



## Cooling Down Process Effects on the Mechanical and Crystalline Properties of PA12 Parts Produced by Selective Laser Sintering

### ARTICLE INFO

#### Article Type

Original Research

#### Authors

Kiani A.<sup>1</sup> MSc,  
Foroozmehr E.\*<sup>1</sup> PhD,  
Badrossamay M.<sup>1</sup> PhD

#### How to cite this article

Kiani A, Foroozmehr E, Badrossamay M. Cooling Down Process Effects on the Mechanical and Crystalline Properties of PA12 Parts Produced by Selective Laser Sintering. Modares Mechanical Engineering, 2020;20(4):853-862.

<sup>1</sup>Manufacturing Department, Mechanical Engineering Faculty, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

#### \*Correspondence

Address: Mechanical Engineering Department, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran, Postal Code: 8415683111  
Phone: +98 (31) 33915238  
Fax: +98 (31) 33912628  
eforoozmehr@cc.iut.ac.ir

#### Article History

Received: May 20, 2019  
Accepted: September 03, 2019  
ePublished: April 17, 2020

### ABSTRACT

Selective laser sintering is one of the most popular additive manufacturing techniques used in recent years, due to its capability to build complicated geometries without the support structure. Thermal history plays a major role in the mechanical properties of the final product. In this research, the effects of different cooling down processes on mechanical properties of PA12 parts produced by selective laser sintering have been investigated. For this purpose, temperature changes of different points inside the powder bed during the built and cool down process have been monitored and recorded. Crystallization kinetics for the produced parts has been investigated by the non-isothermal crystallization model to help the interpreting of the results. Differential scanning calorimetry and X-ray powder diffraction (XRD) analysis were performed to find the degree of crystallinity and its possible correlation with mechanical properties. The results indicated that the parts cooled with the lower cooling rate showed 5% higher tensile strength and 10% more crystalline structure fraction comparing with the other two cool down methods. The results of crystallization kinetics for the produced parts by non-isothermal crystallization model showed that a lower cooling down rate led to slower crystallization in the component. The degree of crystallinity of the slow cooling down parts was about 10 percent more than the other samples. Based on the XRD results, the crystalline structure of the parts in all cooling down processes was the same ( $\gamma$  form crystal).

**Keywords** Selective Laser Sintering; Thermal History; Crystallization Rate; Crystalline Structure; Preheat; PA12

### CITATION LINKS

[1] Laser additive manufacturing, materials, design ... [2] Implications on design of rapid ... [3] Additive manufacturing: Technology, applications and ... [4] Progress in additive manufacturing and rapid ... [5] Rapid prototyping of large scale aerospace ... [6] Manufacture of the die of an automobile deck ... [7] Analysis of material aging and the influence on the mechanical ... [8] Additive fabrication technologies applied to medicine and ... [9] Additive manufacturing ... [10] Performance limitations in polymer laser ... [11] Mechanical characterization of 3D-printed ... [12] 3dsystems.com ... [13] EOS GmbH electro optical ... [14] Laser sintering of polyamides and other ... [15] Temperature history within laser sintered part cakes and ... [16] Investigating mechanical anisotropy and end-of-vector effect in laser-sintered ... [17] Computer modeling for injection molding: Simulation, optimization, ... [18] On the difference in material structure and fatigue properties of nylon specimens ... [19] Effects of processing on microstructure and properties of ... [20] Thermal history correlation with mechanical properties for polymer ... [21] Impact of extended sintering times on mechanical properties in PA-12 parts ... [22] Crystalline structure and morphology in nylon-12: A small-and ... [23] Nylon plastics ... [24] Handbook of polymer ... [25] Kinetics of phase ... [26] Kinetics of non-isothermal ... [27] Crystallization kinetics during polymer processing—analysis of available approaches for ... [28] Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of polyamide 12 ... [29] Some aspects of nonisothermal crystallization of ... [30] Some aspects of nonisothermal crystallization ... [31] Characterization and modeling of non-isothermal ... [32] Simulation of warpage induced by non-isothermal ... [33] Crystallization kinetics of polyamide 12 during ... [34] ASTM D638–10, standard test method for tensile ... [35] Deterioration of polyamide powder properties in ... [36] Crystallization and component properties of ... [37] Investigation into crystallinity and degree ... [38] The enthalpy of fusion and degree of crystallinity of polymers... [39] Quantification of isothermal crystallization ... [40] Crystalline transitions ...

## بررسی تاثیر نرخ سردشدن قطعه پس از اتمام فرآیند تفجوشی انتخابی با کمک لیزر بر خواص مکانیکی و ساختار کریستالی پلی‌آمید ۱۲

علی کیانی MSc

گروه ساخت و تولید، دانشکده مکانیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

احسان فروزمهر PhD

گروه ساخت و تولید، دانشکده مکانیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

محسن بدرسمای PhD

گروه ساخت و تولید، دانشکده مکانیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

### چکیده

فرآیند تفجوشی انتخابی با کمک لیزر به دلیل قابلیت تولید قطعات با هندسه پیچیده همراه با عدم نیاز به ساپورت‌گذاری بین روش‌های ساخت افزودنی از استقبال بسیاری برخوردار است. با وجود تحقیقات فراوان در این فرآیند هنوز پژوهش‌ها در زمینه تاثیر تاریخچه حرارتی بر بهبود خواص نهایی قطعات ساخته شده ادامه دارد. در این مطالعه تاثیر روش‌های متفاوت سردکردن قطعات پس از اتمام فرآیند تفجوشی انتخابی با کمک لیزر، بر خواص مکانیکی شامل استحکام و ازدیاد طول قبل از شکست قطعات از جنس پلی‌آمید ۱۲ بررسی شده است. برای این منظور پس از اتمام فرآیند قطعات به سه روش با نرخ‌های متفاوت سرد شده و تغییرات دمای قطعات حین سردشدن توسط ترموکوپل‌های تعبیه شده درون پودر ثبت شده است. به منظور تفسیر بهتر نتایج نرخ تشکیل کریستال در پلیمر توسط مدل تشکیل کریستال غیرهم‌دمای بررسی و در حالت‌های مختلف با یکدیگر مقایسه شده است. برای بررسی وضعیت شبکه کریستالی، از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی و تفرق اشعه ایکس نیز بهره گرفته شده است. نتایج نشان می‌دهد که مقدار استحکام مکانیکی در حالت سردشدن آرام حدود ۵٪ و مقدار شبکه کریستالی نیز به میزان ۱۰٪ نسبت به دو حالت دیگر افزایش داشته است. بررسی نرخ تشکیل کریستال با استفاده از مدل تشکیل کریستال غیرهم‌دمای ناکامورا نیز نشان می‌دهد که هرچه نرخ سردکردن آرام‌تر باشد مدت زمان بیشتری برای تشکیل شبکه کریستالی لازم خواهد بود. نرخ تشکیل کریستال آرام‌تر منجر به افزایش میزان درصد شبکه کریستالی در قطعات شد که استحکام بیشتر این نمونه‌ها را توجیه می‌نماید. نتایج آزمون تفرق اشعه ایکس نیز حاکی از تشکیل یک نوع کریستال از نوع گاما در ساختار تمامی نمونه‌ها بود.

