для тканевой инженерии. Автореф. канд. дис. (НИИУ МИФИ, М., 2024).
- [7] I. Hernando, M.A. Renderos, M. Cortina, J.E. Ruiz, J.I. Arrizubieta, A. Lamikiz. In: *Procedia CIRP (LANE 2018)*. (Elsevier, 2018) vol. 74, p. 674–678. DOI: 10.1016/j.procir.2018.08.045
- [8] G.R.B.E. Römer, A.J. Huis in't Veld. In: *Physics Procedia (6th International Conference on Laser Assisted Net Shape Engineering)*, (Elsevier, 2010) vol. 5 (Part B), p. 413–419. DOI: 10.1016/j.phpro.2010.08.068