

Современные проблемы наук о материалах и процессах

Основные виды материалов

Лекция 6,7

Керамика. Аддитивные технологии и материалы.

Классификации, структура, особенности физико-химических и механических свойств, применение и перспективы развития

КЛИМЕНОВ
Василий Александрович
профессор ИШНПТ ТПУ

Содержание лекции

- Введение
- Керамические материалы
 - Классификация
 - Свойства
 - Прекерамическая бумага
 - Слоистые материалы с МАХ – фазой
- Аддитивные технологии и материалы

Дополнительная литература

Travitzky, N.; Windsheimer, H.; Fey, T.; Greil, P. Preceramic Paper-Derived Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008, 91, 3477–3492, doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02752.x

Simar, A. Highlights of the special issue on metal additive manufacturing / A. Simar, S. Godet, T.R. Watkins // *Materials Characterization*. – 2018.- Vol.143. – P. 1-4.



ВВЕДЕНИЕ

Основные представления современного материаловедения

По свойствам



Прогрессивные материалы

Полупроводники

Биоматериалы

Умные материалы

Наноматериалы

Классификация материалов

Металлы и сплавы	Железо и стали Алюминий и его сплавы Медь и её сплавы Никель и его сплавы Титан и его сплавы
Полимеры	Полиэтилен (PE) Полиметилметакрилат (PMMA) Нейлон или полиамид (PA) Полиэстер (PS) Полиуретан (PU) Поливинилхлорид (PVC) Полиэтилентерефталат (PET) Полиэфирэфиркетон (PEEK) Эпоксидная смола (EP) Эластомеры или натуральная резина (NR) Полилактид (PLA)
Керамика и стекло	Магниева (MgO) Алюминиевая (Al₂O₃) Силикаты и стекло (SiO) Циркониевая (ZrO₂) Карбид кремния (SiC) Нитрид кремния (Si ₃ N ₄) Биокерамика Цемент и бетоны
Композиты	Стекловолокно Армированные полимеры углеродным волокном Наполненные полимеры Керметы Композитная керамика
Натуральные материалы	Дерево Кожа Хлопок/шерсть/шёлк Кость Камень Песок

Свойства материалов, определяющие их конструирование

Материал	Хорошие свойства	Удовлетворительные свойства
МЕТАЛЛЫ	Твердые ($E \approx 100 \text{ ГН м}^{-2}$)	Пр. текучести (чистый, $\sigma_T \approx 1 \text{ МН м}^{-2}$) сплав
Высокие E, K_{Ic}	Пластичные ($\epsilon_f \approx 20\%$)	Твердость ($H \approx 3\sigma_T$) → сплав
Низкий σ_T	Вязкие (K_c) $> 50 \text{ МН м}^{-3/2}$	Усталость ($\sigma_e = \frac{1}{2}\sigma_T$)
	Высокая темп. плавления ($T_m \approx 1000 \text{ С}$)	Коррозионная стойкость → покрытия
КЕРАМИКА	Жесткие ($E \approx 200 \text{ ГН м}^{-2}$)	Очень низкая вязкость ($K_c \approx 2 \text{ МН м}^{3/2}$)
Высокие E, σ_T	Очень высокие твердость и	Пластичность → порошковые методы
Низкий K_{Ic}	Пр. текучести ($\sigma_T > 3 \text{ ГН м}^{-2}$) Высокая темп. плавления ($T_m \approx 2000 \text{ С}$) Коррозионностойкие, средней плотности	
ПОЛИМЕРЫ	Пластичные	Низкая жесткость ($E \approx 2 \text{ ГН м}^{-2}$)
Нормальные σ_T, K_{Ic}	Коррозионностойкие	Пр. текучести ($\sigma_T = 2-100 \text{ МН м}^{-2}$)
Низкий E	Низкой плотности	Низкая температура ($T_G = 100 \text{ С}$) → ползучесть Вязкость, часто низкая ($K_c \approx 1 \text{ МН м}^{-3/2}$)
КОМПОЗИТЫ	Жесткие ($E > 50 \text{ ГН м}^{-2}$)	Пластичность
Высокие E, σ_T, K_{Ic}	Прочные ($\sigma_T \approx 200 \text{ МН м}^{-2}$)	Дорогие
Дорогие	Вязкие ($K_c > 20 \text{ МН м}^{-3/2}$) Усталостная прочность, коррозионностойкие, низкая плотность	Ползучесть (полимер-матричные композиты)

Адаптировано из M.F. Ashby, D.R. Jones, Engineering Materials. V. I, University of Cambridge, UK



КЛАССИФИКАЦИЯ КЕРАМИК

Керамика и её строение

- **Керамика** - порошковые материалы из минеральных веществ (твердых тугоплавких соединений типа оксидов, карбидов, нитридов, боридов), полученные при высокотемпературной обработке с последующим охлаждением (спекание, литьё)
- **Кристаллическая фаза** – основа керамики, определяющая свойства, область применения. **Оксиды** (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2), **карбиды** (TiC , SiC , B_4C), **бориды** (TiB_2 , ZrB_2), **нитриды** (Si_3N_4 , TiN)
- **Аморфная фаза** (стекловидная) - прослойка стекловидных веществ, которая облегчает процесс изготовления материала и изделий и служит связкой для частиц кристаллической фазы. Количество фазы **1-40%**. В некоторых видах керамики, полученных из чистых веществ, эта фаза может отсутствовать



- Наличие **газовой фазы** связано с особенностями получения изделий из порошков. Остается некоторая пористость, заполненная газами (**0 - 30-40 %**). Аморфная и газовая фазы **отрицательно** влияют на прочностные свойства материала, поэтому в технической керамике, работающей в нагруженном состоянии, количество этих фаз должно быть минимально (до **1 %**)
- Для получения специальных керамик **аморфная** и **газовая** фазы могут регулироваться с целью достижения необходимых характеристик

Свойства керамики

- › Высокая температура плавления и рабочая температура
- › Высокая твердость и износостойкость, жаропрочность и теплостойкость
- › Хорошая коррозионная стойкость в различных средах
- › Низкие пластические свойства, повышенная хрупкость
- › Хорошие диэлектрические свойства
- › Небольшой удельный вес (**1,8–5,0 г/см³**)

- Высокие **твердость** и **температура плавления** обусловлены большой силой ковалентных или ионных связей их кристаллических решеток. Высокое **сопротивление деформации** связано с сопротивлением кристаллической решетки движению дислокаций. Дополнительная упрочняющая обработка не требуется
- **Недостаток** – низкие пластические свойства, прочность при растяжении. При нагружении керамика разрушается хрупко. С увеличением пор хрупкость увеличивается, прочность при растяжении уменьшается
- Технология изготовления изделий из керамики должна предусматривать получение материала с минимальной пористостью. Для получения прочной технической керамики используются мелкозернистые порошки с размером частиц кристаллической фазы **1-3 мкм**, иногда меньше **1 мкм**

Типы керамики

- **Оксидная керамика** на основе оксидов различных элементов (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2)
- **Ионная связь** определяет свойства оксидной керамики. Высокие твердость, огнеупорность, химическая стойкость в кислотах и щелочах, в окислительных средах, на воздухе. Температуры плавления **2000–3300 С**, рабочие температуры **0,8–0,9 Тпл**. Хорошо работает на сжатие, но имеет большую хрупкость. Не выдерживает резких изменений температуры
- **Корундовая керамика на основе глинозема** Al_2O_3 имеет хорошие диэлектрические свойства при нормальных и высоких температурах, химическую стойкость в газах, кислотах, расплавленных металлах
- **Высокоглиноземистая керамика** содержит более **45% Al_2O_3**
- **Корунд** содержит более **95% Al_2O_3**
- **Механические и диэлектрические** свойства такой керамики возрастают по мере увеличения содержания Al_2O_3
- **Поликор** - беспористая прозрачная керамика (за рубежом **люкалос**), имеет высокий **коэффициент пропускания света**. Содержит **99,7-99,9 % Al_2O_3**

Типы керамики

- **На основе кремнезема** SiO_2 - хорошая коррозионную стойкость во многих средах, низкая теплопроводность и коэффициент термического расширения. Изделия быстро нагреваются и охлаждаются без растрескивания. **Химически- и термостойкая**
- **Безкислородная** - на основе тугоплавких соединений, не содержащих кислород: **нитриды** (Si_3N_4 , AlN), **бориды** (TiB_2 , ZrB_2). Эти химические соединения имеют ковалентные связи. Высокая твердость и износостойкость; низкий коэффициент термического расширения, хорошая теплопроводность; стабильность механических свойств в широком диапазоне температур
Недостаток – большая хрупкость. **Нагревательные элементы** электрических печей сопротивления, работающих при высоких температурах на воздухе без специальной защитной атмосферы
- **На основе карбида кремния** SiC (карборунда) - высокие твердость, жаростойкость, износостойкость, химическая и коррозионная стойкость, низкий коэффициент термического расширения. Плотность **3,2 г/см³**.
Нагреватели электрических печей, чехлы термопар, лопатки газовых турбин, шлифовальные круги

Специальные типы керамики

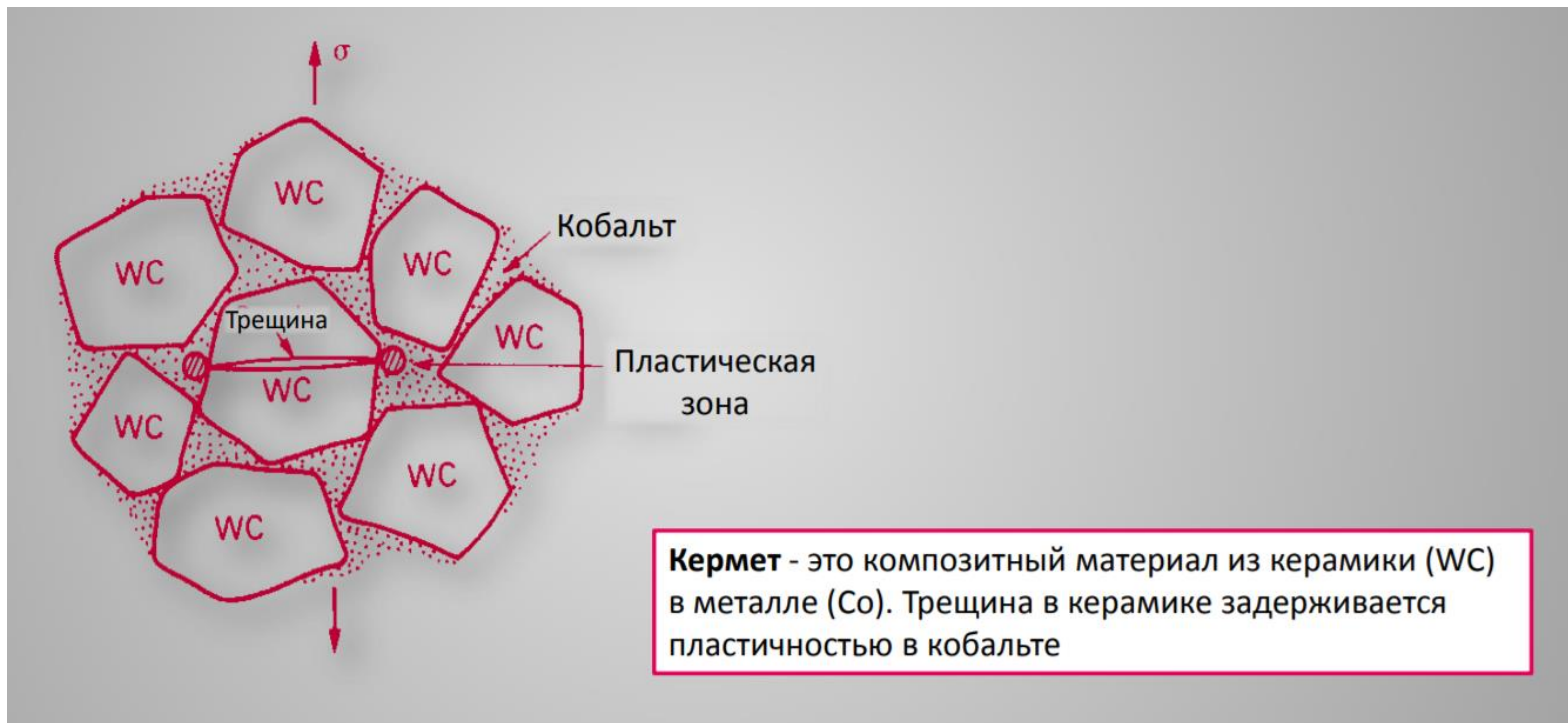
- **На основе нитрида кремния (Si_3N_4)** - высокие твердость, износостойкость. Плотность 3,2 г/см³, рабочая температура 1350 С. **Детали газовых турбин, коррозионно- и жаростойкие инструменты, тигли, кристаллизаторы, детали насосов и трубопроводов.** Заменяет жаропрочные сплавы, содержащие дефицитные вольфрам, молибден, кобальт, никель
- **Циркониевая** керамика - общее название группы материалов, которые получаются методом горячего спекания порошковых материалов. Основным элементом, присутствующим в большинстве таких сплавов - **диоксид циркония**. По названию этого химического элемента получила свое название вся группа материалов
- **Карбидная** керамика
 - Карбид кремния (SiSiC – карбидокремниевая керамика или SSiC – синтезированный карбид кремния) относится к категории **неоксидной** керамики и представляет собой **керамический** материал, обладающий твердостью алмаза и многими другими важными свойствами
 - Карбид бора (B_4C). **Шлифовальные и абразивные материалы, химическая посуда, защитные пластины для бронезилетов, электроника, ядерная промышленность** (карбид бора, обогащенный изотопом ^{10}B как поглотитель нейтронов)

Машиностроительная керамика	Состав	Применение
Плотная алюмооксидная керамика	Al_2O_3 SiC	Режущий инструмент, бойки;
Карбид, нитрид кремния		износостойкая поверхность,
Сиалоны	Si_3N_4	подшипники; мед. импланты; детали
Кубический диоксид циркония, фианит	n-p, Si_2AlON_3 $\text{ZrO}_2 + 5 \text{ вес.}\% \text{ MgO}$	двигателей и турбин; армирование

