

Сведения о выполненных работах в 2021 году
по проекту «Разработка научно-технических основ аддитивного формования
сложнопрофильных структур из металлических, металлокерамических и
высокоэнергетических материалов экструзией термопластичных
многофазных композиций»,
поддержанному Российским научным фондом

Соглашение № 21-79-30006

Руководитель: Лернер Марат Израильевич, д-р техн. наук

Настоящее исследование посвящено синтезу гомогенных смесей нано- и микрочастиц псевдосплава W-Cu, металлокерамики WC-Co, интерметаллида Ti-Al и разработке термопластичных композиций (фидстоков) на их основе. Разрабатываемые материалы предназначены для послойного аддитивного формования (АФ) металлических и металлокерамических деталей сложной формы методом ЕАМ (Material Extrusion based Additive Manufacturing). ЕАМ является высокоперспективным методом аддитивного формования деталей сложной формы с использованием фидстоков, представляющих собой смесь металлических или керамических порошков (до 60 об. %) и полимеров. От других способов АФ металлических и керамических деталей, ЕАМ отличается простотой в использовании и низкой стоимостью. Применение гомогенных смесей нано- и микрочастиц позволит создать фидстоки, имеющие лучшие реологические свойства по сравнению с фидстоками, применяемыми в настоящее время, и расширить номенклатуру материалов, используемых в аддитивных технологиях.

В проекте для получения смесей нано- и микрочастиц W-Cu и Ti-Al использовался совместный электрический взрыв проволок из вольфрама и меди, и титана и алюминия, соответственно.

Установлено, что оптимальные режимы получения смесей нано- и микрочастиц Ti-Al реализуются при энергиях $0.92 < \sum E / \sum E_c < 1.2$, где $\sum E$ – суммарная энергия, введенная в проволоочки из титана и алюминия за время протекания импульса тока, $\sum E_c$ – сумма энергий сублимации проволок из Ti и Al. Полученные порошки представляют собой гомогенные смеси сферических нано- и микрочастиц. Средний размер наночастиц, полученных в указанном интервале энергий составляет 93–98 нм, размер микрочастиц – 1.57–3.65 мкм. Фазовый состав порошков представлен α -Ti и интерметаллидами AlTi₃ и AlTi.

Оптимальный режим получения смеси нано- и микрочастиц W-Cu наблюдается при $E / \sum E_c \approx 1.0$. В указанном режиме ЭВП происходит формирование смесей, в состоящих в основном из сферических микрочастиц W (средний размер 1.32 мкм) и наночастиц Cu (средний размер 54 нм). В порошках W-Cu присутствуют только фазы вольфрама и меди, что обусловлено отсутствием взаимной растворимости металлов, как в жидком, так и в твердом состоянии.

Для получения смесей порошков WC-Co электрическим взрывом были отдельно синтезированы частицы вольфрама при $E / E_c \approx 0.70$ (E – энергия, введенная

в проволочки из вольфрама, E_c – энергия сублимации вольфрама) и смеси нано- и микрочастиц кобальта при $E/E_c \approx 1.7$ (E – энергия, введенная в проволочки из кобальта, E_c – энергия сублимации кобальта). При указанных энергиях формируются сферические микрочастицы (средний размер 4.2 мкм) и наночастицы вольфрама (средний размер 40 нм) и кобальта (средний размер микрочастиц 2.1 мкм, наночастиц – 57 нм).

Частицы карбида вольфрама WC получали путем прямого науглероживания порошков вольфрама при смешении W с углеродом C. Оптимальное науглероживание порошка вольфрама происходит при 1200 °C в течение 8 ч для смеси с отношением C/W = 1,4. Частицы WC сохраняют форму и размер микрочастиц исходного порошка вольфрама. Количественная оценка элементного состава показывает содержание углерода 50,66 ат. %, вольфрама – 49,34 ат. %, что близко к теоретическим значениям для карбида вольфрама.

Смешение порошков WC и Co в соотношении WC:Co 9:1 (масс. %) осуществлялось в среде растворителя при ультразвуковом воздействии. Результаты исследований порошка WC-Co показали гомогенное распределение элементов C, W и Co, а также сферических нано- и микрочастиц в образце.

Дополнительно к задачам проекта были получены НМЧ Ti-Al, легированные Mo, W и Cu. Легирование W и Mo сплавов на основе фаз AlTi₃ и AlTi позволяет повысить их жаростойкость и жаропрочность, добавки Cu повышают пластичность сплавов. Для легирования сплавов Ti-Al использовался совместный электрический взрыв проволок из Ti, Al, W ($\sum E/\sum E_c = 0.57$); Ti, Al, Mo ($\sum E/\sum E_c = 0.66$) и Ti, Al, Cu ($E/\sum E_c = 0.77$) в аргоне при давлении 0.3 МПа. Все порошки представляют собой гомогенные смеси нано- и микрочастиц. Размер частиц Ti-Al-W, Ti-Al-Mo и Ti-Al-Cu, лежит в интервале от 20 нм до 7 мкм. Объемные материалы, полученные спеканием порошков Ti-Al-W, Ti-Al-Mo, Ti-Al-Cu при 1000 °C, содержат фазы AlTi₃, AlTi, AlTi₂ и W, фазу Ti₂AlMo и фазу Al_{0.67}Cu_{0.08}Ti_{0.25}, соответственно.