**کلیدواژه‌ها:** تفجوشی انتخابی با کمک لیزر، تاریخچه حرارتی، نرخ تشکیل کریستال، ساختار کریستالی، پیش‌گرم، پلی‌آمید ۱۲

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۲/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۶/۱۲

\*نویسنده مسئول: eforoozmehr@cc.iut.ac.ir

### ۱- مقدمه

فرآیندهای ساخت افزودنی یا واژه عام‌تر چاپ سه‌بعدی، به دسته‌ای از تکنولوژی‌ها اطلاق می‌شود که جهت ساخت قطعه نهایی مستقیماً از مدل سه‌بعدی قطعه، به صورت لایه به لایه اقدام می‌نماید. مزیت اصلی روش‌های ساخت افزودنی توانایی آنها در تولید قطعات با هندسه پیچیده و بدون نیاز به ابزار نسبت به آنچه که در روش‌های سنتی وجود دارد، است [1, 2]. تا به امروز

فرآیندهای زیادی ابداع شده است که در دسته روش‌های ساخت افزودنی قرار می‌گیرند و تفاوت آنها در نوع مواد مورد پردازش و نحوه ساخت لایه‌ها است. از پرکاربردترین فرآیندهای ساخت افزودنی که تا به امروز تجاری‌سازی شده‌اند، می‌توان به استریولیتوگرافی (SLA)، مدل‌سازی با لایه‌نشانی رشته‌های پلیمری (Fused Deposition Modeling; FDM)، ذوب/زیتر انتخابی با کمک لیزر (Selective Laser Sintering\Melting; SLS\SLM)، جت متصل‌کننده و لایه‌نشانی مستقیم فلز (Direct Metal Deposition; DMD) اشاره نمود [3, 4]. به دلیل پیشرفت‌های انجام‌شده طی بیست سال گذشته، روش‌های ساخت افزودنی توانسته‌اند از کاربردهایی چون نمونه‌سازی و مدل‌سازی به تولید قطعات نهایی در صنایع مختلف مانند هوافضا [5]، اتومبیل‌سازی [6, 7]، پزشکی [8] و معماری دست یابند.

روش SLS و SLM هر دو بر پایه ذوب بستر پودر (Powder Bed Fusion) بوده و با استفاده از منبع حرارتی لیزر سطح مقطع قطعه را روی بستر از پیش نشانده‌شده اسکن می‌نمایند [9]. در روش SLS، ماده اولیه به صورت پودر روی سطح که بستر ساخت نامیده می‌شود، توسط یک تیغه یا غلطک گسترانده و لایه مورد نظر از سطح مقطع جسم توسط لیزر اسکن می‌شود. در اثر حرکت پرتوی لیزر روی سطح، ذرات پودر ذوب و متصل می‌شوند. پس از اتمام ساخت لایه، بستر ساخت به اندازه ضخامت لایه پایین رفته و پودر جدید روی سطح گسترده شده و مجدداً عملیات اسکن توسط لیزر صورت می‌پذیرد. به این ترتیب، ساخت لایه به لایه قطعه انجام می‌گیرد. روش SLS بیشتر برای مواد پلیمری و کامپوزیت‌های پایه پلیمری و روش SLM اغلب برای فلزات و سرامیک‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [10]. به دلیل تولید قطعات با استحکام مناسب و عدم نیاز به ساپورت‌گذاری برای قطعات، روش SLS در مقایسه با روش‌های دیگر مانند FDM و SLA، توانایی تولید قطعات با پیچیدگی هندسی بیشتر را دارد [11]. از فرآیند SLS امروزه برای ساخت قطعات نهایی کاربردی در صنایع مختلف مانند اتومبیل‌سازی، هوافضا و پزشکی استفاده می‌شود.

همان‌گونه که اشاره شد فرآیند تفجوشی انتخابی با کمک لیزر (Selective Laser Sintering) از جمله روش‌هایی است که برای ساخت قطعات از جنس پلیمر و کامپوزیت‌های پایه پلیمری کاربرد دارد. امروزه پرمصرف‌ترین ماده در فرآیند SLS پلیمر پلی‌آمید ۱۲ است [1]. این پلیمر به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند پنجره پردازش باز و خواص مکانیکی مناسب، گسترش فراوانی یافته است. از دیگر مواد پلیمری که به صورت تجاری برای فرآیند SLS تولید شده است، می‌توان به پلی‌استایرن، پلی‌اورتان، و پلی‌آمید ۱۱ اشاره نمود [12, 13].

فرآیند SLS از لیزر به عنوان منبع حرارتی برای ساخت قطعات از ماده اولیه که به صورت پودر روی بستر ساخت گسترده می‌شود، استفاده می‌نماید. از عوامل مهم موثر بر فرآیند می‌توان به توان و

مکانیکی و ازدیاد طول قبل از شکست نمونه‌های پلیمر پلی‌آمید ۱۲ بررسی نمود. وی نتیجه گرفت که نرخ سرد شدن سریع، تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر نسبت ساختار کریستالی نسبت به ساختار آمورف ماده نداشته و بیشتر بر میزان درهم‌تنیدگی ساختار آمورف تاثیرگذار است. به همین دلیل ازدیاد طول قبل از شکست نمونه‌های سرد شده با سرعت بالا به میزان ۱۰٪ بیشتر از نمونه‌های عادی بود. تیلور<sup>[20]</sup> تغییرات دمای قطعات حین ساخت را توسط دوربین حرارتی پرسرعت مورد بررسی قرار داد؛ سپس میانگین دمای هر لایه از قطعات ساخته شده را ثبت و از آن برای پیش‌بینی محل شکست قطعات در آزمون کشش استفاده نمود. در نهایت نتیجه گرفت در لایه‌هایی که افت دما از مقدار پیش‌فرض بیش از ۳ درجه بوده است، در آزمون کشش از خود ضعف نشان خواهد داد و به بیان دیگر تاریخچه دمایی قطعه حین ساخت به‌طور مستقیم بر خواص مکانیکی اثرگذار است. کرافت و همکاران<sup>[21]</sup>، در بررسی خود به مقایسه خواص مکانیکی قطعات ساخته شده به روش‌های مختلف ساخت افزودنی پلیمری پرداختند. آنها روش SLS را با روش ذوب چندنازله (Multijet Fusion; MJF) و زینتر سطح بزرگ تصویری (Large Area Projection Sintering; LAPS) در واقع مدت زمان اعمال انرژی برای ذوب بوده است؛ به‌طوری که در هر دو روش، در مقایسه با SLS، انرژی حرارتی در زمان بیشتری به محل ساخت اعمال می‌شود. برای هر سه روش از ماده اولیه PA12 استفاده و نتیجه گرفته شد روش LAPS و MFJ به ترتیب ۱۰ و ۲/۵ برابر ازدیاد طول قبل از شکست بیشتری نسبت به SLS ایجاد می‌نمایند. آنها دلیل این رخداد را زمان بیشتر اعمال انرژی در این روش‌ها و در نتیجه ذوب بهتر ذرات پودر در لایه‌ها نسبت به SLS بیان نمودند. همچنین سرد شدن سریع‌تر قطعات در روش LAPS نسبت به SLS عامل دیگری در بهبود مقدار ازدیاد طول قبل از شکست عنوان شد. این پژوهش نشان می‌دهد که سرعت سرد شدن پس از ساخت تا چه میزان می‌تواند بر خواص مکانیکی تاثیرگذار باشد.

از آنجایی که پلی‌آمید ۱۲ از نوع پلیمرهای نیمه‌کریستالی است، تاریخچه حرارتی تاثیر مستقیمی بر ساختار کریستالی آن خواهد داشت؛ لذا بررسی تاثیر تغییرات دما بر ساختار کریستالی ماده می‌تواند در توجیه رفتار مکانیکی مفید باشد. نشان داده شده است که با تغییر سرعت سرد شدن پلیمر از حالت مذاب، نوع و درصد شبکه کریستالی متفاوت خواهد بود<sup>[22]</sup>. شبکه کریستالی در پلیمرهای نیمه‌کریستالی، به‌طور مستقیم با تاریخچه حرارتی ارتباط دارد<sup>[23]</sup>. پژوهشگران برای نشان دادن این ارتباط از مدل‌های ریاضی استفاده می‌کنند که اغلب تابع دما و زمان هستند. به‌طور کلی مدل‌های تشکیل کریستال در پلیمرها را می‌توان به دو دسته هم‌دما و غیرهم‌دما تقسیم‌بندی نمود<sup>[24]</sup>. منظور از حالت هم‌دما، حالتی است که در آن فرآیند تشکیل کریستال در دمای ثابت رخ داده و طی آن دمای ماده ثابت می‌ماند. در سوی دیگر حالت