Керамико-металлические материалы

- Керамические материалы очень **хрупкие**
- Для уменьшения хрупкости вводят некоторое количество металла. Изготавливают методом порошковой металлургии и называются **керамико-металлическими** материалами или **керметами**
- Металл в керметах - связка между частицами керамической составляющей, обеспечивающая некоторую пластичность
- Добавка **5%** никеля к Al_2O_3 увеличивает **прочность при изгибе** со **150** до **230** МПа
- Керметы изготавливают как на основе оксидных, так и бескислородных материалов. В качестве связки используется **никель, кобальт, железо, молибден**
- Чем выше содержание металлической связки, тем выше пластичность и прочность кермета при изгибе, но ниже твердость и износостойкость
- Твердый сплав **WC-Co** или **БВТС TiC-Ni(Mo)** – представители керметов

Металлокерамика



Керамические композиты и их применение

Керамич. композиты	Состав	Применение
Стекловолокно Углепластик	Полимерное стекло Углерод-полимерные материалы	Высокоэффективные конструкции
Металлокерамика Кость	Победит Гидроксиапатит	Режущий инструмент, бойки. Основной строительный материал животных
Новые керамические композиты	Алюминий-карбид кремния	Высокотемпературные и высокопрочные материалы

Применение	Свойства	Материал
Режущие инструменты	Твердость, прочность	Алюминий, сиалоны
Подшипники, обделки, изоляция	Износостойкость	Алюминий, диоксид циркония
С/х техника	Износостойкость	Алюминий, диоксид циркония
Детали двигателей и турбин, форсунки	Тепло- и износостойкость	SiC, Si ₃ N ₄ , алюминий, сиалоны, керамические композиты
Экранирование, армировка	Твердость, прочность	Алюминий, карбид бора
Высокоэфф. окна	Прозрачность и прочность	Алюминий, оксид магния
Искусственная кость, зубы, суставы	Износостойкость, прочность	Диоксид циркония, алюминий
Подложки интегральных микросхем	Изоляционная прочность, теплостойкость	Алюминий, оксид магния

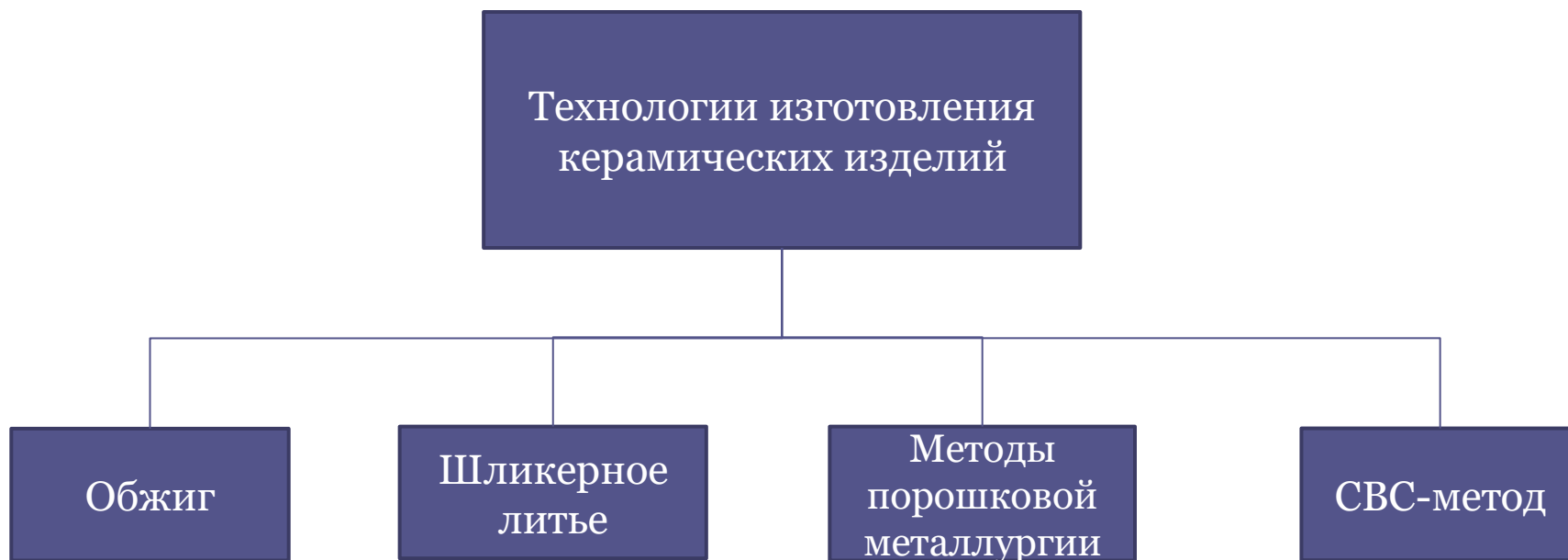
Стекло и керамика

Стекло	Состав (вес.%)	Применение
Силикатное стекло	70 SiO ₂ , 10 CaO, 15 Na ₂ O	Окна, стеклотара; легко формируется и меняет форму
Боросиликатное стекло	80 SiO ₂ , 15 B ₂ O ₃ , 5 Na ₂ O	Пирекс; кухонная и химич. посуда; жаропрочность, низкий коэфф. расширения, хорошая термостойкость

Стекловидная керамика	Состав	Применение
Фарфор Фарфоровая посуда Керамич. изделия Кирпич	Состоит из глин: гидратированный алюмосиликат Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄ смешанный с др. инертными минеральными добавками	Электроизоляторы Художественная керамика и посуда Строительство; огнеупоры

- **Ситаллы** - стеклокристаллические материалы, полученные объёмной кристаллизацией стёкол и состоящие из одной или нескольких кристаллических фаз, равномерно распределённых в стекловидной фазе (содержание фаз **30-95%**, размеры порядка **1 мкм**)
- **Радиационно-стойкие** оптические стекла сохраняют высокую пропускающую способность в видимой области спектра в условиях их облучения ионизирующим излучением (до **50% PbO**)
- **Полимерное стекло** - монолитный поликарбонат, новейшая разработка ученых. **Полимер**, использующийся для его изготовления, обладает теми же характеристиками прозрачности, что и исходный материал, но также имеет набор собственных качеств значительно возвышающих его над простым стеклом

Классификация технологий изготовления керамики



Консолидация порошковых материалов

- **Порошковая металлургия** позволяет получать материалы и изделия, которые невозможно изготовить другими методами. Это - тугоплавкие материалы, композиции из металлов с неметаллами, пористые материалы и изделия
- **Формование** - придание заготовкам из порошка форм, размеров, плотности и механической прочности, необходимых для последующего изготовления изделий
- **Прессование** в закрытых **пресс-формах**
- **Изостатическое прессование** порошка в эластичной оболочке под действием всестороннего сжатия
 - Гидростатическое
 - Газостатическое
- **Высокоскоростное прессование** (деформирование)
 - Взрывное
 - Гидродинамическое
- **Спекание** - термическая обработка порошка, смеси порошков или формовок при температуре ниже плавления хотя бы одного из компонентов. Придает комплекс механических и физикохимических свойств
- **Твердофазное спекание** без образования жидкой фазы, сопровождается ростом межчастичных контактов за счет протекания молекулярно-кинетических процессов в спекаемом теле. Температура спекания 0.6-0.9 температуры плавления наиболее легкоплавкой компоненты
- **Жидкофазное спекание** монокомпонентных систем с образованием жидкой фазы



**ПРЕКЕРАМИЧЕСКАЯ БУМАГА С
МАХ-ФАЗОЙ**

Рабочая группа



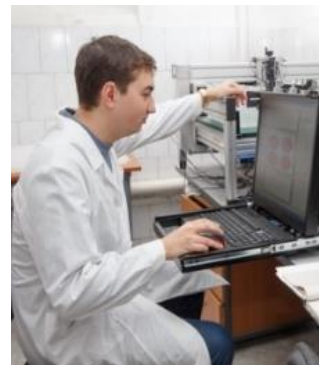
Кашкаров Егор
Борисович, к.ф.-м.н.
(Н = 9)



Травицкий Нахим, д.т.н.,
профессор (Н = 34)



Готман Ирена, PhD,
профессор (Н = 33)



Сыртанов Максим
Сергеевич, к.т.н. (Н = 10)



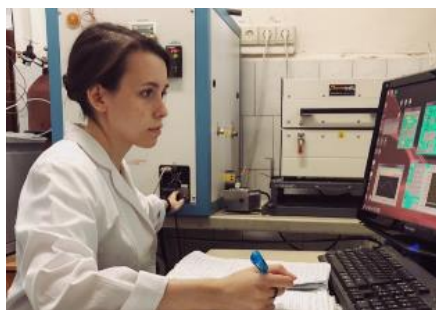
Степанова Екатерина
Николаевна, к.т.н. (Н = 10)



Пушилина Наталья
Сергеевна, к.ф.-м.н.
(Н = 10)



Ивашутенко
Александр
Сергеевич, к.т.н. (Н = 7)



Седанова Елизавета Павловна,
аспирант



Кроткевич Дмитрий,
аспирант

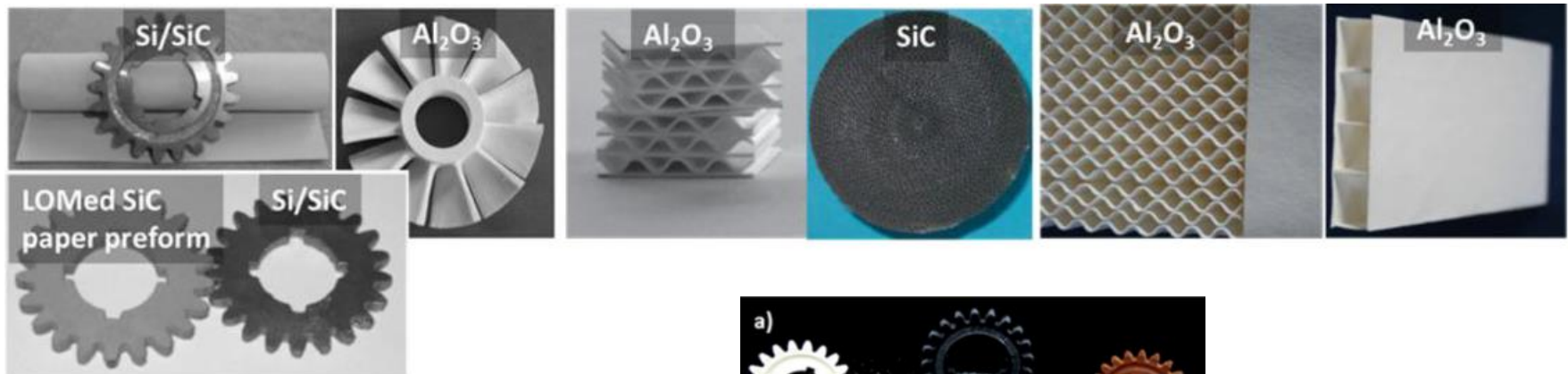
ПРЕКЕРАМИЧЕСКАЯ БУМАГА

Прекерамическая бумага — сравнительно новый материал, который состоит из целлюлозных волокон, порошкового наполнителя и связывающих веществ. Материал пластичный: такую бумагу можно гофрировать, укладывать и создавать многослойные структуры, как с обычной бумагой. Это позволяет создавать градиентные по составу заготовки и формовать керамические изделия до момента спекания. Информация взята с портала «Научная Россия» (<https://scientificrussia.ru/>)

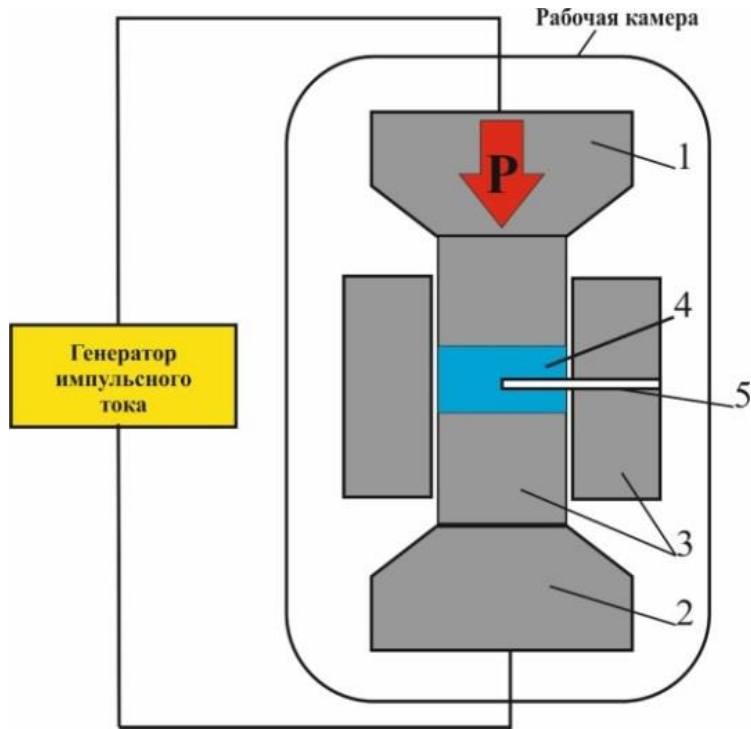
Поскольку при изготовлении прекерамической бумаги возможно использование различных наполнителей, новый материал позволяет управлять составом как отдельных слоёв композита, так и всей детали в целом. Такое свойство связано с эффектом «максимальных фаз» (МАХ-фаз) для карбидов и нитридов с гексагональной структурой молекул. Как следствие, материал одновременно обладает свойствами как чистых металлов (высокая электропроводность, механическая прочность и т. д.), так и инженерной керамики (устойчивость к химически агрессивной среде, сохранение жёсткости при высоких температурах). Хотя само явление было открыто в 60-х годах, активная разработка материалов на основе этого эффекта начата только в последнее десятилетие.

Применение прекерамических бумаг

- 1. Авиационная и космическая техника:** конструкционные компоненты камер сгорания, детали газовых турбин, уплотнительные кольца и подшипники, элементы теплозащиты, защита от электромагнитного излучения.
- 2. Военная техника:** броня, фильтры дизельного топлива, сверхлегкая и прочная арматура, фрикционные материалы.
- 3. Энергетика:** пористые горелки, регенерация газа для высокотемпературных топливных элементов, теплоизоляция, теплообменники, солнечные коллекторы, конструкционные элементы высокотемпературных печей.

