

Сведения о выполненных работах в 2022 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

Аддитивное формование деталей сложной формы экструзией металлополимерных термопластичных композиций требует создания и исследования свойств модельных деталей на каждой стадии изготовления. На данном этапе проекта исследовали: 1) свойства модельных деталей в зависимости от условий их обработки с последующей корректировкой составов термопластичных композиций; 2) условия получения гомогенных смесей нано- и микрочастиц высокоэнергетических материалов.

Модельные образцы «зеленых» деталей готовили из термопластичных композиций на основе порошков ВТ6; Ti–29 % масс. Al; W–30 % масс. Cu; WC–10 % масс. Co и 2 типов связующих – полиэтилена Lucene и воска Viskowax (Luc.+Visk.) и из этиленвинилацетата, канифоли и добавок (EVA+кан.). Композиции с первым связующим со всеми исследованными порошками обладали более высокой текучестью, чем со вторым. Композиции с порошками на основе титана (Ti-Al и ВТ6) более текучие, чем с порошками на основе вольфрама (W-Cu и WC-Co). Максимальная загрузка порошка для Ti-Al и ВТ6 достигала 70 % об., для W-Cu и WC-Co–60 % об. Состав полимерного связующего влиял на характер деформационного поведения «зеленых» деталей – для деталей с (Luc.+Visk.) характерно хрупкое разрушение, для деталей с (EVA+кан.) – стадия пластической деформации. Кажущаяся плотность «зеленых» деталей при печати в диапазоне 150-190 °С составляла 65-75 % от расчетной.

Наибольшую эффективность при растворном дебиндинге в течение 24 ч показал ацетон. Эффективность дебиндинга не зависит от загрузки порошка в полимер и от температуры растворителя. При прочих равных условиях наименьшая масса полимера экстрагируется из детали из сплава WC-Co. Было установлено, что количество остаточного полимера после дебиндинга обратно пропорционально толщине детали в интервале 0,8-4,0 мм.

Для удаления остаточного полимера EVA+кан. разработали процедуру термического дебиндинга. В интервале 315-415 °С удаляется около 19 % масс. EVA, 80 % масс., удаляется в интервале 415-490 °С. 96 % масс. канифоли удаляется при нагревании до 360 °С. Основная потеря массы полимера Luc.+Visk. наблюдается в интервале 320-500 °С, при этом удаление Viskowax происходит в интервале температур 270-480 °С, удаление Lucene происходит в интервале 440-490 °С. Оба компонента удаляются практически полностью.

Оптимальная температура спекания деталей после дебиндинга W-Cu – 1050 °С. Чем больше содержание порошка в композиции, тем выше плотность спеченной детали. После спекания средний размер пор в медной матрице составляет $1,0 \pm 0,5$ мкм. Микротвердость находится в диапазоне 50-70 HV и определяется свойствами медной матрицы.

Для формования деталей из WC-Co использовали композицию на основе смеси порошков W+7,55 % об. C+9,79 % об. Co, после дебиндинга детали спекали при 1300 °С. В спеченных образцах наблюдали поры с размером 12 ± 3 мкм и несплошности микронного размера между частицами WC. У спеченных образцов с наполнением порошком 60 % об. плотность $11,3 \pm 0,5$ г/см³, с наполнением 70 % об. – $12,8 \pm 0,6$ г/см³. Параметр решетки синтезированного карбида вольфрама соответствовал стехиометрическому WC. Средний размер частиц WC в исследованных материалах составлял $4,1 \pm 0,8$ мкм.

В спеченных при температуре 1200 °С образцах ВТ-6 наблюдали глобулярную структуру α -зерен, окруженных прожилками β -фазы. Средний размер α -зерен составлял $12,5 \pm 0,5$ мкм. Энергодисперсионный анализ элементов с поверхности шлифа свидетельствовал о содержании в материале элементов, характерных для сплава Ti-6Al-4V – среднее значение содержания Al = $5,7 \pm 0,5$ %, V = $4,2 \pm 0,5$ %. Твердость по Виккерсу для полученных образцов составила 806 ± 23 HV, что выше значений для чистого сплава и соответствует дисперсноупрочненному сплаву ВТ-6.