سرعت اسکن لیزر، قطر پرتو لیزر، فاصله بین خطوط اسکن، ضخامت لایه و دمای پیش‌گرم بستر ساخت اشاره نمود. یکی از مهم‌ترین عوامل در انجام فرآیند، کنترل محفظه دستگاه از نظر حرارتی است؛ به‌نحوی که با شروع ساخت، تغییرات حرارتی ناشی از برخورد لیزر با سطح پودر و اعمال انرژی منجر به اعوجاج لایه در حال ساخت نشود. به این منظور، اقداماتی از قبیل پیش‌گرم سطح پودر قبل از شروع فرآیند (حدود ۱۰ درجه کمتر از دمای ذوب پودر)، نگهداری قطعه در دمای بالا حین ساخت در محفظه (حدود ۱۵۰ الی ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد) و سرد شدن آرام پس از اتمام فرآیند اتخاذ می‌شود. به بیان دیگر، این اقدامات باعث می‌شود تا قطعه از زمان شروع ساخت تا پایان کار و خروج از دستگاه، شرایط حرارتی خاصی را تجربه نماید. این شرایط حرارتی را تاریخچه حرارتی می‌نامند. گرچه تمامی این اقدامات به جهت ساخت موفقیت‌آمیز قطعات در فرآیند SLS صورت می‌پذیرد، اما خود بر خواص مکانیکی تاثیرگذار خواهد بود. بررسی فرآیند SLS از نظر حرارتی نشان می‌دهد که علی‌رغم پیشرفت‌های فراوان در این رابطه، هنوز مشکلاتی وجود دارد که می‌تواند بر خواص مکانیکی قطعات نهایی تاثیرگذار باشد<sup>[10]</sup>. یکی از این پارامترها، توزیع ناهمگون دمای سطح بستر ساخت حاصل از پیش‌گرم است. گودریچ و همکاران<sup>[14]</sup> نشان دادند که تغییرات دمای سطح بستر منجر به تغییر خواص مکانیکی قطعات بسته به محل ساخت آنها در بستر خواهد شد. آنها با بهبود سیستم پیش‌گرم سطح و توزیع یکنواخت‌تر دما، به قطعات با خواص مکانیکی با اختلاف کمتر نسبت به حالت اولیه رسیدند. همچنین نشان دادند که پلیمر پلی‌آمید ۱۱ در مقایسه با پلی‌آمید ۱۲ نسبت به تغییرات دمای سطح حساسیت بیشتری دارد. علاوه بر دمای سطح بستر ساخت، توزیع دمای درون پودر نیز در نقاط مختلف متفاوت است. جوزپیت و اشمید<sup>[15]</sup>، با استفاده از یک سری سنسور تماسی اندازه‌گیری دما داخل محفظه ساخت، تغییرات دمای نقاط مختلف پودر در امتداد جهت ساخت را به‌دست آوردند. همچنین نحوه خنک شدن پودر در نقاط مختلف را بررسی کردند و نتیجه گرفتند که قطعات بسته به محل ساخت در بستر پودر تاریخچه حرارتی متفاوتی را تجربه می‌نمایند. از نظر استحکام تسلیم قطعات تولید شده به روش SLS با روش تزریق پلاستیک (Injection Molding-IM) فاصله چندانی ندارند؛ لکن از نظر ازدیاد طول قبل از شکست، مقادیر مربوط به قطعات IM به میزان دو تا سه برابر قطعات ساخته شده به روش SLS هستند<sup>[16]</sup>. این اختلاف عمدتاً به دلیل تفاوت دو فرآیند از نظر وارد شدن نیروهای برشی به پلیمر در زمان تزریق در قالب و نرخ سرد شدن سریع قطعات در روش IM نسبت به فرآیند SLS است<sup>[17, 18]</sup>. به همین دلیل بخشی از پژوهش‌ها در فرآیند SLS به بررسی و بهینه‌سازی رفتار قطعات از نظر چقرمگی و ازدیاد طول قبل از شکست تمرکز داشته است. زرین‌قلم<sup>[19]</sup> در پژوهشی به بررسی تاثیر نرخ سرد شدن قطعه پس از ساخت پرداخته و اثر نرخ‌های سرد شدن متفاوت را بر استحکام

آزمون‌های هم‌دما در دماهای متفاوت که از طریق روش گرماسنجی تفاضلی روبشی روی نمونه ماده انجام می‌شود، به‌دست می‌آید. در نهایت با استفاده از مقدار نیمه‌زمان تشکیل کریستال (رابطه ۴) و توان آورامی  $n$ ، نرخ تشکیل کریستال مدل ناکامورا  $K(T)$  از رابطه (۳) تعیین و مقدار نسبی درصد کریستالی ماده از رابطه (۲) محاسبه خواهد شد.

در فرآیند SLS، دمای هر لایه پس از اسکن توسط لیزر، از دمای ذوب سریعاً به دمای بستر کاهش یافته و پس از پایان ساخت با نرخ بسیار آرام تا دمای محیط سرد می‌شود. با توجه به تاریخچه حرارتی قطعه درون محفظه می‌توان گفت که به‌دلیل تغییرات دمای قطعه تا پایان فرآیند، مدل‌های غیرهم‌دما نزدیکی بیشتری برای توصیف رفتار ماده در فاز تشکیل کریستال دارند. *آمادو* و همکاران<sup>[31]</sup>، به بررسی نرخ تشکیل کریستال حین ساخت ۱۰ لایه اول یک قطعه پلیمری با استفاده از نرم‌افزار کامسول (Comsol Multiphysics) پرداختند. آنها از مدل ناکامورا به‌عنوان مدل نرخ تشکیل کریستال استفاده نمودند و نتیجه گرفتند که طی ۵ لایه اول، مقدار شبکه کریستالی تشکیل‌شده در لایه اول افزایش یافته است؛ لیکن از لایه ششم به بعد به‌دلیل دورشدن نقطه اثر لیزر از محل، تاثیر حرارتی کم و در نتیجه تغییرات میزان شبکه کریستالی ناچیز خواهد بود. در پژوهشی دیگر<sup>[32]</sup>، به بررسی همزمان تشکیل کریستال و اعوجاج قطعه در حال ساخت از جنس پلیمر *ico-PP* پرداختند. برای بررسی نرخ تشکیل کریستال از مدل ناکامورا استفاده و همزمانی شروع فرآیند تشکیل کریستال با بلندشدن لبه‌های نمونه ساخته‌شده از سطح ساخت را مدل نمود. *نوگاباور* و همکاران<sup>[28]</sup>، به بررسی دقت مدل ناکامورا در خصوص مدل‌سازی تشکیل کریستال در ماده پلیمری PA2200 پرداخت و ضرایب مربوط به  $K_0$  و  $K_g$  را به‌دست آوردند. آنها نتیجه گرفتند که مدل ناکامورا دقت مناسبی برای تعیین نرخ تشکیل کریستال در فرآیند SLS دارد. *ژائو* و همکاران<sup>[33]</sup>، مجدداً مقادیر ثابت مربوط به معادله (۴) را برای پلیمر PA2200 تعیین و در پایان نتیجه گرفت که برای پیش‌بینی خواص پلیمرها با استفاده از تاریخچه حرارتی قطعه درون محفظه و روش‌های نرم‌افزاری می‌توان درصد نسبی تشکیل کریستال را نسبت به نقاط مختلف بستر پودر تعیین نمود. در هیچ یک از منابع اشاره‌شده، تاریخچه حرارتی قطعه در زمان ساخت قطعه به‌طور تجربی مورد مطالعه قرار نگرفته و تنها به بررسی صحت نتایج مدل ناکامورا در تعیین نرخ تشکیل کریستال پرداخته شده است.