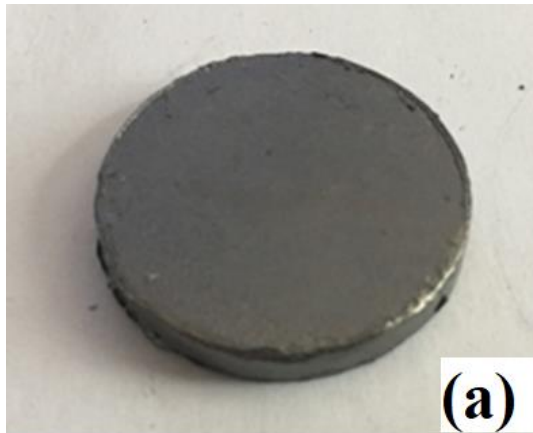


Параметры синтеза композитов методом ИПС

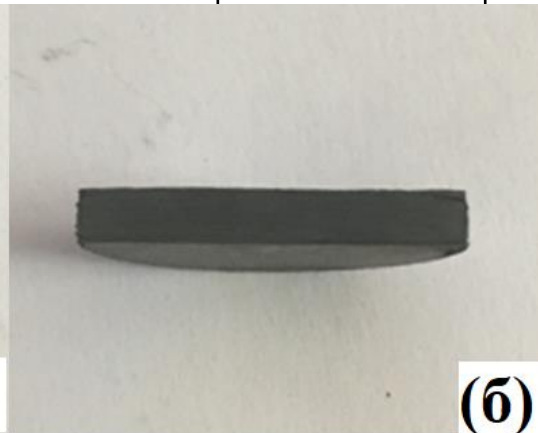


Параметры синтеза SiC и SiC_В/SiC_М методом ИПС

	Давление, МПа	Время выдержки при спекании, минут	Температура спекания, °С
SiC	20	10	2100
	40		
SiC _В /SiC _М	20	10	2100
		3	
	40	10	
	60	10	



(a)



(б)

Внешний вид армированного композита синтезированного при температуре 2100 °С и давлении 40 МПа.

Слоистые материалы с МАХ- фазой

МАХ-фазы представляют собой новый класс термодинамически стабильных слоистых материалов, которые сочетают в себе преимущества керамики и металлов.

Максимальные фазы представляют собой слоистые гексагональные карбиды и нитриды, которые имеют общую формулу: $M_n + 1ax_n$, (МАХ), где $n = 1-4$, а М - ранний переходный металл, А - группа А (в основном IIIA и IVA или группы 13 и 14), а Х - либо углерод и/или азот. Слоистая структура состоит из разделяющих ребра искаженных октаэдров XM_6 , чередующихся одиночными плоскими слоями элемента А-группы.

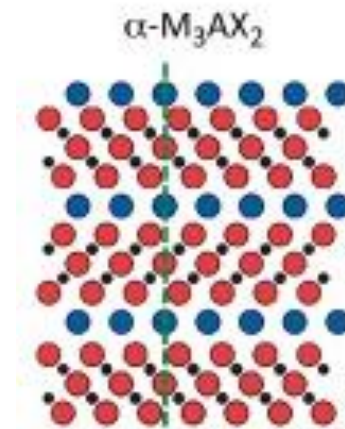
Они устойчивы к механическому воздействию и высоким температурам, имеют хорошую электро- и теплопроводность, а также коррозионную стойкость. В своем исследовании ученые использовали МАХ-фазу с разным соотношением кремния и алюминия в составе. Они комбинировали прекерамические листы, укладывая их послойно, для получения различной архитектуры ламинированных композитов. После чего «запекли» эти слои методом искрового плазменного спекания..

Материалы на основе МАХ-фаз

$M_{n+1}AX_n$ - семейство тройных слоистых соединений, где М – переходный металл, А – элемент IIIA-IVA группы, X – углерод или азот.

IA	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VII	VIIIA	
												H					He	
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Lr	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une										

Legend:
M: early transition metal (red)
A: group A element (blue)
X: C and/or N (black)



Комбинированные свойства металлов и керамики:

- высокая температура плавления (около 3000 °С);
- жаропрочность (проявление пластических свойств при температурах выше 900 °С);
- стойкость к термическим ударам;
- стойкость к окислению и коррозии;
- теплопроводность;
- механическая обрабатываемость.

Актуальность

MAX-фазы системы Ti-Si-C обладают высокой радиационной стойкостью, Ti-Al-C - более устойчивы в условиях высокотемпературного окисления

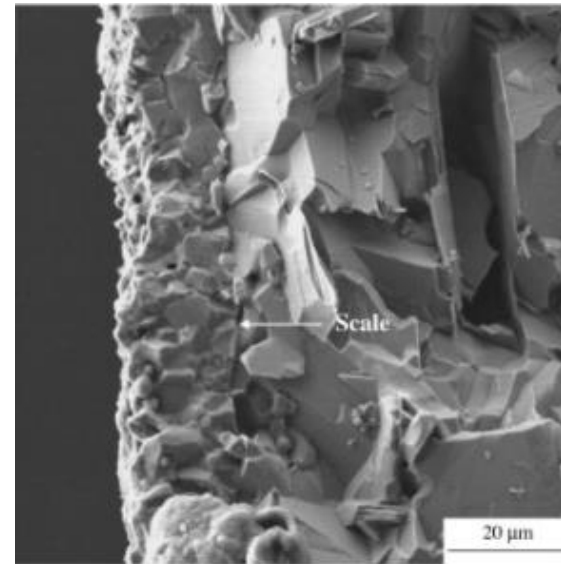


Для повышения физико-механических свойств и функционализации могут применяться различные методы:

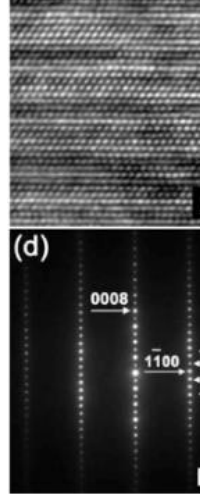
- твердорастворное упрочнение (например, формирование твердого раствора $Ti_3(Si,Al)C_2$);
- упрочнение вторичными фазами (TiC, Al_2O_3 , SiC и др.);
- армирование волокнами (C, SiC);
- построение ламинированных структур.



Формирование функциональных градиентных материалов (ФГМ)



Микроструктура Ti_3AlC_2 после 40 циклов окисления на воздухе до 1300 °C (*Corrosion Science* Volume 53, Issue 1, January 2011, Pages 290-295)

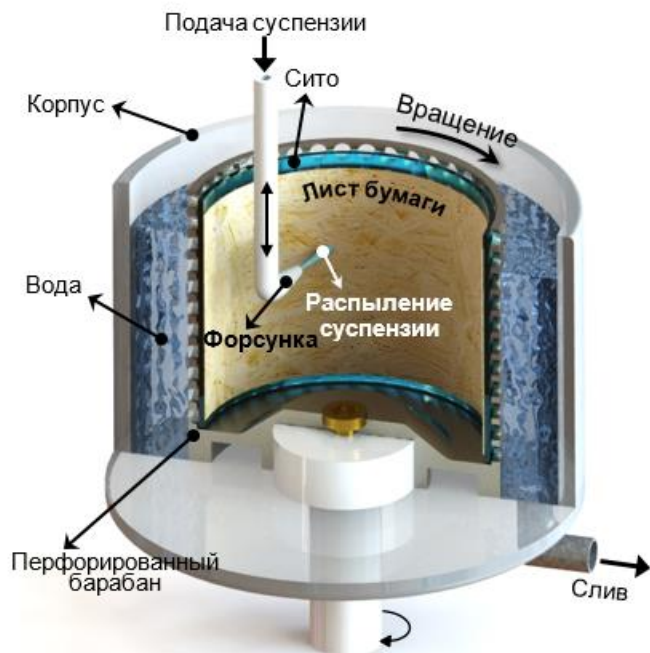


J. Nucl.

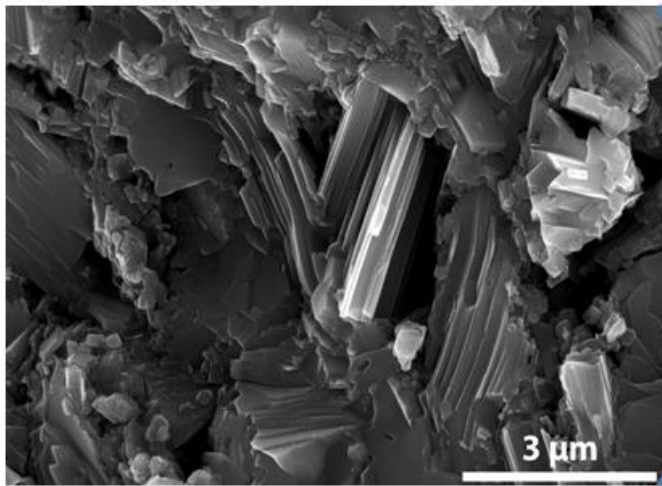
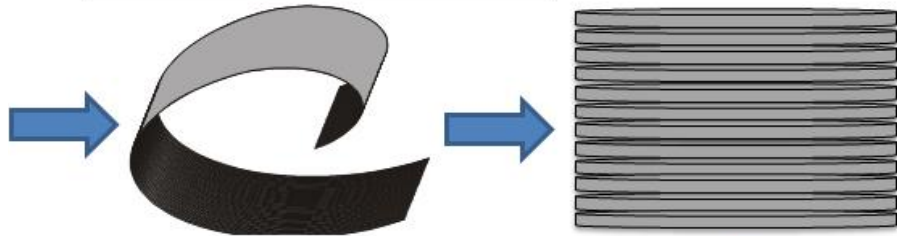
$\Delta W/A$ ($\times 10^{-2}$ kg/m²)

(a)

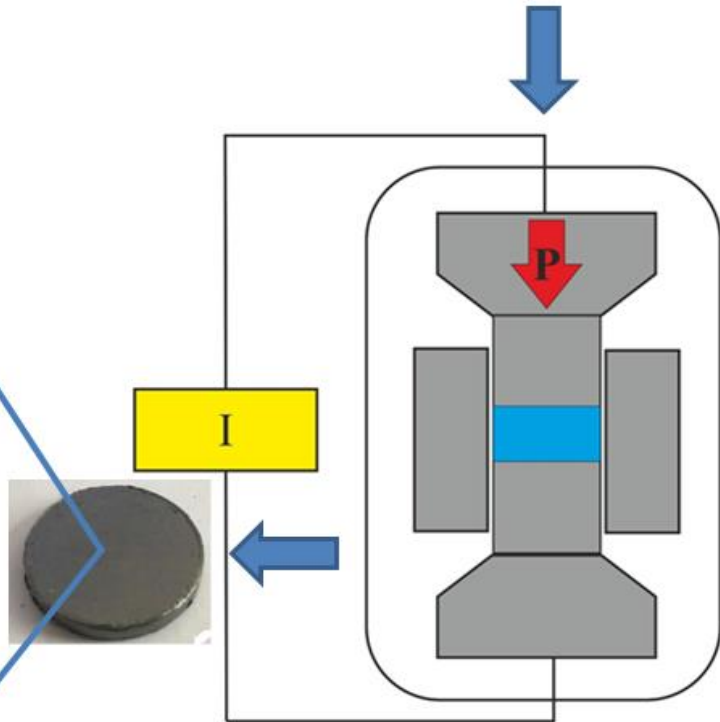
Получение керамических материалов из прекерамических бумаг на основе МАХ-фаз



Прекерамическая бумага



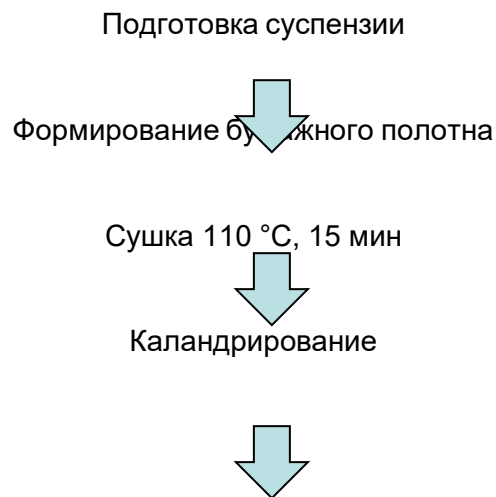
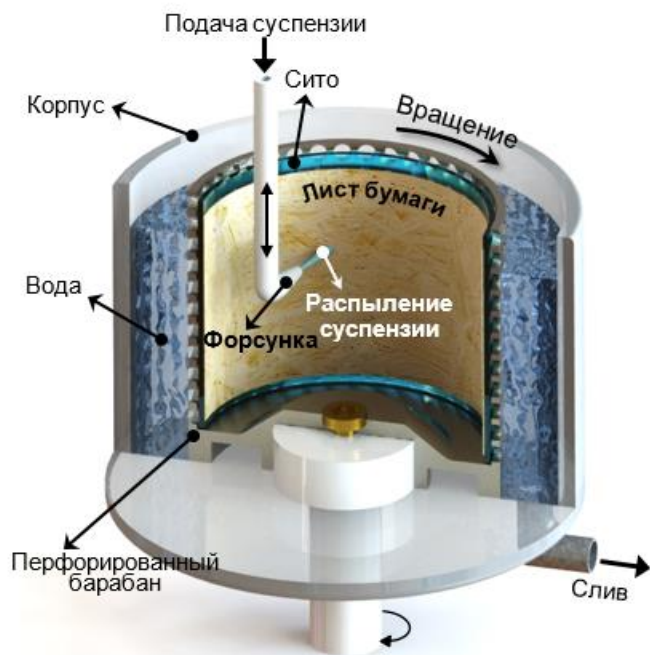
Поверхность разрушения



Искровое плазменное спекание

Spark plasma sintering

Получение и состав прекерамической бумаги



	Ti_3AlC_2 Ti_3SiC_2	SiC
Волокна целлюлозы	7,3 %	8,2 %
Порошок	89,98 %	90 %
Катионные добавки	0,98 %	1 %
Анионные добавки	0,98 %	0,1 %
Вещества для удержания	0,76 %	0,7 %

