

Сведения о выполненных работах в 2024 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

На предыдущих этапах проекта были разработаны составы фидстоков и получены предварительные данные по режимам удаления полимерного связующего и спекания деталей.

В отчетный период выявляли условия аддитивного формования деталей сложной формы из WC-Co, W-Cu, Al-Cu, Ti-Al, Al₂O₃ с высокими физико-механическими характеристиками. Рассмотрена возможность получения объемных структур экструзией полимеров, наполненных порошками термитов. Были отработаны режимы аддитивного формования зеленых деталей из полимерных композиций, наполненных порошками WC-Co, W-Cu, Al-Cu, Ti-Al. Печать деталей проводили с использованием стандартного 3D-принтера для полимерных материалов Vizon 2.

Зеленые детали с 50 % об. WC-10Co готовили из смеси коммерческих порошков: 90 % масс. микро- и нанопорошков WC (соотношение микро/нано 85/15% масс., средний размер микрочастиц – 6,6 мкм, нано – 100-200 нм), 10 % масс. Co (средний размер частиц 50 нм) и Y₂O₃ 0,5 % от массы WC. Порошки смешивали в турбулентном смесителе, затем с полимерным связующим MC 2162 в Z-образном смесителе. Полимерное связующее из зеленых деталей удаляли ацетоном при 23 °C в течение 5 сут. со сменой растворителя через 2 сут. Удалено 91,8 ± 0,5 % масс. связующего. Материал спекали в токе аргона при линейном нагреве со скоростью 3 °C/мин в течение 7 ч до температуры 1440 °C с последующей изотермической выдержкой 1 ч. Материал имеет однородную структуру с распределением зерен WC (размер зерна 1,5-2,0 мкм и 4-5 мкм) в непрерывной кобальтовой матрице. Плотность материала 0,97, предел прочности при сжатии 2449 МПа при деформации 6,69 %, модуль упругости 38,8 МПа, твердость (HV 0.5/10) = 1246 ± 55 HV.

Для изготовления деталей из W-30Cu использовали смесь электровзрывного порошка W (70 % масс.) и коммерческого микропорошка Cu (30 % масс.). Порошки предварительно смешивали в турбулентном смесителе, со связующим MC 2162 – в Z-образном смесителе при соотношении порошок: полимер (% об.) 65:35. Полимерное связующее из зеленых деталей удаляли ацетоном при 23 °C в течение 96 ч. Удаляется 85,8 ± 0,5 % масс. связующего. Детали спекали в вакууме со скоростью нагрева 5 °C/мин, с изотермической выдержкой в течение 1 ч при 300, 400 и 800 °C. При температуре 1060 °C изотермическая выдержка составляла 4 ч. Спеченный материал представляет собой медную матрицу, в которой равномерно распределены сферические частицы вольфрама. Плотность материала 0,96, предел прочности на

изгиб 146 ± 10 МПа, микротвердость 100 ± 15 НВ, коэффициент трения 0,7, электропроводность относительно чистой меди 80 %.

Для изготовления деталей из Ti-36 % Al электрическим взрывом 2-х проволок из Al и Ti в Ag получали смесь нано- и микрочастиц с фазовым составом: Ti, Al и интерметаллиды TiAl, Ti₃Al, Al₃Ti. Порошок хранили под бутилацетатом без контакта с воздухом. Порошок и полимерное связующее состава, % масс: EVA VC 640 (10)/канифоль (75)/диоктиладипинат (ДОА) (15) /ирганокс 1010 (0,5 % от массы порошка) смешивали в Z-образном смесителе. Объемное соотношение порошка и связующего составляло (% об.): 60:40. Полимерное связующее из зеленых деталей удаляли изопропанолом при 23 °С в течение 4 сут. С заменой растворителя через 2 сут. Удалялось $75,0 \pm 0,5$ % масс. связующего. Детали спекали в вакууме при ступенчатом нагреве с выдержкой 2 ч при 1350 °С. Кристаллическая структура образцов представлена фазами γ -TiAl + α 2-Ti₃Al + фазы TiO₂ и Al₂O₃ (до 4 % масс. оксидных фаз). Плотность деталей 0,95, предел прочности на сжатие 1,05 ГПа, микротвердость 508 ± 47 НВ, предел прочности на изгиб 350-400 МПа, модуль Юнга 90-120 ГПа.

Для изготовления деталей из Al-10 % Cu электрическим взрывом проволок Al и Cu в Ag получали смесь нано- и микрочастиц. Полученный порошок смешивали в Z-образном смесителе со связующим MC 2162. Содержание порошка в фидстоке 70% об. Для удаления полимера зеленые детали выдерживались в ацетоне при комнатной температуре 72 ч, при 40 °С – 48 ч, без смены растворителя при 50 кратном избытке ацетона по объёму. Удалено $61,7 \pm 0,5$ масс. % полимерного связующего.