در این پژوهش، تاریخچه حرارتی قطعه درون محفظه ساخت مورد مطالعه قرار گرفته است. به این منظور ابتدا قطعات نمونه آزمون کشش ساخته شده و سپس به روش‌های متفاوت تا دمای محیط سرد شدند. این عمل منجر به تغییر تاریخچه دمایی قطعات نسبت به یکدیگر شده و می‌تواند بر استحکام مکانیکی اثرگذار باشد. جهت بررسی تغییرات دمای قطعات در طول فرآیند، تعدادی ترموکوپل روی بستر ساخت در مکان‌های مختلف قرار داده شد به

غیرهم‌دما برای وضعیتی است که حین کاهش دمای ماده، فرآیند تشکیل کریستال‌ها به وقوع می‌پیوندد. برای هر حالت، روابط ریاضی بر اساس آزمایشات تجربی پیشنهاد شده است. رابطه زیر یکی از رایج‌ترین مدل‌های ارائه‌شده برای تعیین نرخ تشکیل شبکه کریستالی پلیمر در حالت هم‌دما که توسط *آورامی* ارائه شده است را نشان می‌دهد<sup>[25]</sup>.

$$x(t) = 1 - \exp(-k(T) t^n) \quad (1)$$

در رابطه فوق، منظور از  $x(t)$  میزان شبکه کریستالی تشکیل‌شده نسبت به کل شبکه کریستالی قابل تشکیل در ماده (Relative Degree of Crystallization) است. مقادیر  $n$  و  $k(T)$  نیز به‌ترتیب توان آورامی (مربوط به مکانیزم هسته‌گذاری و رشد کریستال در ماده) و نرخ تشکیل کریستال است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، مقدار نرخ تشکیل کریستال  $k$  تابع دما خواهد بود. برای محاسبه مقادیر مربوط به پارامترهای ذکرشده، یک سری آزمایشات تجربی روی ماده صورت می‌پذیرد و سپس با استفاده از داده‌های به‌دست‌آمده، مقدار  $n$  و  $k(T)$  محاسبه می‌شود. اما در واقع در بسیاری از فرآیندهای ساخت مواد پلیمری، تشکیل شبکه کریستالی حین سردشدن قطعه به وقوع می‌پیوندد. در این حالت نوع دیگر روابط ایجاد شده‌اند که مدل غیرهم‌دما نامیده می‌شوند. در این مدل‌ها، با توجه به تغییر دما نسبت به زمان، نرخ رشد کریستال نسبت به زمان متغیر است. مدل‌هایی ارائه‌شده برای حالت غیرهم‌دما<sup>[26, 27]</sup> در واقع بر مبنای روش هم‌دمای *آورامی* ایجاد و توسعه داده شده است. در پژوهشی<sup>[28]</sup> یکی از بهترین مدل‌ها که در حالت غیرهم‌دما می‌تواند تغییرات میزان شبکه کریستالی را پیش‌بینی نماید، مدل ناکامورا بوده<sup>[29, 30]</sup> که رابطه آن عبارت است از:

$$x(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t K(T) d\tau\right)^n \quad (2)$$

در این مدل، پارامتر  $n$  همان توان آورامی و  $K(T)$  نرخ تشکیل کریستال ناکامورا بوده که نوع اصلاح‌شده نرخ رشد آورامی است و از رابطه (۳) تعیین می‌شود.

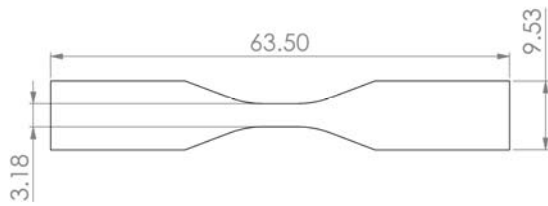
$$K(T) = k(T)^{\frac{1}{n}} = \ln(2)^{\frac{1}{n}} \left(\frac{1}{t_{1/2}}\right) \quad (3)$$

در رابطه فوق،  $K(T)$  نرخ تشکیل کریستال مدل ناکامورا و  $k(T)$  نرخ تشکیل کریستال آورامی است.  $t_{1/2}$  نیمه‌زمان تشکیل کریستال بوده و به مفهوم مدت زمانی است که ماده ۵۰٪ از شبکه کریستالی ممکن را تشکیل داده است. این پارامتر نقش مهمی در تعیین وضعیت نرخ تشکیل کریستال دارد. مقدار نیمه‌عمر تشکیل کریستال از رابطه زیر به‌دست می‌آید<sup>[27]</sup>:

$$\left(\frac{1}{t_{1/2}}\right) = K_0 \exp\left(-\frac{U}{R(T-T_\infty)}\right) \exp\left(\frac{-K_g(T+T_m)}{2T^2\Delta T}\right) \quad (4)$$

در رابطه فوق،  $U$  مقدار انرژی فعال‌سازی پخش مولکولی پلیمر (ژول بر مول)،  $R$  ثابت عمومی گازها (۸/۳۱۴ ژول بر مول) و  $T_m$  دمای ذوب تعادلی پلیمر بر حسب کلین است.  $T_\infty$  از رابطه  $T_\infty = T_G - 30$  تعیین می‌شود که در آن  $T_G$  دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر مورد نظر است. پارامترهای  $K_0$ ،  $K_g$  و  $n$  با استفاده از

(شکل ۲) با توجه به ابعاد ساخت دستگاه موجود، انتخاب شد [34] و برای هر روش سرد کردن، پنج نمونه ساخته شد.



شکل ۲) ابعاد نمونه ساخته شده برای آزمون کشش مطابق استاندارد ASTM D638

برای ساخت قطعات، پودر پلیمر پلی آمید ۱۲ با نام تجاری PA2200 محصول شرکت EOS آلمان مورد استفاده قرار گرفت. پودر به صورت ترکیبی از ۵۰٪ پودر نو (Virgin) و ۵۰٪ پودر یکبار استفاده شده، تهیه شد. ترکیب پودر نو و استفاده شده بدون تاثیر قابل توجه بر خواص مکانیکی قطعات نهایی، هزینه ساخت را (با توجه به قیمت بالای پودر) کاهش می دهد [35]. این کار امروزه در فرآیند SLS به طور معمول به منظور کاهش حجم مصرف پودر نو و در نتیجه کاهش هزینه های ساخت صورت می پذیرد. منظور از پودر استفاده شده، پودر زینت نشده اطراف قطعات ساخته شده در فرآیندهای قبلی است که پس از سرنده و دانه بندی، مجدد مورد استفاده قرار می گیرد.

#### ۲-۲- روش های سرد کردن متفاوت

بر اساس مطالعات قبل، نشان داده شده است که تاریخچه حرارتی قطعات درون محفظه ساخت بر ساختار کریستالی پلیمر و در نتیجه بر خواص مکانیکی قطعه نهایی موثر است [36]. این تاثیر هم از جهت مقدار تشکیل شبکه کریستالی و هم میزان درهم تنیدگی بخش آمورف پلیمر حائز اهمیت خواهد بود. به طور معمول قطعه پس از پایان ساخت به مدت زمان ۱۲ الی ۲۴ ساعت درون پودر نگهداری شده تا به دمای محیط برسد [37]. این منجر به نرخ سرد شدن بسیار آهسته شده و همین نرخ سرد شدن تاثیر قابل توجهی بر خواصی مانند ازدیاد طول قبل از شکست قطعات ساخته شده به روش SLS در مقایسه با روشی مانند تزریق قالب پلاستیک (Injection Molding) خواهد شد. نشان داده شده که افزایش نرخ سرد شدن قطعه پس از پایان ساخت می تواند بر مقدار استحکام مکانیکی و ازدیاد طول قبل از شکست قطعه اثرگذار باشد [19].

در پژوهش حاضر، تاثیر کاهش نرخ سرد شدن قطعه (سرد شدن طولانی مدت) پس از پایان فرآیند بررسی شده است. برای مطالعه این موضوع، سه روش سرد شدن متفاوت پس از ساخت در نظر گرفته شده است:

- روش اول: پس از پایان ساخت، گرمکن ها خاموش شده و قطعه درون پودر داخل دستگاه سرد می شود (نرخ سرد شدن حدود ۱۰ درجه بر دقیقه).

نحوی که امکان ثبت دمای داخل پودر از ابتدا تا پایان فرآیند فراهم شود (شکل ۱). از آنجایی که نرخ تشکیل کریستال در پلیمرهای نیمه کریستالی به طور مستقیم با نرخ کاهش دما وابسته است، از این رو با استفاده از تغییرات دمای داخل پودر، نرخ تشکیل کریستال با بهره گیری از مدل ناکامورا بررسی شده است. درصد شبکه کریستالی و نوع ساختار شبکه نمونه ها به ترتیب با استفاده از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (Differential Scanning Calorimetry; DSC) و آزمون تفرق اشعه ایکس (X-ray Radiation Diffraction; XRD) محاسبه شده است.