Вследствие того, что дисперсионно-упрочненные интерметаллиды TiAl представляют значительный интерес для практических применений, из порошка, полученного электрическим взрывом проволок изготавливали металлополимерный композит состава 48Ti-48Al-4W (об. %). После дебиндинга объемные образцы спекали в вакуумной печи при 1000 °С. По данным XRD формируются фазы TiAl и Ti₂AlC. Микротвердость спеченных образцов уменьшалась с 700-760 HV до 600-650 HV при уменьшении размера частиц.

Гомогенные смеси нано- и микрочастиц высокоэнергетических материалов разрабатывали с использованием порошков алюминия и оксидов металлов. Порошки Al получали электрическим взрывом проволок в атмосфере аргона, при энергиях, переданных проволоке E/E_c ≈ 0,3, 1,0, 2,0 (E_c – энергия сублимации проволоочки). Увеличение вводимой энергии приводит к уменьшению среднего размера частиц микронной и наноразмерной фракций с 6 до 1,5 мкм и со 120 до 92 нм, соответственно, а также к уменьшению содержания активного алюминия с 91 до 86 % масс. Распределение по размерам частиц, полученных при E/E_c ≈ 0,3 и 1,0 бимодальное, при E/E_c ≈ 2,0 – представлено наноразмерной фракцией.

Синтез порошков оксидов металлов (MoO₃, Fe₂O₃, CuO) осуществляли в атмосфере газов Ar+20 % об. O₂ при E > E_c. Установлено, что увеличение давления буферного газа от 0.1 до 0.4 МПа позволяет получить порошки с содержанием оксида молибдена 95-99 % масс. (фазы MoO₃, MoO₂), оксида железа – 100 % масс. (фазы Fe₃O₄, α -Fe₂O₃ и γ -Fe₂O₃, железо в образцах не обнаружено), оксида меди – 94-98 % масс. (фазы Cu₂O и CuO). С ростом давления газа средний размер частиц

оксидов Mo растёт с 51 до 77 нм; частиц оксида Fe – с 39 до 57 нм; частиц оксида Cu – с 46 до 68 нм.

Для деагломерации и защиты частиц Al от воздействия окружающей среды была разработана процедура микрокасуляции, заключающаяся в нанесении защитных слоев на поверхность частиц. В качестве капсулирующих реагентов выбраны фторэластомер LFC-1, ацетилацетон (AA), пирокатехин (ПК) и триэтаноламин-салицилат (ТС) и три образца порошка алюминия: 1) бимодальный порошок с максимумами около 0,18 мкм и 2,4 мкм, 2) бимодальный порошок с максимумами около 0,33 мкм и 1,3 мкм, 3) мономодальный – с максимумом распределения частиц по размерам около 0,3 мкм. Частицы Al обрабатывали ультразвуком (УЗ) в растворе гексана с микрокасулирующим агентом с последующим удалением растворителя. Оптимальный режим обработки – мощность УЗ-воздействия 100 Вт, время обработки 30 мин. Содержание активного алюминия для порошка, микрокасулированного LFC-1 – 87,8 %, ПК – 86,7 %, AA – 86,9 %, ТС – 85,1 %. Установлено, что при выдерживании образцов при относительной влажности 90% содержание активного алюминия в порошках сохраняется не менее 180 сут. При окислении микрокасулированных порошков Al на воздухе возрастает скорость и полнота окисления наноразмерной фракции.

Для получения однородных смесей частиц алюминия и оксидов металлов использовали УЗ-обработку суспензии порошков в гексане, так как гексан не влияет на структуру используемых микрокасулирующих агентов. Соотношение компонентов рассчитывали исходя из стехиометрии химических реакций. Для получения смесей Al-CuO использовали массовое соотношение 1:1,36; для смесей Al-Fe₂O₃ – соотношения 1:2,72; для смесей Al-MoO₃ – соотношение 1:2,45. Установлено, что равномерное распределение нано- и микрочастиц Al и частиц CuO, Fe₂O₃ и MoO₃ в смесях достигается при мощности УЗ 100 Вт в течение 20 мин. Использование микрокасуляторов улучшает гомогенность смесей нано- и микрочастиц Al и оксидов металлов, что обусловлено стабилизирующим эффектом микрокасулирующих агентов при смешении в жидкой среде.

Разработанный способ получения смесей из нано- и микрочастиц Al-CuO, Al-Fe₂O₃, Al-MoO₃ обеспечивает высокую однородность распределения элементов в объеме смеси. Однако полученные смеси отличаются склонностью к самовоспламенению, что требует соблюдения повышенных мер безопасности при обращении с ним.