Изготовление прекерамической бумаги и подготовка композита

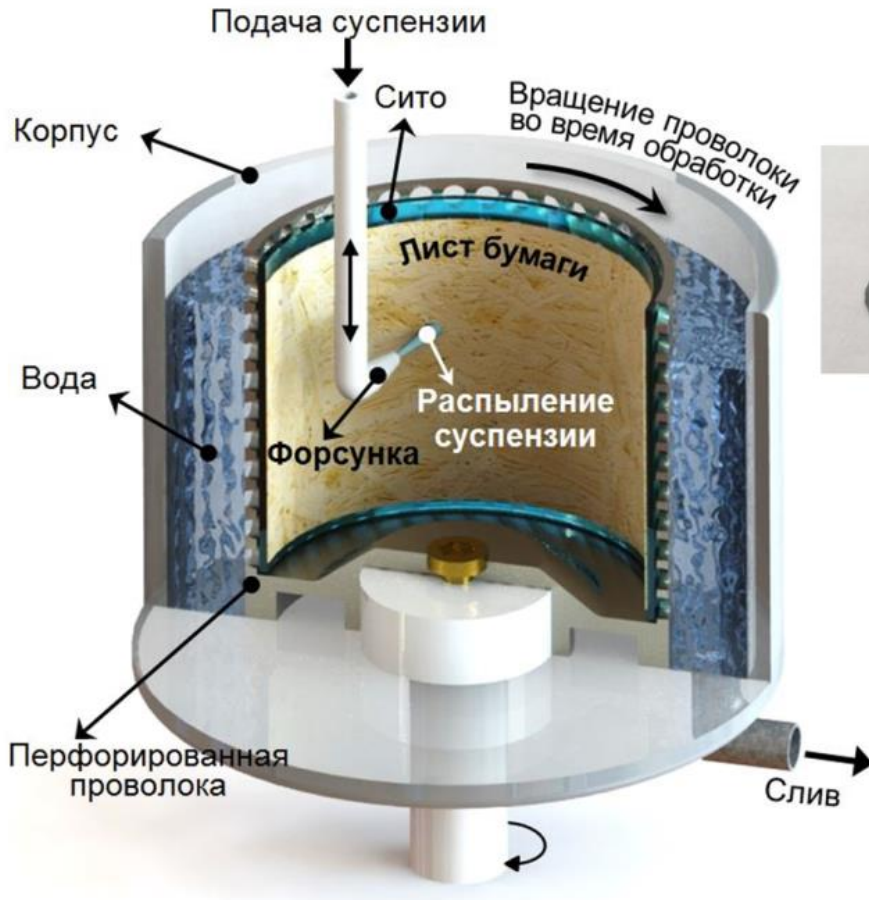
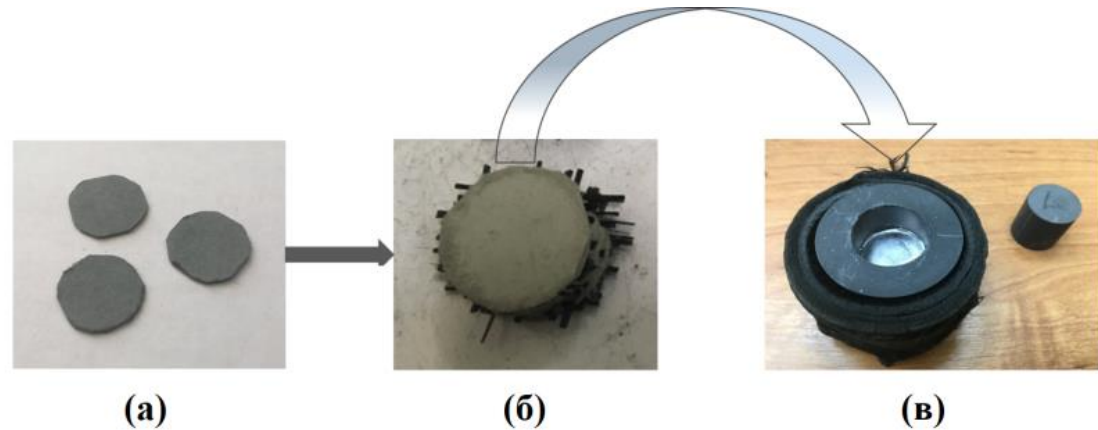


Схема бумагоделательной машины



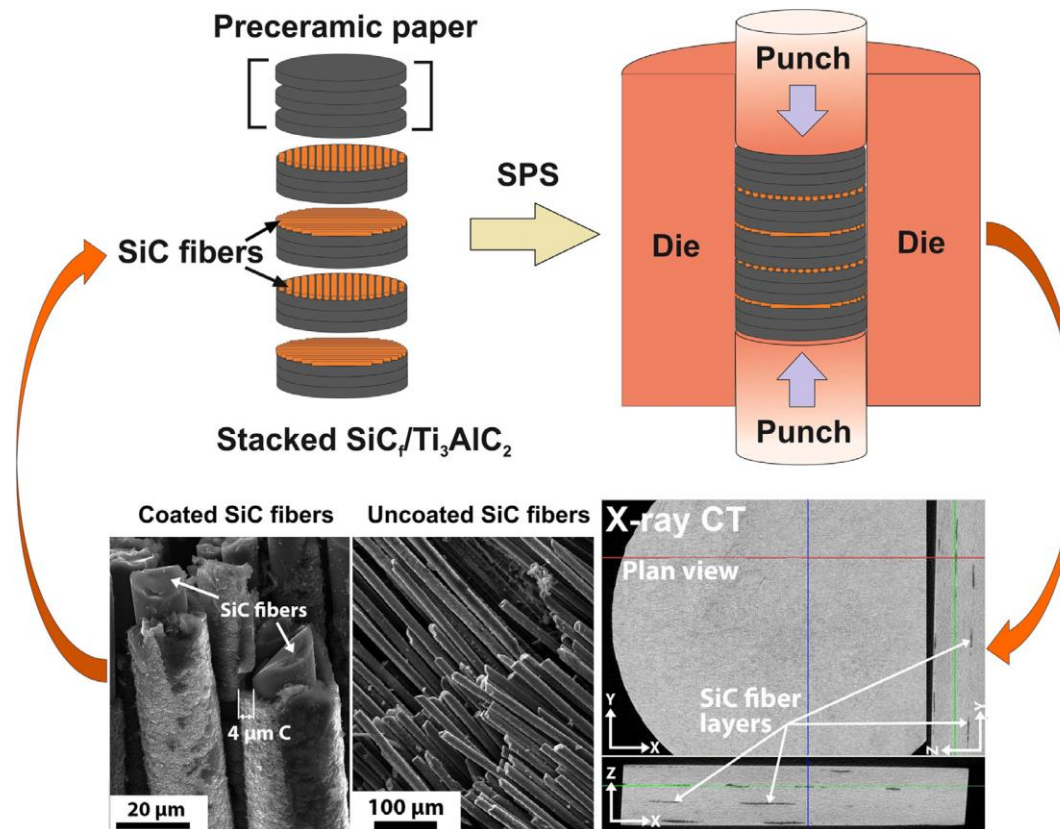
Подготовка композита для искрового
плазменного спекания

Толщина одного листа – 500 мкм
Количество листов – 12 шт.
Диаметр армирующего волокна – 10 мкм.

Travitzky, N.; Windsheimer, H.; Fey, T.; Greil, P. Preceramic Paper-Derived Ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 2008, 91, 3477–3492, doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02752.x

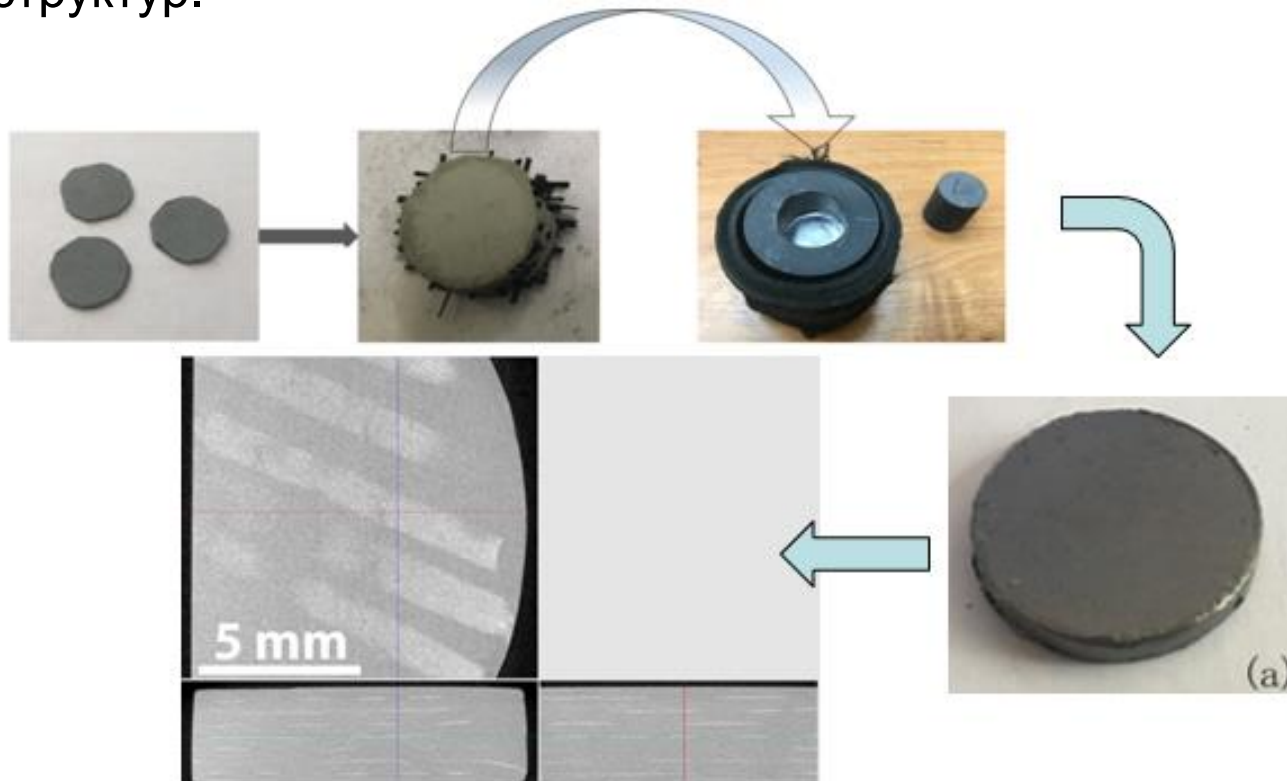
Получение ламинированных керамических композитов $\text{SiC}_f/\text{Ti}_3\text{SiC}_2(\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2)$ методом ИПС

- Волокна SiC_f используются в качестве армирующих элементов между слоями керамических материалов на основе МАХ-фаз.
- Послойное армирование с возможностью получения слоистых градиентных (по составу или пористости) структур.

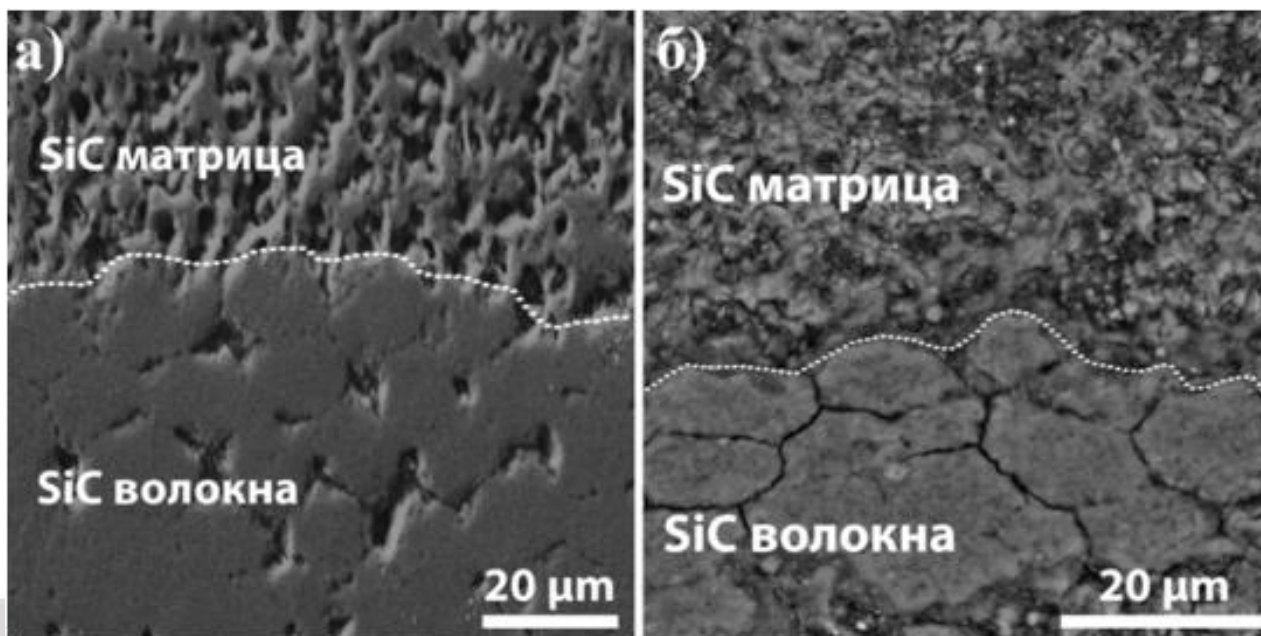
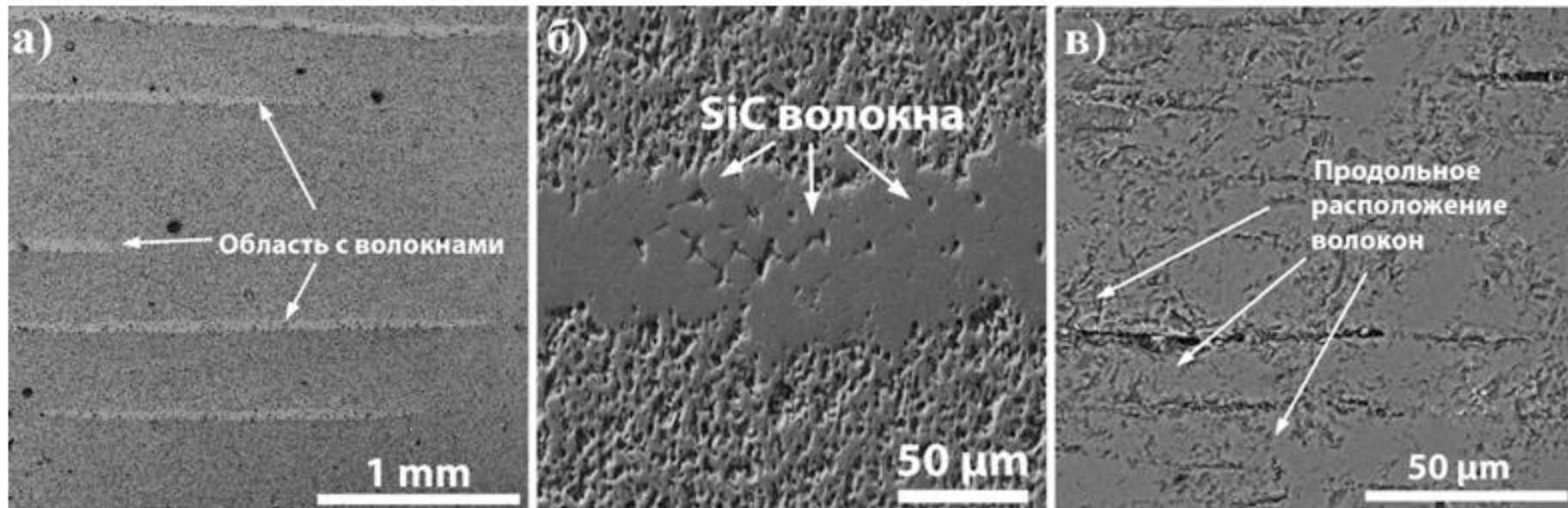


Получение композиционных керамических материалов SiC_f/SiC и $\text{SiC}_f/\text{Ti}_3\text{SiC}_2(\text{Ti}_3\text{AlC}_2)$ методом искрового плазменного спекания прекерамических бумаг

- Волокна SiC_f используются в качестве армирующих элементов для композитов с керамической матрицей из SiC или МАХ-фаз.
- Послойное армирование с возможностью получения слоистых градиентных структур.