شکل ۱) جایگذاری ترموکوپل در بستر ساخت جهت ثبت تغییرات دمای داخل پودر، موقعیت ترموکوپل ها می تواند بسته به محل ساخت نمونه ها متفاوت باشد.

#### ۲- روش انجام آزمایشات

##### ۲-۱- ساخت نمونه

برای ساخت قطعات، از دستگاه SLS ساخته شده توسط گروه ساخت افزودنی دانشگاه صنعتی اصفهان با نام IUT-P100 استفاده شد. این دستگاه از یک لیزر CO<sub>2</sub> با توان حداکثر ۱۰ وات و پرتو متمرکز شده با قطر ۲۵۰ میکرومتر بهره می برد. محفظه ساخت با ابعادی به قطر ۱۰۰ میلی متر و ارتفاع ۱۰ میلی متر بوده و ماشین دارای یک سیستم پیش گرم حرارتی با قابلیت کنترل و تنظیم دمای سطح بسته به نوع ماده مورد پردازش است. پارامترهای ساخت استفاده شده برای قطعات در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱) پارامترهای استفاده شده برای ساخت نمونه های تست کشش

پارامتر	مقدار
توان لیزر	۱۰ وات
سرعت حرکت لیزر	۱۰۰ میلی متر بر ثانیه
فاصله بین خطوط اسکن	۱۰۰ میکرومتر
قطر پرتو لیزر	۲۵۰ میکرومتر
دمای پیش گرم	۱۷۸ درجه سانتی گراد
ضخامت لایه	۱۰۰ میکرومتر

جهت بررسی ارتباط تاریخچه حرارتی و خواص مکانیکی قطعات، نمونه تست کشش بر اساس استاندارد ASTM D 638 نوع پنجم

برای بررسی تاثیر نرخ سرد شدن بر سرعت تشکیل کریستالها بهره گرفته شده است. برای انجام آزمون XRD از دستگاه X'Pert MPD ساخت شرکت فیلیپس استفاده شد.

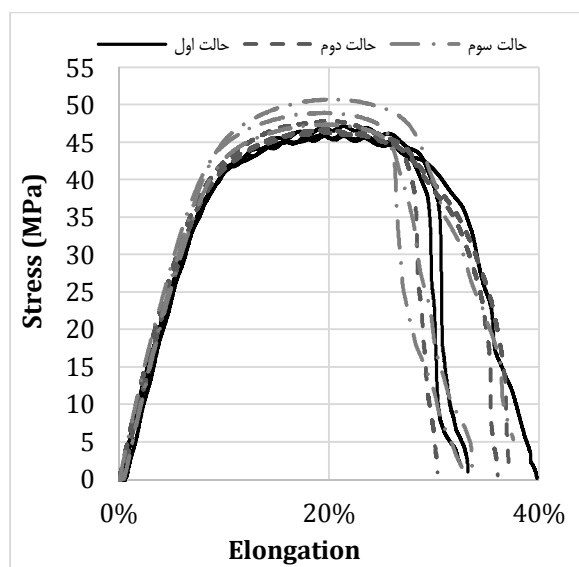
### ۳- نتایج

#### ۳-۲- خواص مکانیکی

مقدار حداکثر استحکام کششی و ازدیاد طول قطعات قبل از شکست به عنوان پارامترهای خواص مکانیکی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. برای هر حالت، سه نمونه آزمایش و در نهایت میانگین مقادیر اندازه‌گیری شده همراه با انحراف معیار محاسبه شد. شکل ۳ و نمودار ۱، نتایج استحکام مکانیکی سه روش سرد شدن نشان می‌دهند. برای هر حالت سه نمودار ترسیم شد و نتیجه کلی برای مقایسه در جدول ۲ آورده شده است.



شکل ۳) نمونه‌های سرد شده به سه روش ساخته شده مختلف (برای هر حالت سه نوبت آزمون انجام شده است)



نمودار ۱) استحکام مکانیکی مربوط به نمونه‌های سرد شده به سه روش (برای هر حالت سه نوبت آزمون انجام شده است)

- روش دوم: پس از پایان فرآیند قطعه درون دستگاه با نرخ حدود ۱/۰ درجه بر دقیقه به مدت ۴۰ دقیقه و سپس با نرخ ۱ درجه بر دقیقه تا دمای محیط سرد می‌شود.

- روش سوم: قطعه به مدت یک ساعت پس از پایان فرآیند در دمای ۱۶۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری شده، سپس به مدت ۴۰ دقیقه با نرخ حدود ۱/۰ و پس از آن با نرخ ۱ درجه بر دقیقه خنک شده است.

لازم به ذکر است که سرعت خنک شدن در این حالت‌ها وابسته به تغییرات تنظیمات مربوط به گرمکن‌های دستگاه بوده و نمی‌تواند خیلی متنوع باشد. به این معنی که نرخ‌های اشاره شده در بالا حاصل یک سری آزمایشات اولیه روی تاثیر تغییر توان گرمکن‌ها بر نرخ سرد شدن پودر بوده که در نهایت سه روش فوق برای بررسی انتخاب شده است. نرخ ۱ درجه بر دقیقه، بیشترین سرعت سرد شدن بدون وارد شدن شوک‌های حرارتی به قطعه بوده و برای افزایش نرخ بیش از این مقدار، لازم به خروج قطعه از دستگاه و استفاده از روش‌های دیگر است که به دلیل امکان ایجاد تنش‌های حرارتی از این عمل صرف‌نظر شد.

به منظور اندازه‌گیری تغییرات دمای داخل پودر هنگام سرد شدن قطعه، از یک پیستون طراحی شده با قابلیت نگهداری ترموکوپل در نقاط مختلف که درون محفظه ساخت قطعه قرار می‌گیرد، استفاده شد. این ترموکوپل‌ها در نقاط مختلف، با توجه به محل ساخت قطعات، ثابت و مقدار دما توسط یک کارت مخصوص ثبت داده از ترموکوپل (Thermocouples Reader)، اندازه‌گیری و روی رایانه ذخیره شده است. تغییرات دمای داخل پودر برای هر یک از روش‌های ذکر شده در تمام طول فرآیند ساخت قطعه درون ماشین ثبت شده است.

#### ۳-۲- خواص مکانیکی

به منظور بررسی خواص مکانیکی قطعات، از تست کشش محوری استفاده شده است. نمونه‌ها توسط دستگاه تست یونیورسال STM-50 ساخت شرکت SANTAM با نرخ کشش ۵/۰ میلی‌متر بر دقیقه (بر اساس استاندارد ISO 527-1) مورد آزمون قرار گرفت و حداکثر تنش کششی و مقدار افزایش طول قبل از شکست اندازه‌گیری شده است.

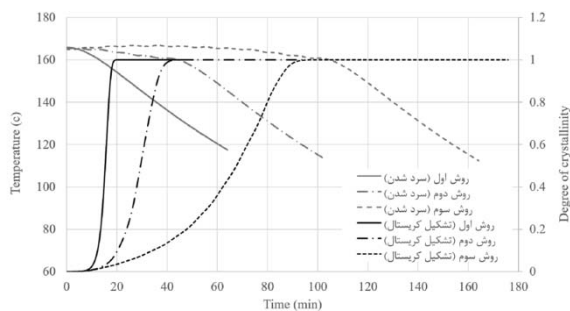
#### ۴-۲- بررسی شبکه کریستالی

به جهت مطالعه تاثیر تاریخچه حرارتی قطعه بر شبکه کریستالی، نحوه تاثیرگذاری نرخ سرد شدن بر نوع و ساختار شبکه کریستالی بررسی شده است. برای تعیین نسبت شبکه کریستالی به آمورف از آزمون DSC استفاده شده است. نمونه‌ها پس از ساخت، توسط دستگاه آزمون DSC ساخت شرکت SANAF با نرخ ۱۰ درجه بر دقیقه تا دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد تحت گاز نیتروژن به صورت رفت و برگشت مورد آزمایش قرار گرفته است.