Режим спекания деталей в вакууме: линейный нагрев до 300 °С – 1 час, выдержка при 300 °С – 1 час, линейный нагрев до 400 °С – 0,5 часа, выдержка при 400 °С – 1 час, линейный нагрев до 560 °С – 1 час, выдержка при 560 °С – 6 часов, охлаждение до комнатной температуры. Формируется непрерывная однородная структура из алюминия с равномерно распределенными включениями интерметаллида CuAl₂, плотность деталей 0,95, предел прочности на изгиб $178,1 \pm 15,1$ МПа, предел прочности на сжатие $325,8 \pm 2,9$ МПа, модуль упругости при изгибе $16,3 \pm 1,2$ ГПа, модуль упругости при сжатии: $1,1 \pm 0,1$ ГПа, микротвердость $98,2 \pm 10,6$ НВ, коэффициент трения 0,32.

Для изготовления деталей сложной формы из оксида алюминия использовали микронные порошки и смеси нано- и микрочастиц Al₂O₃ в соотношении 10:90 % масс. Композиция с микропорошком содержала 55 % об., а с нано- и микропорошком – 60 % об. дисперсной фазы в связующем MC 2162. Выбраны параметры печати образцов, обеспечивающие формирование целостных зелёных деталей. Определены оптимальные режимы растворного удаления полимерного связующего в ацетоне: для образцов с толщиной стенки до 7,5 мм – 48 ч, для массивных образцов с диаметром до 50 мм – 14 сут. Образцы спекали при 1650°С с выдержкой 2 ч. Плотность спеченных керамических деталей из микропорошков составила 0,92, прочность на изгиб 318 ± 10 МПа, микротвердость 1871 ± 223 (НВ 1,0/10), модуль Юнга 210 ± 10 ГПа. Плотность спеченных деталей из нано- и микропорошков – 0,95.

Порошки для термитов получали электрическим взрывом проволок из Al (микрочастицы) в аргоне, а из Cu и Fe (наночастицы) – в атмосфере Ar+20 % об. O₂. Порошки смешивали в растворителе. В качестве полимерного связующего использовали LFC-1 + ПЭГ 6000. Вязкость суспензии Al + CuO со связующим – $300,8 \pm 10$ Па•с, Al + Fe₂O₃ – $368,1 \pm 10$ Па•с. Для получения аддитивным формованием объемных структур из термитов использовали технологию робокастинга. Структуры сложной формы, напечатанные из суспензии Al + CuO, имели следующие характеристики: скорость горения 16,38-28,57 мм/с, минимальная энергия лазера для инициирования горения 75,75-83,25 мДж, нижний предел чувствительности к удару (груз 10 кг) – более 500 мм, нижний предел чувствительности к трению – менее 400 кгс/см². Характеристики структур, напечатанных из Al + Fe₂O₃: скорость горения 5,72-9,60 мм/с, минимальная энергия лазера для инициирования 58,5-84 мДж, нижний предел чувствительности к удару (груз 10 кг) – более 500 мм, нижний предел чувствительности к трению – менее 400 кгс/см². Проведенные исследования позволили разработать научно-технические основы аддитивного формования деталей сложной формы из металлов, металлокерамики и высокоэнергетических материалов.

Возможность практического использования результатов проекта:

Выполнение проекта позволило разработать научно-технические основы технологии аддитивного формования металлических и металлокерамических деталей сложной формы из термопластичных композиций, содержащих нано- и микрочастицы W-30 % масс. Cu (W-30Cu), WC-10 % масс. Co (WC-10Co) с добавкой 0,5 % масс. Y₂O₃, Ti-36 % масс. Al (Ti-36Al), Al-10 % масс. Cu (Al-10Cu). Универсальность разработанной технологии при изготовлении деталей сложной формы из различных металлов и относительно невысокая стоимость оборудования позволяют внедрить аддитивное производство деталей сложной формы даже на небольших предприятиях. Печать многокомпонентными материалами, недоступными для большинства современных аддитивных методов, открывает новые возможности изготовления деталей сложной формы для энергетики, автомобилестроения, медицины и др. важных отраслей промышленности. Разработанный в проекте подход расширит номенклатуру материалов для изготовления деталей сложной формы при аддитивном производстве. Дополнительные эксперименты показали, что использование данных, полученных при выполнении проекта, позволяет разработать термопластичные композиции для аддитивного формования деталей из других металлов – нержавеющей стали, жаропрочных и жаростойких сталей, меди и никеля.

Разработанные термопластичные композиции могут использоваться не только при аддитивном формовании деталей, но и в МІМ-технологиях и заменить недоступные сегодня импортные фидстоки. Разработка высокоэнергетических материалов (термитов на основе нано- и микрочастиц алюминия и оксидов металлов (CuO, Fe₃O₄)) для аддитивного производства позволит создать новые технологии и устройства или значительно улучшить характеристики существующих. Указанное направление обладает значительным потенциалом для производства устройств

преобразования и накопления энергии. Возможность формования сложнопрофильных структур обеспечит большую гибкость при разработке пиротехнических изделий технического назначения и зарядов твердого ракетного топлива. Аддитивная печать позволит сформировать из высокоэнергетических материалов изделия заданной и сложной конфигурации. Процесс изготовления изделий из термитов становится более безопасным, потому что 3D-принтер может работать удаленно, соответственно, снижается стоимость конечного изделия и площадь его производства.