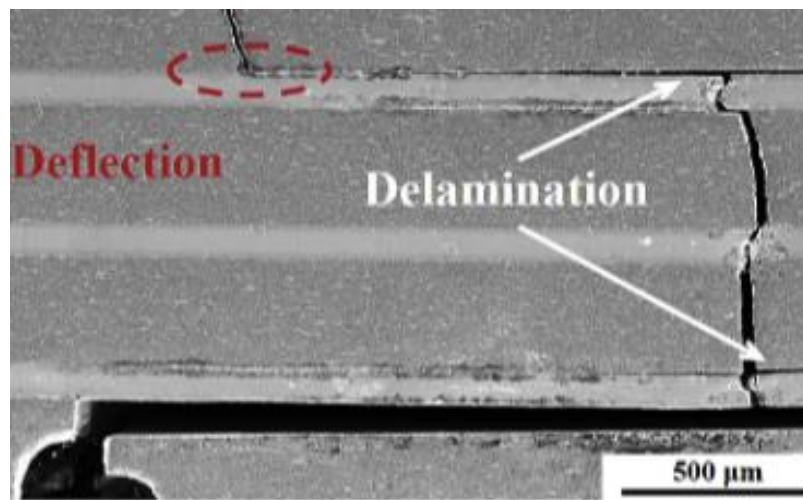
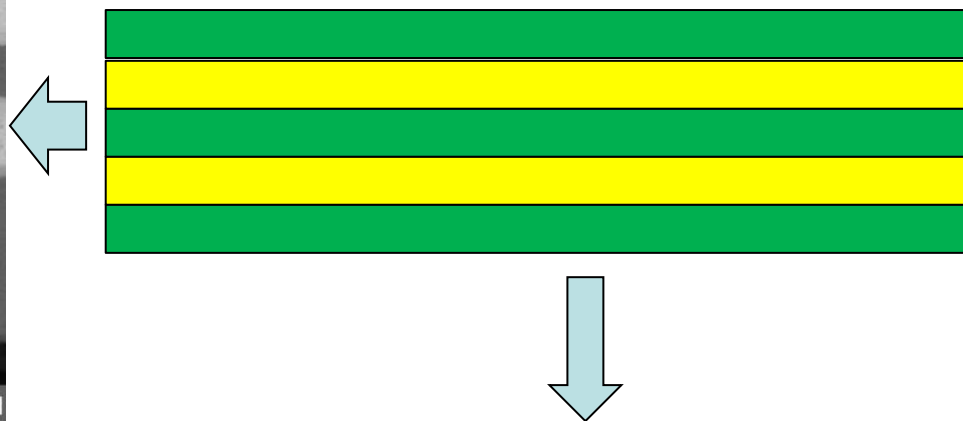
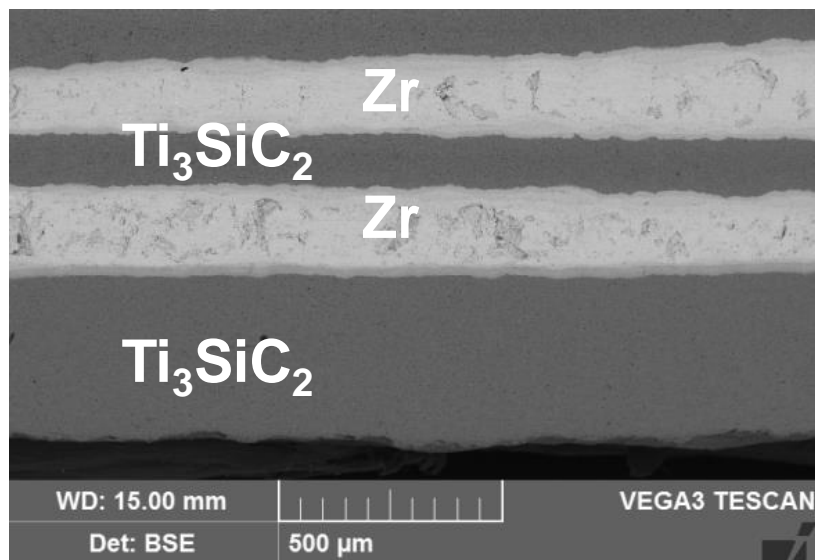


Микроструктура ККМ SiC_f/SiC



Получение градиентных керамических материалов из прекерамической бумаги

Построение многослойных структур, состоящих из слоев прекерамической бумаги различного состава с последующим спеканием.



Микроструктура ламинатов на основе МАХ-фаз

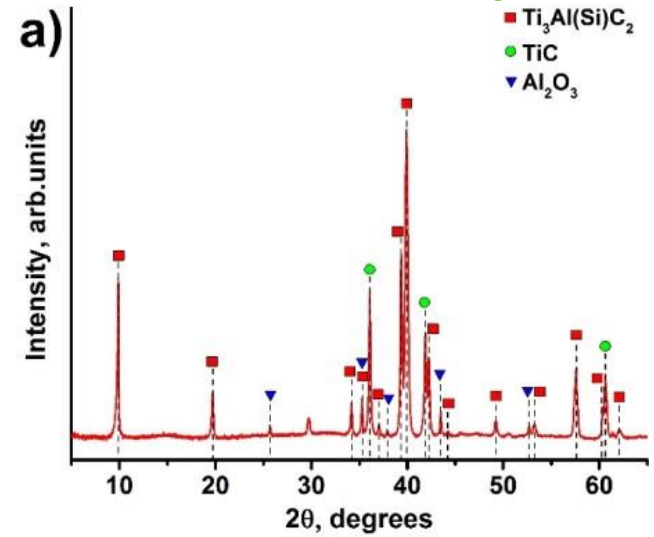
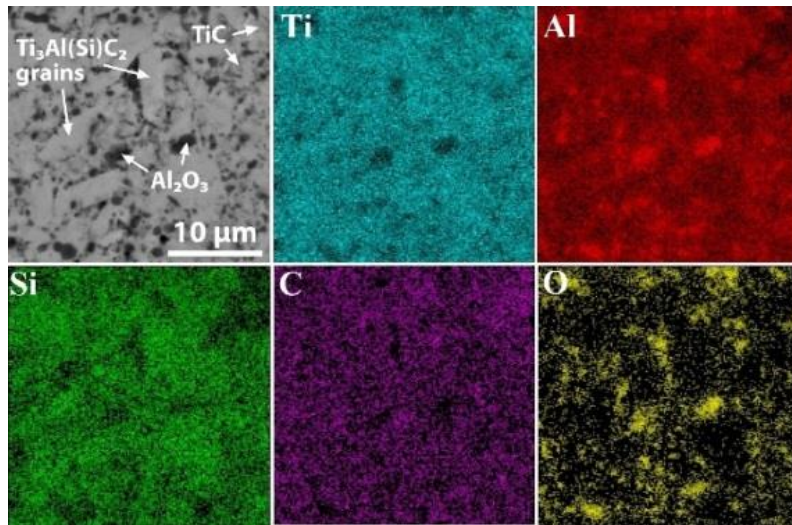


Рисунок 1 – СЭМ-изображения поверхности (слева) и соответствующая рентгеновская дифрактограмма композита на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ (справа).

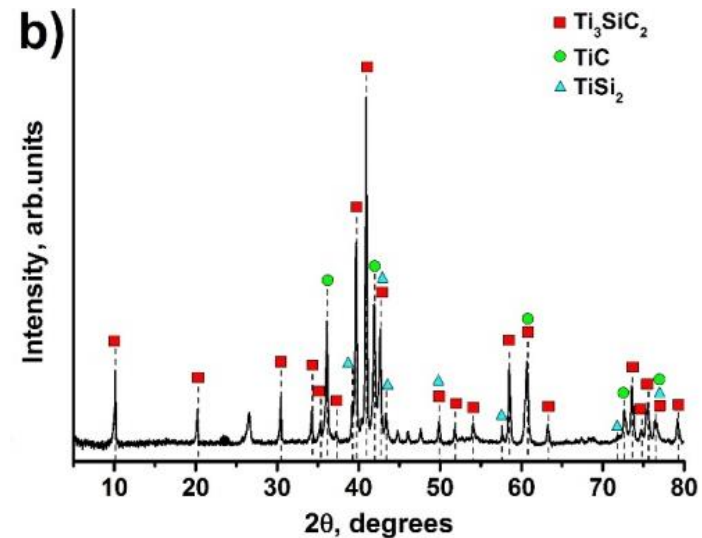
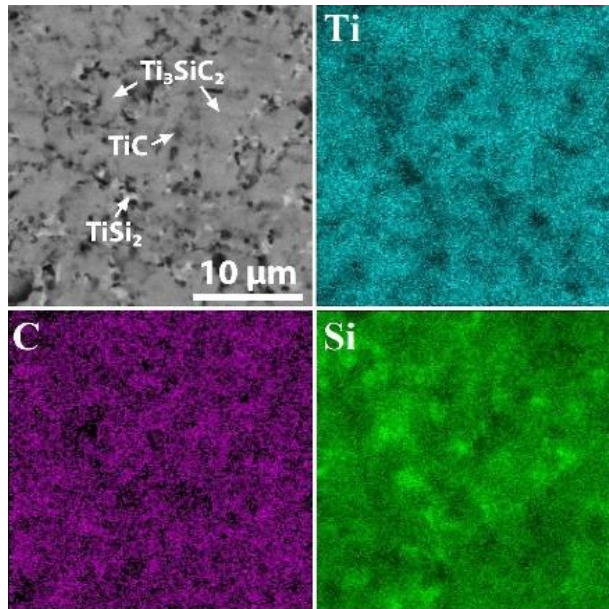
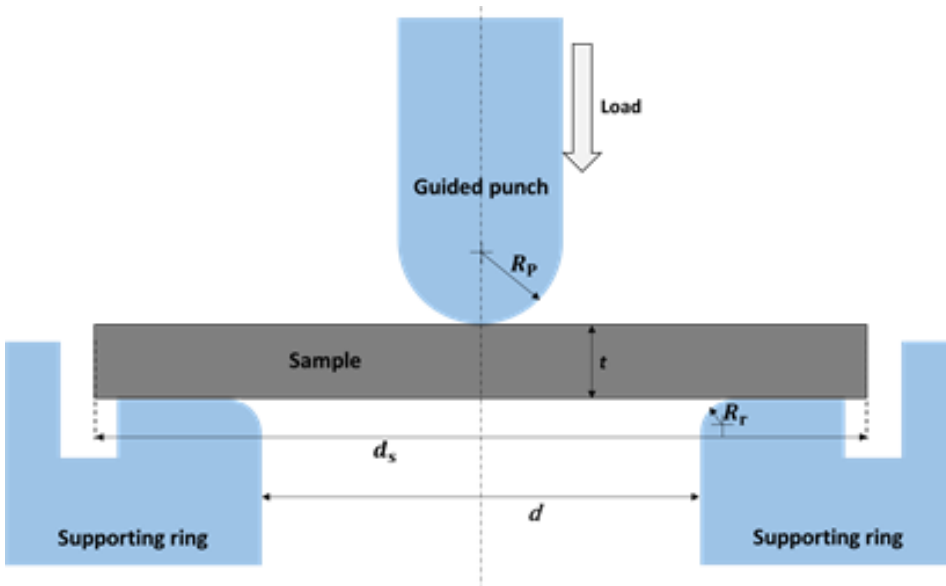
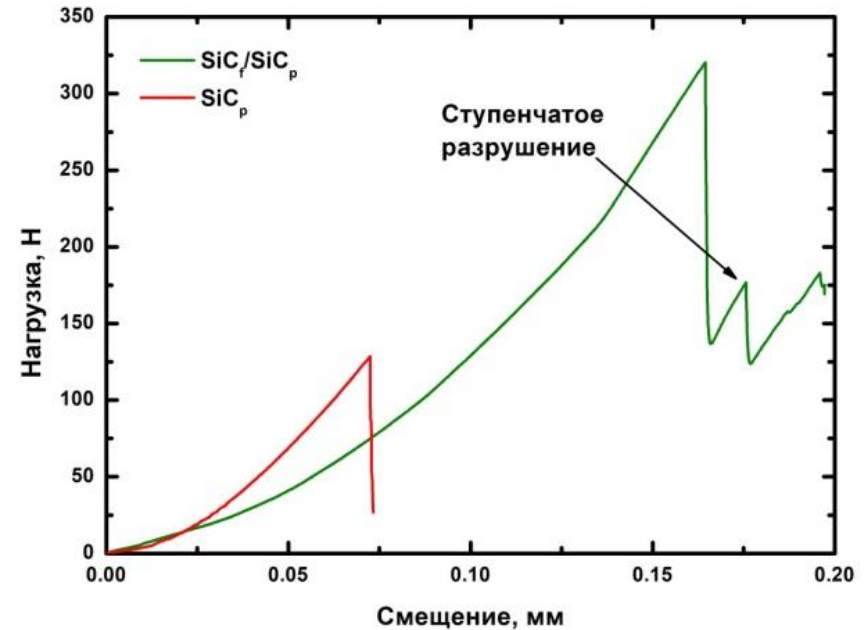


Рисунок 2 – СЭМ-изображения поверхности (слева) и соответствующая рентгеновская дифрактограмма композита на основе Ti_3SiC_2 (справа).