Таким образом, в ходе исследований установлена возможность легирования сплава на основе Ti-Al металлами, улучшающими его физико-механические характеристики.

При выполнении проекта было разработано 5 составов полимерных связующих для получения термопластичных композиций на основе порошков W-Cu, WC-Co и Ti-Al, из них 3 двухкомпонентных и 2 трехкомпонентных. Компоненты выбраны с учетом требований низкой вязкости, адгезии к частицам порошка, легкоплавкости, хорошей растворимости и совместимости. Двухкомпонентные полимерные связующие содержат каркасный полимер (25 % масс.) и компонент, обеспечивающий текучесть (75 % масс.). Кроме того, установлена возможность использования полимерного связующего на основе полиамида, выпускаемого промышленностью, предназначенного для изготовления фидстоков для технологий литья под давлением.

С использованием выбранных полимеров получено 18 термопластичных композиций из полимерных связующих и порошков, состоящих из нано- и микрочастиц W-Cu, WC-Co и Ti-Al. Для получения композиций из химически

активных порошков W-Cu и Ti-Al разработан «растворный» метод их смешения с полимерным связующим, позволяющий предотвратить окисление меди и алюминия. Суспензии порошков смешивали с раствором полимеров, далее растворитель удаляли при нагревании и перемешивании. Стабильный на воздухе порошок WC-Co вносили в раствор полимерного связующего в сухом виде, перемешивали и удаляли растворитель, как описано выше. После охлаждения до комнатной температуры и измельчения смесь трижды экструдировали, гранулировали и получали термопластичные композиции.

Были определены следующие физико-химические характеристики полученных термопластичных композиций (фидстоков): плотность, температура переработки, скорость экструзии, равномерность распределения микро- и наночастиц порошка в полимерном связующем, химическое взаимодействие связующего с порошком и предварительные условия удаления полимеров.

Плотность термопластичных материалов определяется плотностью порошков и составляет для фидстоков на основе Ti-Al – 2,5 г/см³; WC-Co – 9,4 г/см³; W-Cu – 8,9 г/см³. Температура переработки, при которой можно экструдировать фидстоки, зависит от состава полимерного связующего и изменяется от 110-180 °С до 140-180 °С. Скорость экструзии в большей мере определяется свойствами порошком, а не полимерного связующего. Для фидстоков на основе Ti-Al скорость экструзии почти в 2,0-2,7 раза выше, чем фидстоков на основе W-Cu, и в 1,3-2,4 раза выше, чем фидстоков на основе WC-Co. Разница в скорости экструзии фидстоков с разными полимерными связующими не превышает 7 % для W-Cu, 18 % для Ti-Al и 33 % для WC-Co. Электронно-микроскопическое исследование поперечных изломов нитей (филаментов), полученных из фидстоков, показало, что во всех образцах присутствуют микро- и наночастицы, равномерно распределенные в объеме экструдированного материала. В то же время методом компьютерной томографии установлено, что в фидстоке W-Cu крупные тяжелые частицы вольфрама при экструзии вытесняются к поверхности нити. Методом ИК-спектроскопии установлено, что компоненты полимерного связующего не образуют с порошками химических связей, но защищают порошки от окисления.

В ходе выполнения работ установлены оптимальные составы термопластичных композиций для аддитивного формования сложнопрофильных деталей экструзией, из которых с помощью 3D-принтера изготовлены образцы зеленых деталей сложной формы.

По результатам выполнения работ в 2021 году опубликовано 5 работ в журналах, цитируемых базами Scopus, Web of Science (квартиль Q1): из них 2 статьи в журнале «Materials» (Q1 Web of Science), 2 статьи в журнале «International Journal of Refractory Metals and Hard Materials» (Q1 Scopus), 1 статья в журнале «Metals» (Q1 Scopus). Научные результаты работ представлены на четырех конференциях различного уровня: Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» ХХТ-2021, 17–20 мая 2021 г., г. Томск; Международной научной конференции «Современные материалы и

передовые производственные технологии (СМПТТ-2021)». 21–23 сентября, 2021, г. Санкт-Петербург; XVIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием), 30 ноября–3 декабря 2021 г., г. Москва; XI Всероссийской научной конференции с международным участием «Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики – 2021», 17–19 ноября 2021 г., г. Томск. В рамках XI Всероссийской научной конференции с международным участием «Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики» 1-3 декабря 2021 года прошла Школа молодых ученых «Перспективные материалы и передовые производственные технологии».