به منظور شناسایی نوع شبکه کریستالی، از آزمون تفرق اشعه ایکس (XRD) و از مدل تشکیل کریستال غیرهمدمای ناکامورا



مفید است. همان طور که ملاحظه می شود، در روش اول که بیشترین سرعت سرد شدن در بین سه روش را دارد، در زمان کمتر از ۱۰ دقیقه (بین زمان ۱۰ تا ۲۰ دقیقه) کلیه بخش کریستالی ماده تشکیل شده است. در روش دوم به جهت کاهش نرخ سرد شدن، فرآیند تشکیل کریستال طی مدت بیشتری انجام شده است. در روش سوم کمترین نرخ سرد شدن را بین کلیه حالات دارا است. در این روش، سرعت تشکیل کریستالها کمترین نرخ رشد را داشته به نحوی که فرآیند تشکیل تا زمان حدود ۹۰ دقیقه پس از پایان فرآیند ساخت، ادامه داشته است. در این مدت، قطعه در دمای بالای ۱۶۰ درجه سانتی گراد قرار داشته و هنوز وارد بخش بعدی (از زمان ۱۰۰ دقیقه به بعد) که کاهش دما با نرخ بیشتری انجام می شود، نشده است. به بیان دیگر، نگهداری بلند مدت قطعه درون محفظه ساخت منجر به تشکیل شبکه کریستالی در ماده با نرخ بسیار آرام (در مقایسه با دو حالت دیگر) شده است. این پدیده می تواند بر میزان درصد کریستالی قطعات نیز تاثیرگذار باشد.



نمودار ۲) مقایسه تشکیل شبکه کریستالی با کاهش دمای پودر

این نکته در مورد قطعات با ارتفاع زیاد مهم خواهد بود، زیرا لایه های اول، زمان بیشتری در شرایط محفظه باقی مانده تا لایه های بعدی تشکیل و ساخته شوند. در این صورت، می توان گفت که لایه های اولیه قبل از پایان عملیات ساخت قطعه، به طور کامل فرآیند تشکیل کریستال را پشت سر نهاده در حالی که این فرآیند در مورد لایه های بالاتر با تاخیر شروع شده است. این بدان معنا است که در لایه های مختلف، نرخ تشکیل کریستال به دلیل تاریخچه حرارتی متفاوت، اختلاف داشته و منجر به تشکیل شبکه کریستالی کاملاً متفاوت در راستای ارتفاعی قطعه خواهد شد. روابط مربوط به فرآیند تشکیل کریستال، بیشتر در رابطه با نرخ تشکیل کریستالها بوده و نسبت به مقدار کلی درصد کریستالی و نوع کریستالها اطلاعاتی به دست نمی دهد. از این رو، لازم است تا آزمون های بیشتری در این خصوص انجام پذیرد تا وجود اثر کاهش نرخ سرد شدن بر ساختار کریستالی پلیمر بیشتر مشخص شود. در بخش بعدی ساختار شبکه کریستالی نمونه ها بررسی شده است.

### ۳-۳- بررسی مقدار و نوع شبکه کریستالی

به منظور مطالعه بهتر تغییر روند کاهش دمای قطعات پس از پایان فرآیند بر ساختار کریستالی، پس از بررسی نرخ تشکیل

جدول ۲) مقایسه نتایج ازدیاد طول قبل از شکست و استحکام کششی نمونه ها با فرآیند سرد شدن متفاوت

روش سرد شدن	حداکثر تنش کششی (مگاپاسکال)	ازدیاد طول قبل از شکست (%)
روش اول	۴۷/۴ ± ۰/۵۶	۳۵/۲ ± ۳/۳
روش دوم	۴۷/۲ ± ۰/۵۵	۳۴/۵ ± ۳
روش سوم	۴۹/۱ ± ۱/۳۵	۳۵/۱ ± ۲/۳

طبق نتایج به دست آمده در جدول ۲، تغییر روش سرد کردن باعث افزایش مقدار استحکام نهایی قطعات شده به طوری که از ۴۶ به ۴۹ مگاپاسکال رسیده است. در رابطه با مقدار ازدیاد طول قبل از شکست نیز گرچه اختلاف مشخصی بین سه روش سرد کردن مشاهده نمی شود اما نسبت به اطلاعات ارایه شده در جدول، خصوصیات ماده توسط سازنده (مقدار ازدیاد طول برای این ماده ۲۰% بیان شده است) و پژوهش های مشابه بهبود نشان می دهد [13, 21]. از نظر استحکام، نتایج با مقادیر مربوط به روش تزریق پلاستیک (۵۰ الی ۵۵ مگاپاسکال) [18] اختلاف ۱۰ درصدی دارد که به دلیل وجود مقدار تخلخل ذاتی در نمونه های روش SLS است [16]. اما از نظر ازدیاد طول و خواص ضربه ای نتایج به میزان قابل توجهی اختلاف دارد. مقدار ازدیاد طول قطعات ساخته شده به روش IM (تزریق پلاستیک) گاهاً تا ۲۰۰ الی ۳۰۰% هم گزارش شده است [21]. طبق بررسی ژرو [17]، در فرآیند تزریق پلاستیک به دلیل وارد آمدن نیروی برشی به پلیمر و تاثیر بر چیدمان زنجیره های پلیمر و همچنین نرخ سرد شدن بسیار بالاتر نسبت به SLS رفتار ماده در کشش و ضربه متفاوت است. جهت توصیف بهتر تاثیر نرخ سرد شدن بر ساختار نمونه ها، لازم است شبکه کریستالی قطعات مورد بررسی قرار گیرد. در این رابطه سینتیک تشکیل کریستال و ساختار شبکه کریستال قطعات بررسی و در ادامه نتایج آن ارایه شده است.

### ۳-۳- سینتیک تشکیل کریستال

برای بررسی تاثیر روش های سرد کردن مختلف بر نرخ تشکیل کریستال در نمونه ها، از تغییرات تغییر دمای داخل پودر حین فرآیند، ثبت شده طی مدت سرد شدن نمونه ها، به عنوان ورودی استفاده شده است. سرعت تشکیل کریستال با استفاده از مدل تشکیل کریستال غیرهم دما ناکامورا (رابطه ۲) مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی نرخ تشکیل کریستال، لازم است مقدار پارامترهای  $K_0$  و  $K_g$  با استفاده از آزمون DSC روی ماده اولیه تعیین شود. در این پژوهش بر اساس نتایج پژوهش ژائو و همکاران [33]، مقدار  $K_0$  و  $K_g$  به ترتیب  $۳۷/۸۶۹۵^{-1}$  و  $۱۳۶/۲۳۵K^2$  در نظر گرفته شده است. با توجه به این مطلب و استفاده از نمودارهای تغییرات دمای مربوط به هر روش سرد کردن، نمودار ۲ به دست آمده است.

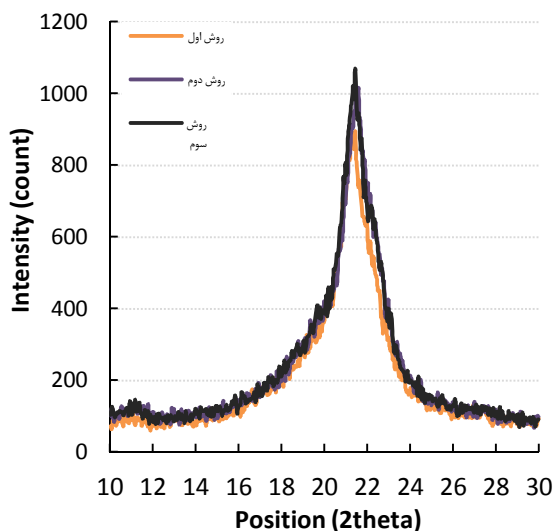
در نمودار ۲، تاثیر تغییر روش سرد شدن قطعات بر زمان تشکیل کریستال نشان داده شده است. وجود دو نمودار در کنار هم به جهت بررسی همزمان تغییرات دما و وضعیت تشکیل کریستال

همان‌گونه که در جدول ۳ نشان داده شده، نقطه ذوب قطعات سردشده در روش سوم بیشتر از دو حالت دیگر است. علاوه بر این، مقدار درصد کریستالی قطعات ساخته شده به این روش در مقایسه با دو روش دیگر نیز افزایش نشان می‌دهد (میانگین درصد کریستالی در این حالت حدود ۱۰٪ نسبت به روش دوم افزایش یافته است). این پدیده می‌تواند استحکام مکانیکی بیشتر قطعات سردشده به روش سوم در مقایسه با دیگر حالت‌ها را بهتر تفسیر نماید. به نظر می‌رسد که در این روش، زمان بیشتر در مرحله تشکیل کریستال (نمودار ۲) به افزایش درصد نسبت شبکه کریستالی به کل ماده پلیمری کمک نموده است.