Механические свойства



Конструкция для механических испытаний образцов на изгиб



Кривые нагружения-разгрузки армированного композита и композита без волокна синтезированные при 40 МПа и длительности спекания 10 минут

Предел прочности материала рассчитывался из формулы:

$$\sigma = F/t^2 \left\{ (1 + \nu) \left[0,485 \ln \left(\frac{R_a}{t} \right) + 0,52 \right] + 0,48 \right\},$$

где ν – коэффициент Пуассона, F – максимальная нагрузка при разрушении образца, t – толщина образца, R_a – радиус опоры

Микроструктура поверхностей разрушения композитов на основе МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$

- Высокая реакционная способность Al-содержащей МАХ фазы -> спекание волокон с керамической матрицей
- Защитное покрытие из углерода (CVD) ограничивает реакцию волокон с $Ti_3Al(Si)C_2$, обеспечивая более высокие механические характеристики ламинированных композитов

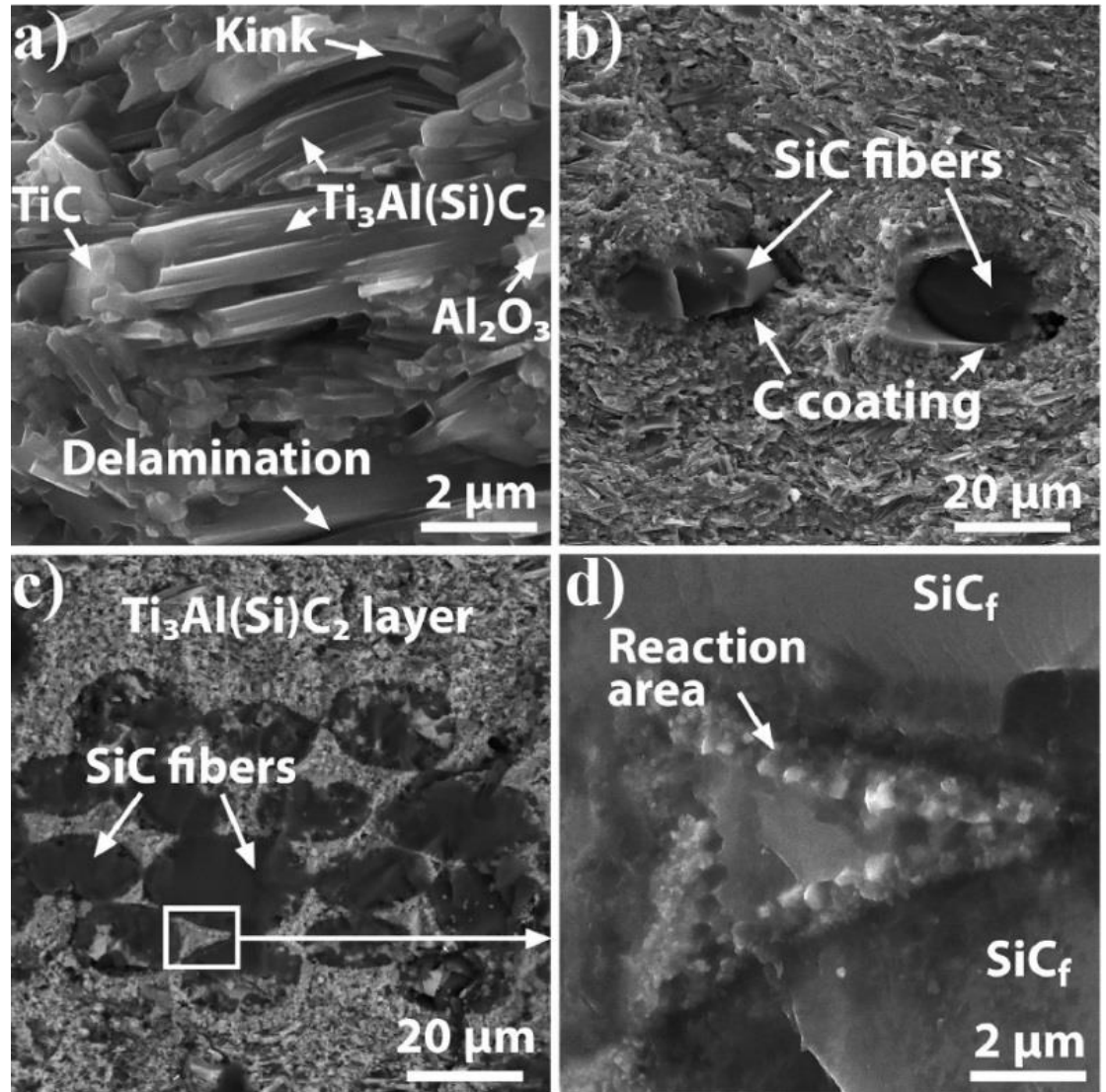
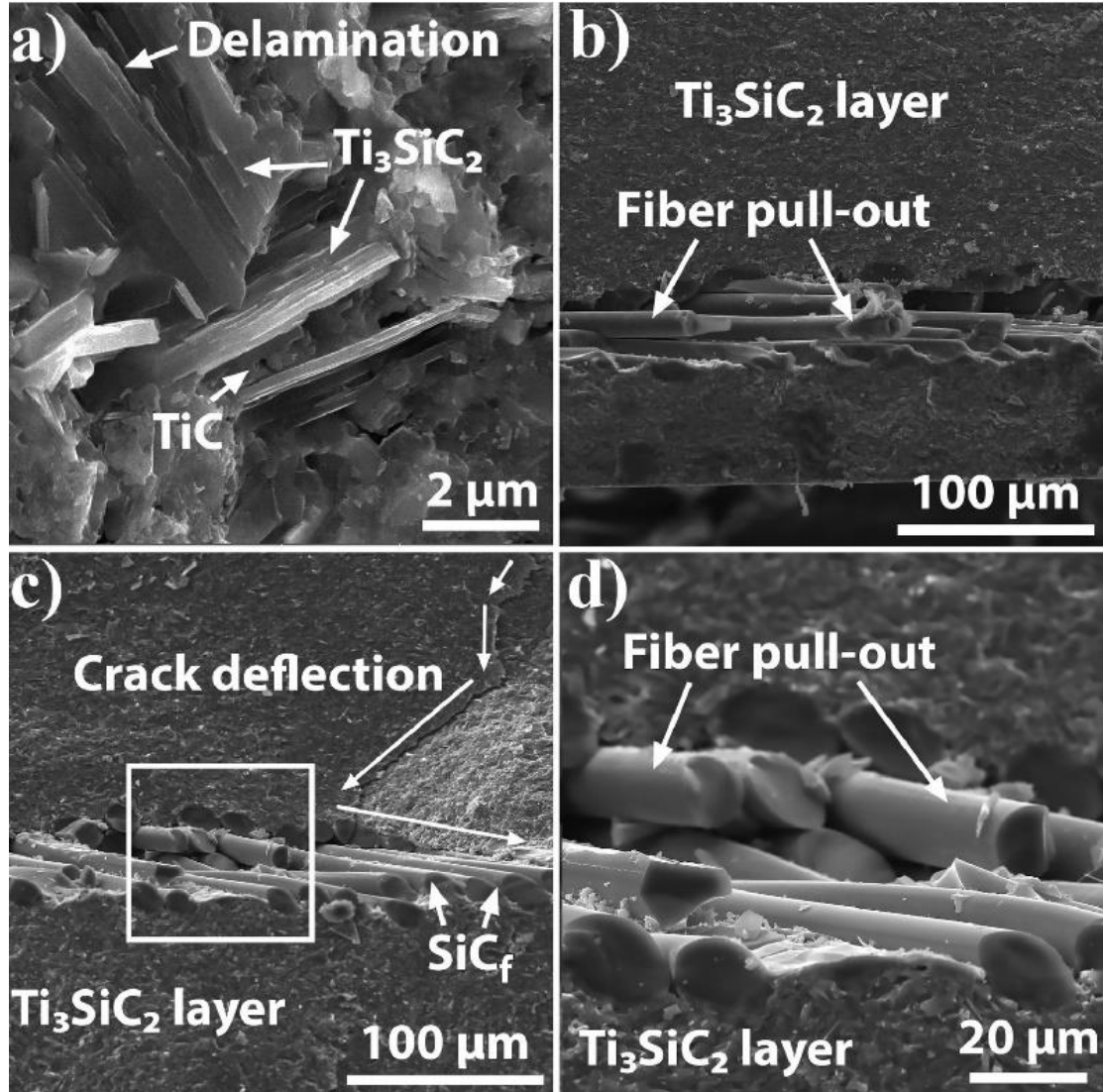


Рисунок 3 – СЭМ-изображения поверхности разрушения композита на основе $Ti_3Al(Si)C_2$.

Микроструктура поверхностей разрушения композитов на основе МАХ-фазы Ti_3SiC_2



- Комплексный механизм разрушения, связанный с многократным отклонением и разветвлением трещин на макро- и микроуровнях.
- Сильного спекания волокон с матрицей не происходит в случае с Ti_3SiC_2

Рисунок 4 – СЭМ-изображения поверхности разрушения композита на основе $Ti_3Al(Si)C_2$.

Высокотемпературное поведение композитов на основе МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$

Условия ИПС:

- Температура 1250°C
- Давление 50 МПа
- Выдержка 5 мин

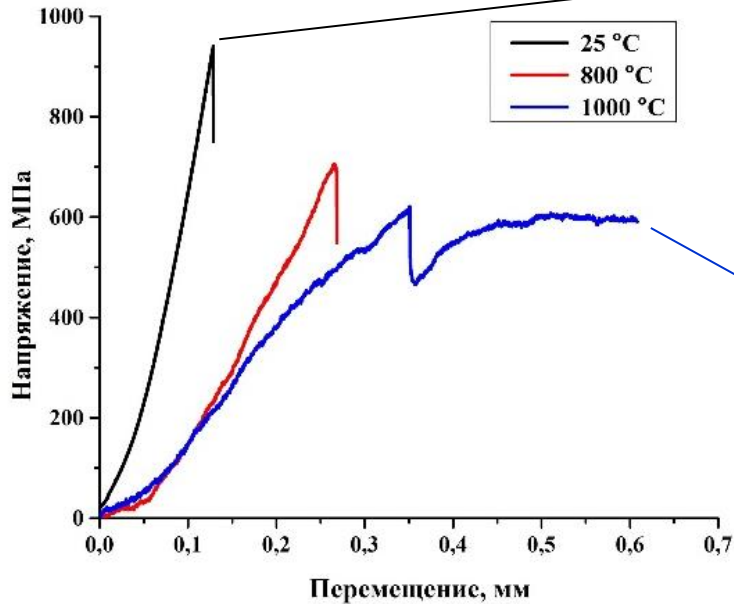
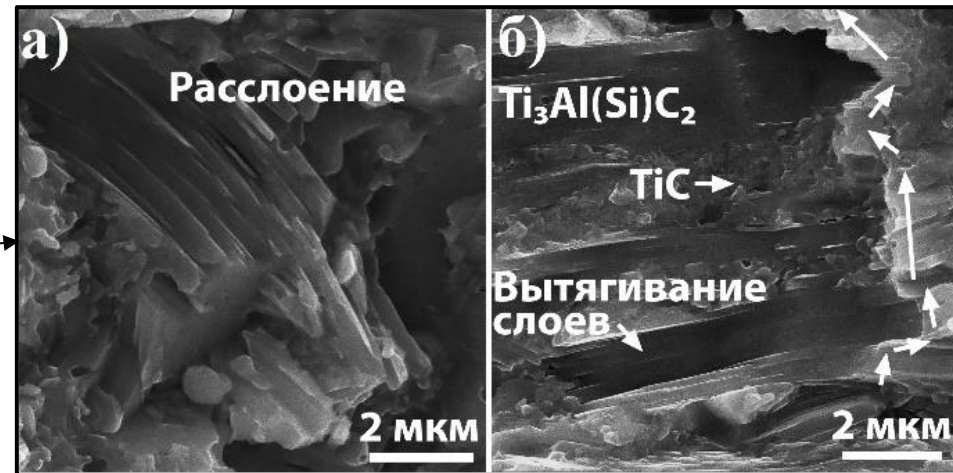


Рисунок 5 - Диаграмма деформирования при высокотемпературных испытаниях на изгиб композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$



Характеристики ламинированных композитов на основе МАХ-фаз, получаемых из прекерамических бумаг

Характеристики	Ti_3SiC_2	Ti_3SiC_2/SiC_f	$Ti_3Al(Si)C_2/SiC_f$	$Ti_3Al(Si)C_2/(C/SiC_f)$
Твердость, ГПа	7,5±0,5	10,6±0,3	9,1±0,6	8,1±0,5
Модуль Юнга, ГПа	280	280	300	300
Предел прочности на изгиб, МПа	440	850	760	990
Параметры спекания	1200 °С 100 МПа 10 мин	1250 °С 50 МПа 5 мин	1250 °С 50 МПа 5 мин	1250°С 50 МПа 5 мин

Функциональные градиентные материалы (ФГМ) на основе МАХ-фаз

Условия ИПС: температура 1250°C, давление 50 МПа, длительность 5 мин.

Ti_3SiC_2 (TSC)
 $Ti_3Al(Si)C_2$ (TAC)

Обозначение образцов	Укладка	Описание
ФГМ2-2	(2TAC/2TSC) ₆	Слои прекерамической бумаги TSC и TAC укладывались 2 через 2 слоя с шестикратным повторением
ФГМ3-3	(3TAC/3TSC) ₄	Слои прекерамической бумаги TSC и TAC укладывались 3 через 3 слоя с четырехкратным повторением
ФГМ6-12-6	6TAC/12TSC/6TAC	Композит представляет собой систему из внутреннего слоя TSC, состоящий из 12 слоев прекерамической бумаги и внешних слоев TAC, состоящих из 6 слоев прекерамической бумаги

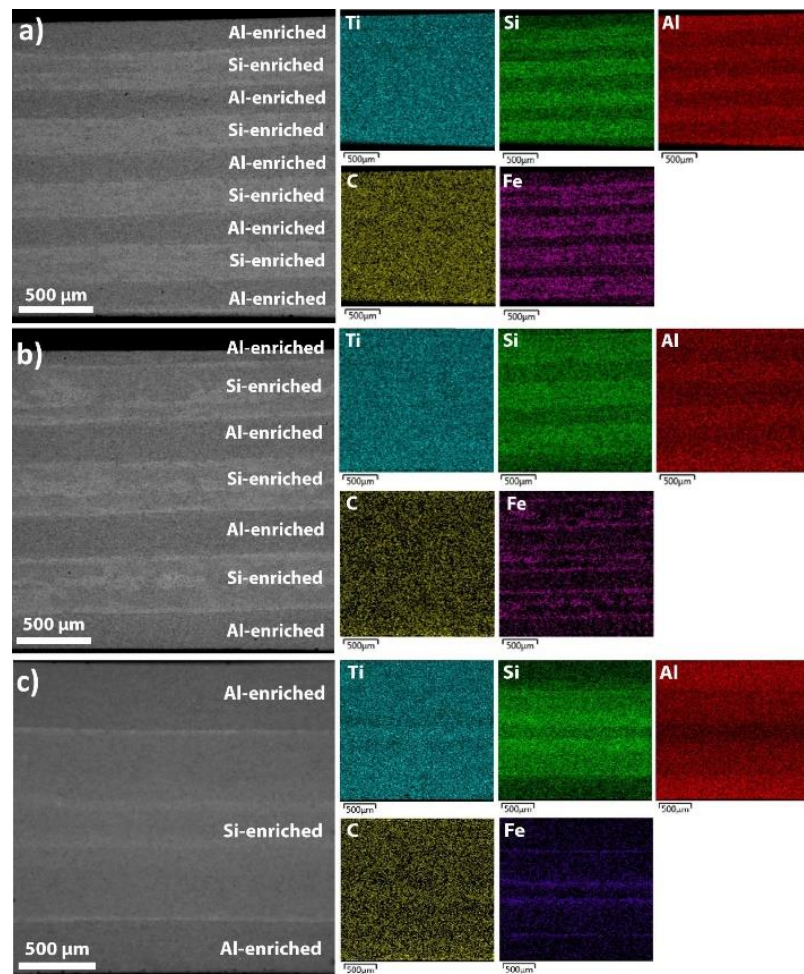


Рисунок 6 – СЭМ-изображения поперечного шлифа: ФГМ2-2 (а), ФГМ3-3 (б) и ФГМ6-12-6 (с)

Анизотропная микроструктура ФГМ

Поперечный шлиф

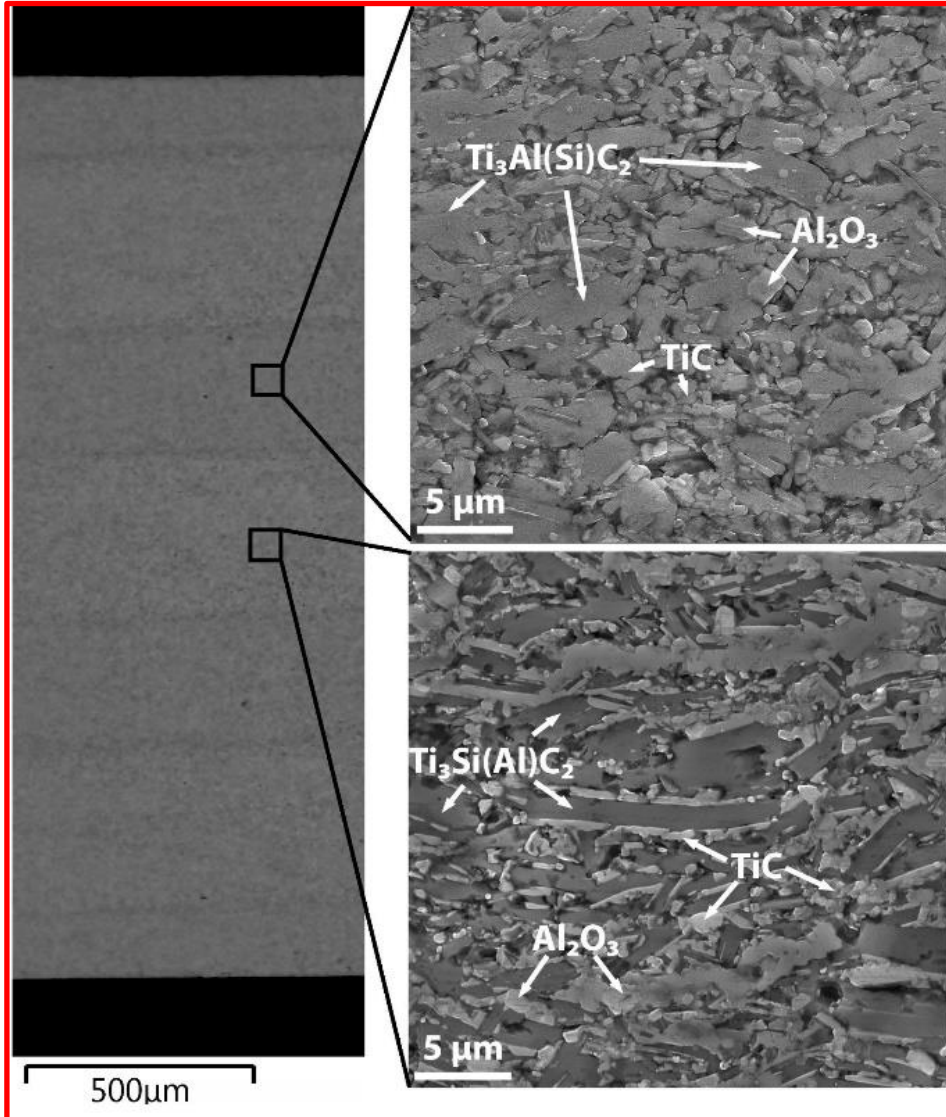


Рисунок 7 – СЭМ-изображения (SE) поперечного шлифа ФГМЗ-3

Поверхность

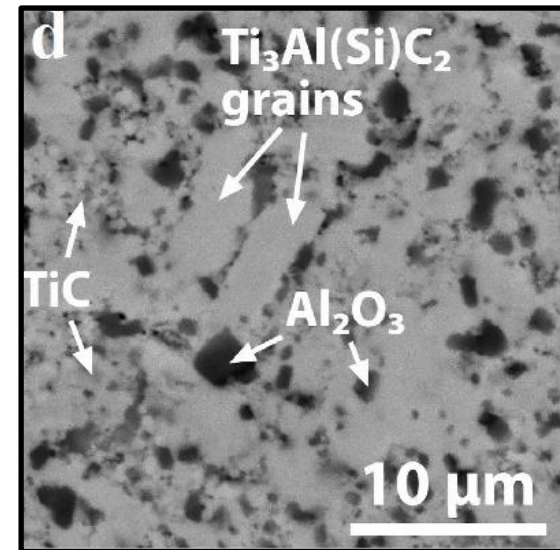


Рисунок 8 – СЭМ-изображения (BSE) поверхности ФГМЗ-3

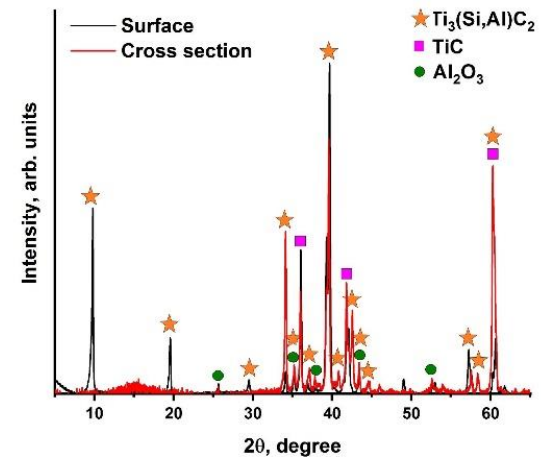


Рисунок 9 – Дифрактограммы ФГМЗ-3

Микротвердость

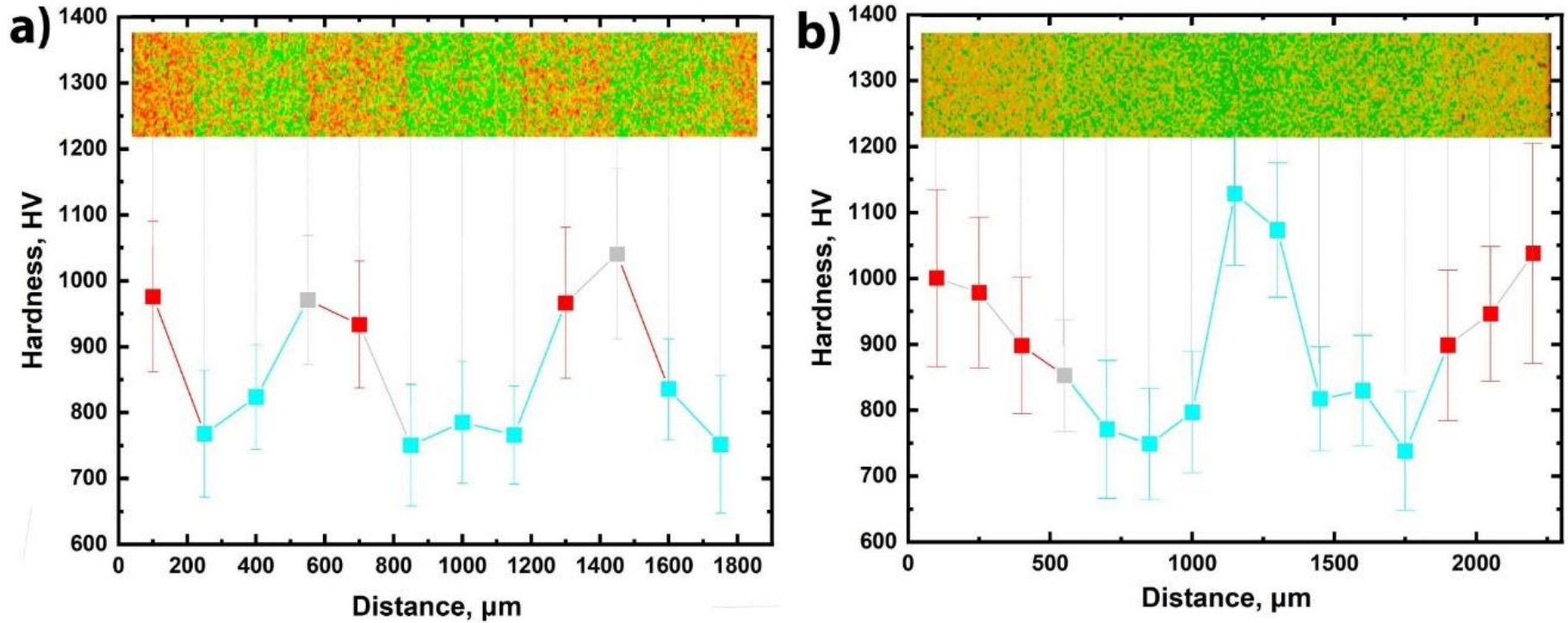


Рисунок 10 – График зависимости твердости по глубине образца: ФГМ3-3 (a) и ФГМ6-12-6 (b).

Анизотропные механические свойства ФГМ

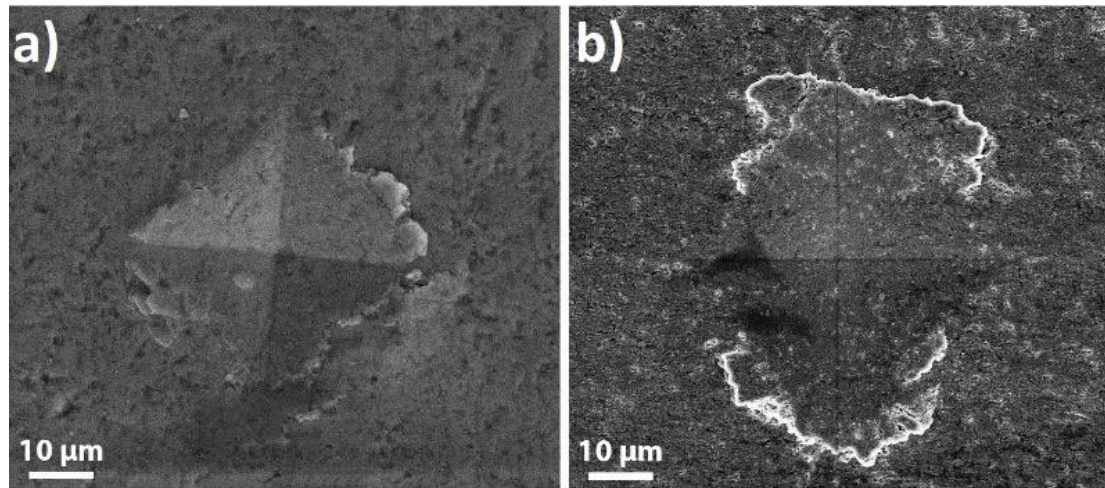
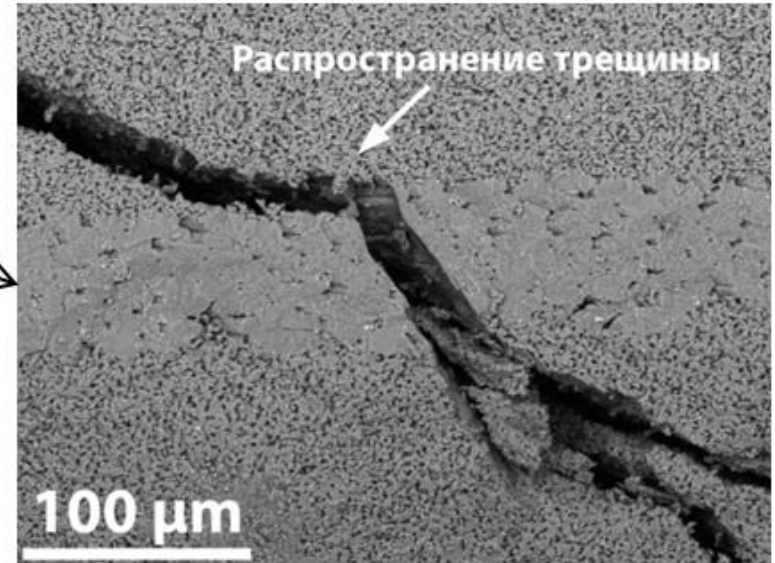
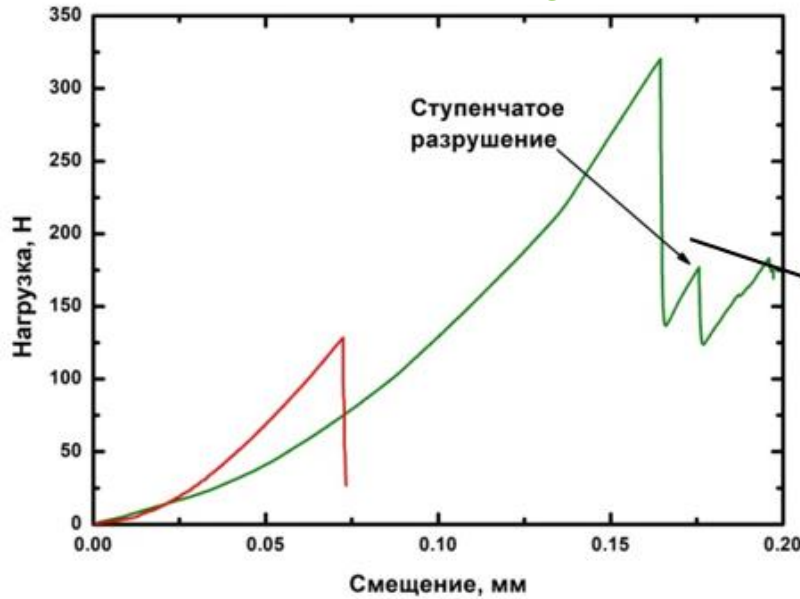