### ۴-۳- نوع شبکه کریستالی

شبکه کریستالی در پلیمر پلی‌آمید ۱۲ بر حسب نرخ سردشدن می‌تواند انواع مختلفی شامل  $\alpha$ ،  $\alpha'$ ،  $\gamma$  یا  $\gamma'$  را ایجاد نماید [23]. دما و فشار در زمان سردشدن بر نوع ساختار شبکه ایجادشده در پلیمر تاثیرگذار هستند [22, 39]. برای تشخیص نوع شبکه کریستالی می‌توان از آزمون XRD استفاده نمود. انواع شبکه کریستالی ساختار با توجه به فاصله بین لایه‌های شبکه، روی زاویه مشخصی بازتابش خواهد داشت و بر حسب این زاویه می‌توان نوع شبکه کریستالی را تشخیص داد. نمودار ۳، نتایج حاصل از انجام آزمون XRD روی نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

بر اساس نمودار ۴، می‌توان گفت که تنها یک پیک مشخص در نمودارها دیده می‌شود. مقدار زاویه پیک، نشان‌دهنده نوع شبکه کریستالی موجود در پلیمر است. با استفاده از نرم‌افزار تحلیلی X'pert HighScore Plus®، زاویه پیک‌های مربوط به هر یک از روش‌ها محاسبه شد. این مقدار برای روش اول ۲۱/۱۲، روش دوم ۲۱/۱۸ و روش سوم ۲۱/۲ درجه و مقدار فاصله بین صفحات کریستال‌ها (d-spacing) متناظر با زوایای فوق به ترتیب ۰/۴۱۷، ۰/۴۱۹۳ و ۰/۴۱۸۷ نانومتر به دست آمد. این زوایا و فاصله صفحات همگی بیانگر وجود شبکه کریستالی نوع  $\gamma$  در نمونه‌ها است [40].



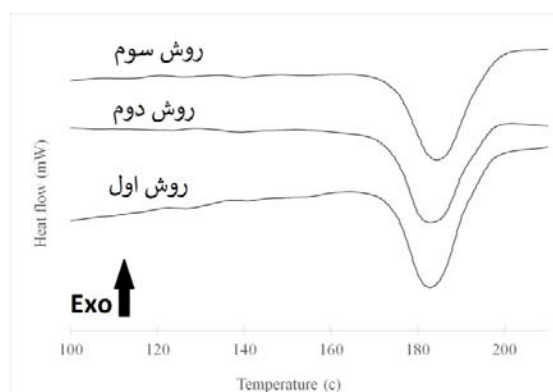
نمودار ۴) گراف حاصل از آزمون XRD برای نمونه‌های سردشده به روش‌های متفاوت

کریستال‌ها به روش ناکامورا، لازم بود مقدار سهم کلی شبکه کریستالی به آمورف در پلیمر مورد نظر بررسی شود. برای اندازه‌گیری سهم شبکه کریستالی نسبت به آمورف در قطعات، از آزمون DSC استفاده شده است. در این روش از سطح زیر نمودار در نقطه ذوب برای اندازه‌گیری مقدار درصد کریستالی ساختار ماده استفاده شد [38]. بر این اساس، رابطه تعیین درصد کریستالی به صورت زیر است:

$$\text{Degree of crystallinity} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (5)$$

در رابطه فوق، مقدار  $\Delta H_m$  مقدار آنتالپی ذوب و  $\Delta H_m^0$  مقدار آنتالپی ذوب همان ماده با ساختار ۱۰۰٪ کریستالی است. این پارامتر برای پلی‌آمید ۱۲ مقدار ۲۰۹/۳ ژول بر گرم گزارش شده است [18].  $\Delta H_c$  مقدار آنتالپی تشکیل کریستال سرد نامیده می‌شود. منظور از این نوع کریستال، حالتی است که بعضاً در سیکل گرمایشی آزمون DCS، که انتظار پیک‌های گرماده از ماده می‌رود، یک پیک گرماگیر غیرمنتظره مشاهده می‌شود که به معنی تشکیل کریستال‌های جزبی است. این نوع پیک معمولاً قبل از پیک گرماده مربوط به ذوب ماده پلیمری نیمه‌کریستالی مشاهده و در صورت وقوع، لازم است که مقدار آنتالپی آن در معادله فوق برای تعیین درصد کریستالی در نظر گرفته شود. برای به دست آوردن مقدار  $\Delta H_m$  از سطح زیر نمودار در نقطه ذوب نمونه‌ها در آزمون DSC استفاده شده است. نتایج حاصل از آزمون DSC در نمودار ۳ نشان داده شده است. برای تمرکز بهتر فقط بخش نقطه ذوب نمودار رسم شده است.

با استفاده از مقدار آنتالپی ذوب نمونه‌ها و رابطه (۵) مقدار درصد کریستالی نمونه‌های سردشده به روش‌های متفاوت محاسبه شده است. جدول ۳ نتیجه محاسبات همراه با نقطه ذوب قطعات را نشان می‌دهد.



نمودار ۳) نمودار DSC قطعات سردشده به روش‌های مختلف در ناحیه ذوب

جدول ۳) نقطه ذوب و درصد کریستالی نمونه‌های سردشده در حالت‌های مختلف

پارامتر	روش اول	روش دوم	روش سوم
دمای ذوب (درجه سانتی‌گراد)	۱۸۲/۳±۰/۴۵	۱۸۲/۲±۰/۵۶	۱۸۳/۸±۰/۹
نسبت شبکه کریستالی	۱۹/۲±۲/۱	۲۰/۲±۱/۹	۲۲/۹±۲/۵۴



Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science. 2003;217(1):25-30.

3- Guo N, Leu MC. Additive manufacturing: Technology, applications and research needs. *Frontiers of Mechanical Engineering*. 2013;8(3):215-243.

4- Kruth JP, Leu MC, Nakagawa T. Progress in additive manufacturing and rapid prototyping. *Cirp Annals*. 1998;47(2):525-540.

5- Thomas CL, Gaffney TM, Kaza S, Lee CH. Rapid prototyping of large scale aerospace structures. *Aerospace Applications Conference*, 10 Feb. 1996, Aspen, CO, USA, USA. Piscataway: IEEE; 2002.

6- Song Y, Yan Y, Zhang R, Xu D, Wang F. Manufacture of the die of an automobile deck part based on rapid prototyping and rapid tooling technology. *Journal of Materials Processing Technology*. 2002;120(1-3):237-242.

7- Riedelbauch J, Rietzel D, Witt G. Analysis of material aging and the influence on the mechanical properties of polyamide 12 in the Multi Jet Fusion process. *Additive Manufacturing*. 2019;27:259-266.

8- Giannatsis J, Dedoussis V. Additive fabrication technologies applied to medicine and health care: A review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2009;40(1-2):116-127.

9- Gibson I, Rosen DW, Stucker B. *Additive manufacturing technologies*. Boston: Springer; 2010.

10- Bourell DL, Watt TJ, Leigh DK, Fulcher B. Performance limitations in polymer laser sintering. *Physics Procedia*. 2014;56:147-156.

11- Dizon JRC, Espera Jr AH, Chen Q, Advincula RC. Mechanical characterization of 3D-printed polymers. *Additive Manufacturing*. 2018;20:44-67.

12- 3dsystems.com [Internet] Rock Hill: 3D Systems, Inc; 2019 [Cited 2019 Sept. 02]. Available from: [www.3dsystems.com](http://www.3dsystems.com).

13- EOS. EOS GmbH electro optical systems. *Krailling: EOS*; 2019 [Cited 2019 Sept. 02]. Available from: <http://www.eos.info/>.

14- Goodridge RD, Tuck CJ, Hague RJM. Laser sintering of polyamides and other polymers. *Progress in Materials Science*. 2012;57(2):229-267.

15- Josupeit S, Schmid H. Temperature history within laser sintered part cakes and its influence on process quality. *Rapid Prototyping Journal*. 2016;22(5):788-793.

16- Ajoku U, Saleh N, Hopkinson N, Hague R, Erasenthiran P. Investigating mechanical anisotropy and end-of-vector effect in laser-sintered nylon parts. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*. 2006;220(7):1077-1086.

17- Zhou H. *Computer modeling for injection molding: Simulation, optimization, and control*. Hoboken: John Wiley & Sons; 2013.

18- Van Hooreweder B, Moens D, Boonen R, Kruth JP, Sas P. On the difference in material structure and fatigue properties of nylon specimens produced by injection molding and selective laser sintering. *Polymer Testing*. 2013;32(5):972-981.

19- Zarringhalam H, Hopkinson N, Kamperman NF, De Vlioger JJ. Effects of processing on microstructure and properties of SLS Nylon 12. *Materials Science and Engineering: A*. 2006;435-436:172-180.

20- Taylor SS. *Thermal history correlation with mechanical properties for polymer selective laser sintering (SLS) [Dissertation]*. Austin: University of Texas; 2017.

#### ۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این پژوهش، به بررسی تاثیر تغییر نرخ سرد کردن قطعات ساخته‌شده به روش SLS پس از پایان فرآیند پرداخته شد. به این منظور، سه روش سرد کردن انتخاب و در هر حالت، یک سری قطعه ساخته شد. سپس استحکام مکانیکی قطعات اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که کاهش سرعت سرد شدن قطعات منجر به افزایش استحکام مکانیکی از ۴۶ به ۴۹ مگاپاسکال شده است. با وجود بهبود مقدار ازدیاد طول قبل از شکست نسبت به مقدار ذکر شده برای ماده PA2200 در برشور سازنده، اختلاف مشخصی بین سه روش سرد شدن برای این پارامتر ملاحظه نشد. از سوی دیگر، کاهش نرخ خنک شدن، مقدار درصد کریستالی قطعات را از ۱۹ به ۲۳٪ افزایش داده است. این یافته با نتایج به دست آمده از آزمون استحکام مکانیکی نیز همخوانی دارد. علاوه بر خواص مکانیکی، با استفاده از تغییرات دمای ثبت شده حین ساخت قطعات و مدل تشکیل کریستال غیرهمدمای ناکامورا، تاثیر نرخ سرد شدن بر روند تشکیل کریستال‌ها مورد بررسی قرار گرفت. این بررسی نشان داد که در قطعات سرد شده با طولانی‌ترین حالت (کمترین نرخ کاهش دما)، به دلیل نگهداری قطعات در محفظه ساخت در دمای بالای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد در مدت حدود ۱۰۰ دقیقه، فرآیند تشکیل کریستال به طور کامل انجام پذیرفته است. شبکه کریستالی در تمامی نمونه‌های سرد شده به هر سه روش از نوع گاما بوده و کاهش نرخ سرد شدن با توجه به مقدار شدت پیک‌ها، منجر به تشکیل کریستال‌های هم‌اندازه بیشتری در نمونه‌های روش سوم شده است. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که نگهداری بلند مدت قطعات درون محفظه ساخت و در دمای بالای ۱۶۰ درجه می‌تواند خود باعث تشکیل کریستال‌ها شود (خلاف این تصور که در پایان فرآیند و سرد شدن قطعه فرآیند تشکیل کریستال‌ها رخ خواهد داد)؛ اما به دلیل دمای بالا، فرآیند تشکیل کریستال با نرخ آرامی انجام شده و یکنواختی بیشتر (از نظر اندازه و نوع) شبکه کریستالی در نقاط مختلف قطعه را ایجاد نماید.

**تشکر و قدردانی:** موردی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

**تأییدیه اخلاقی:** موردی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

**تعارض منافع:** موردی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

**سهم نویسندگان:** علی کیانی (نویسنده اول)، پژوهشگر اصلی (۴۰٪)؛ احسان فروزمهر (نویسنده دوم)، روش‌شناس/پژوهشگر کمکی (۳۰٪)؛ محسن بدرسمای (نویسنده سوم)، پژوهشگر کمکی/تحلیلگر آماری (۳۰٪)

**منابع مالی:** موردی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

#### منابع

1- Brandt M. *Laser additive manufacturing, materials, design, technologies, and applications*. Sawston: Woodhead Publishing; 2016.

2- Hague R, Campbell I, Dickens P. Implications on design of rapid manufacturing. *Proceedings of the Institution of*

- during the SLS process. 5th International Polymers & Moulds Innovations Conference, 2012 12 - 14 September 2012; Ghent, Belgium. Gent: Ghent University; 2012.
- 32- Amado A, Schmid M, Wegener K. Simulation of warpage induced by non-isothermal crystallization of copolypropylene during the SLS process. AIP Conference Proceedings. 2015;1664(1):160002.
- 33- Zhao M, Wudy K, Drummer D. Crystallization kinetics of polyamide 12 during Selective laser sintering. *Polymers*. 2018;10(2):168-177.
- 34- ASTM. ASTM D638-10, standard test method for tensile properties of plastics [Internet]. West Conshohocken: ASTM International; 2010 [cited 2019 Aug. 20]. Available from: <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D638-10.htm>
- 35- Pham DT, Dotchev KD, Yusoff WAY. Deterioration of polyamide powder properties in the laser sintering process. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science. 2008;222(11):2163-2176.
- 36- Fischer C, Seefried A, Drummer D. Crystallization and component properties of polyamide 12 at processing-relevant cooling conditions. *Polymer Engineering and Science*. 2017;57(4):450-457.
- 37- Zarringhalam H. Investigation into crystallinity and degree of particle melt in selective laser sintering [Dissertation]. Loughborough: Loughborough University; 2007.
- 38- Kong Y, Hay JN. The enthalpy of fusion and degree of crystallinity of polymers as measured by DSC. *European Polymer Journal*. 2003;39(8):1721-1727.
- 39- Paolucci F, Baeten D, Roozmond PC, Goderis B, Peters GWM. Quantification of isothermal crystallization of polyamide 12: Modelling of crystallization kinetics and phase composition. *Polymer*. 2018;155:187-198.
- 40- Ramesh C. Crystalline transitions in nylon 12. *Macromolecules*. 1999;32(17):5704-5706.
- 21- Craft G, Nussbaum J, Crane N, Harmon JP. Impact of extended sintering times on mechanical properties in PA-12 parts produced by powderbed fusion processes. *Additive Manufacturing*. 2018;22:800-806.
- 22- Li LB, Jean Koch MH, de Jeu WH. Crystalline structure and morphology in nylon-12: A small-and wide-angle X-ray scattering study. *Macromolecules*. 2003;36(5):1626-1632.
- 23- Kohan MI. *Nylon plastics handbook*. Munich: Hanser Pub Inc; 1995.
- 24- Piorkowska E, Rutledge GC. *Handbook of polymer crystallization*. Hoboken: John Wiley & Sons; 2013.
- 25- Avrami M. Kinetics of phase change. I General theory. *The Journal of Chemical Physics*. 1939;7:1103.
- 26- Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer*. 1971;12(3):150-158.
- 27- Patel RM, Spruiell JE. Crystallization kinetics during polymer processing—analysis of available approaches for process modeling. *Polymer Engineering and Science*. 1991;31(10):730-738.
- 28- Neugebauer F, Ploshikhin V, Ambrosy J, Witt G. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of polyamide 12 used in laser sintering. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016;124(2):925-933.
- 29- Nakamura K, Watanabe T, Katayama K, Amano T. Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. I. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions. *Journal of Applied Polymer Science*. 1972;16(5):1077-1091.
- 30- Nakamura K, Katayama K, Amano T. Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. II. Consideration of the isokinetic condition. *Journal of Applied Polymer Science*. 1973;17(4):1031-1041.
- 31- Amado A, Wegener K, Schmid M, Levy G. Characterization and modeling of non-isothermal crystallization of Polyamide 12 and co-Polypropylene