Рисунок 11 – Изображения отпечатков после индентирования (нагрузка 1 кг): поверхность (a) и поперечный шлиф (b)

Sample name	Flexural strength, MPa	Strain, %	Modulus of elasticity, GPa	Hardness of TTS of Ti3Al(Si)C2-based layers, GPa	Hardness of TSS of Ti3Al(Si)C2-based layers, GPa	Hardness of TTS of Ti3Si(Al)C2-based layers, GPa	Hardness of TSS of Ti3Si(Al)C2 based layers, GPa
Grad1 (FGM 2-2)	521±57	0.21±0.01	300±33	10.7±0.4	9.5±0.6	8.8±0.5	8.0±0.6
Grad2 (FGM 3-3)	666±147	0.24±0.06	326±16	10.7±0.3	9.6±0.5	8.6±0.4	7.7±0.3
Grad3 (FGM6-12-6)	484±35	0.19±0.02	319±3	10.9±0.4	9.5±0.5	8.7±0.5	7.8±0.4

Микроструктура поверхностей изломов ККМ SiC_f/SiC и $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/(\text{C}/\text{SiC}_f)$

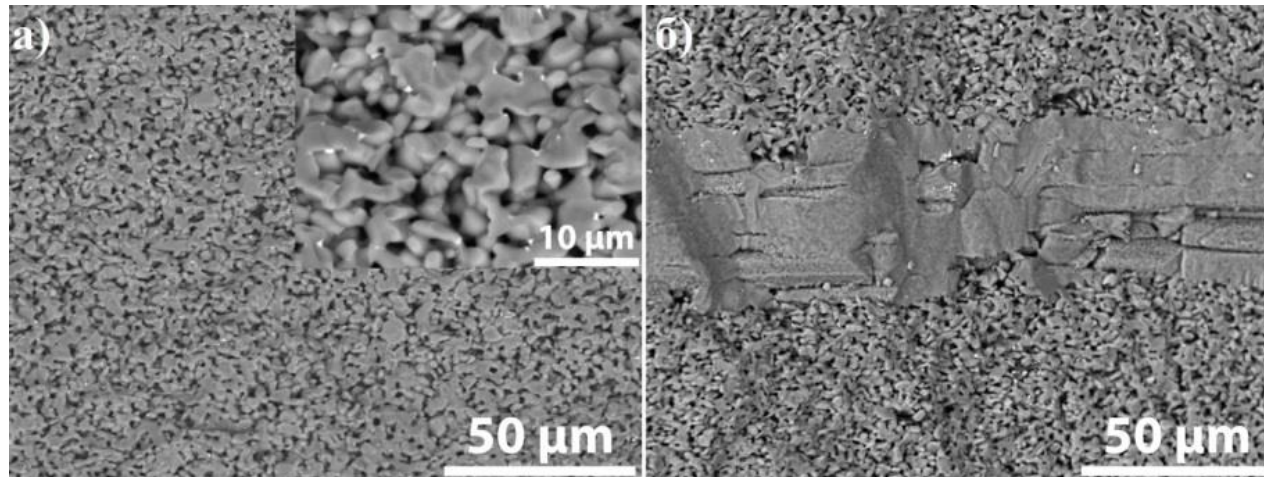
SiC_f/SiC



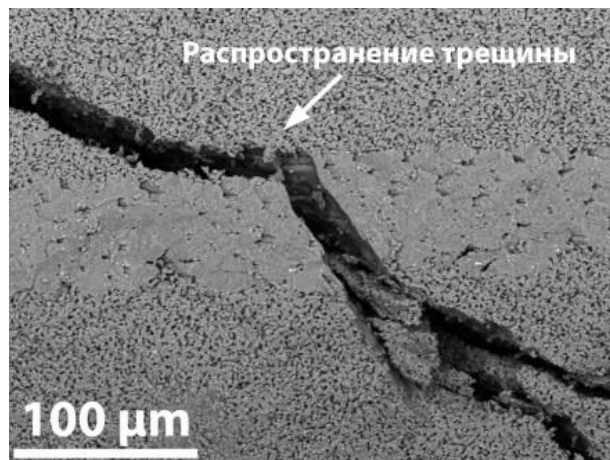
$\text{Ti}_3\text{AlC}_2/(\text{C}/\text{SiC}_f)$



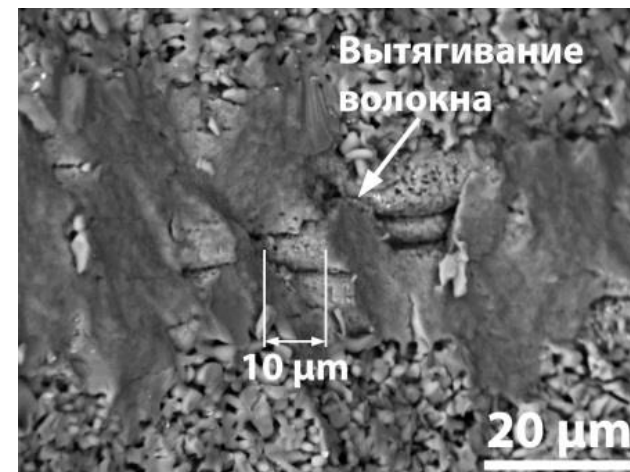
Разрушение композиционного материала



СЭМ изображения поверхности разрушения композита без волокна (а) и армированного композита (б), синтезированные при 40 МПа и длительности спекания 10 минут

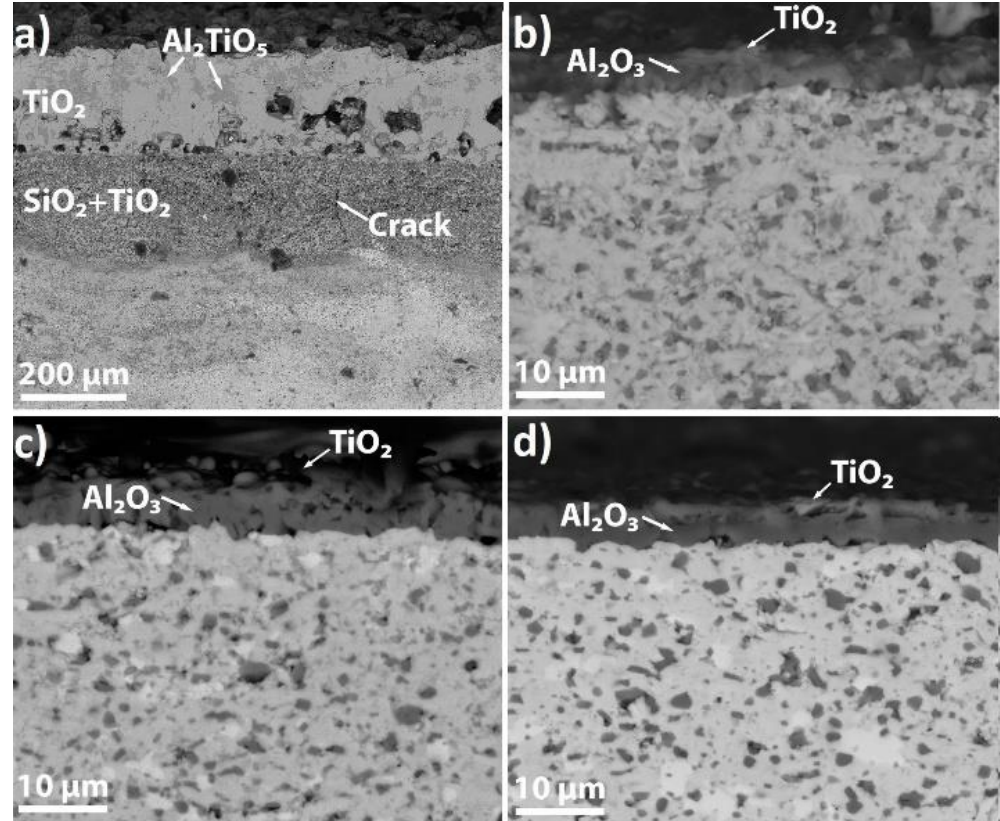
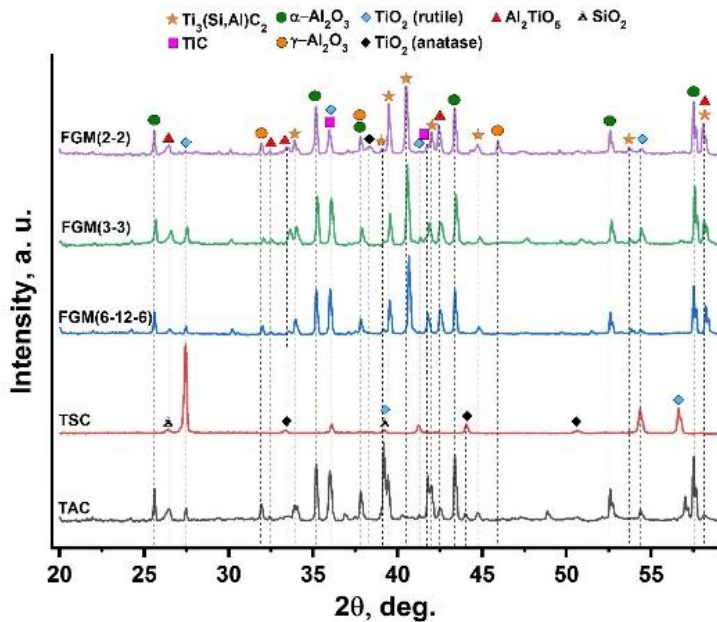
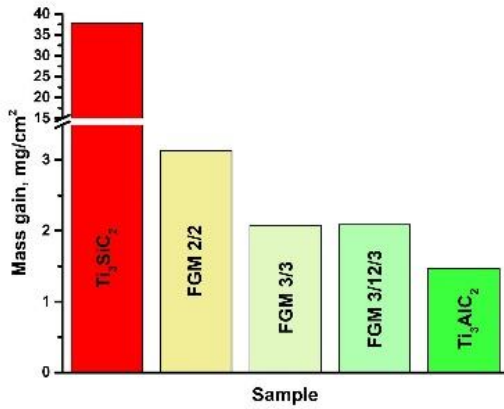


Микротрещина в $\text{SiC}_B/\text{SiC}_M$ композите, образованная в результате прочностных испытаний



СЭМ изображения поверхности разрушения $\text{SiC}_B/\text{SiC}_M$ композита синтезированного при 60 МПа и длительности спекания 3 минуты: скол под углом 45°

Коррозионная стойкость ламинированных ФГМ



Композиты на основе Ti₃SiC₂: TiO₂+Al₂TiO₅/TiO₂+SiO₂
 Формирование трещин и пор в оксидном слое (неустойчивый при 1300 °C)
 ФГМ: внешний TiO₂+Al₂TiO₅/Al₂O₃ Формирование плотного слоя Al₂O₃, обеспечивает высокую коррозионную стойкость при 1300 °C

Характеристики материалов, получаемых из прекерамических бумаг

Характеристики	SiC	SiC/SiC _f	Ti ₃ SiC ₂	Ti ₃ SiC ₂ /SiC _f	Ti ₃ AlC ₂ /SiC _f	Ti ₃ AlC ₂ /(C/SiC _f)
Твердость, ГПа	25±2	23±2	7,5±0,5	10,6±0,3	9,1±0,6	8,1±0,5
Модуль Юнга, ГПа	-	-	280	280	300	300
Предел прочности на изгиб, МПа	300	430	440	850	760	990
Параметры спекания	2100 °C 100 МПа 10 мин	2100 °C 100 МПа 3 мин	1200 °C 100 МПа 10 мин	1200 °C 100 МПа 10 мин	1150 °C 50 МПа 5 мин	1150°C 50 МПа 5 мин

Бумагоделательная машина
Dynamic HandSheet Former.



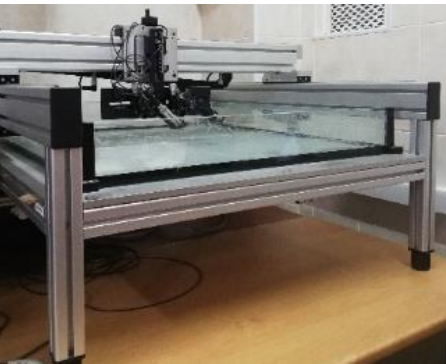
Установка спекания в искровой плазме
SPS 10-4 (GT Advanced Technologies).



Высокочастотная газоразрядная
оптическая спектрометрия



Высокоскоростной детектор



Система
неразрушающего
ультразвукового
контроля

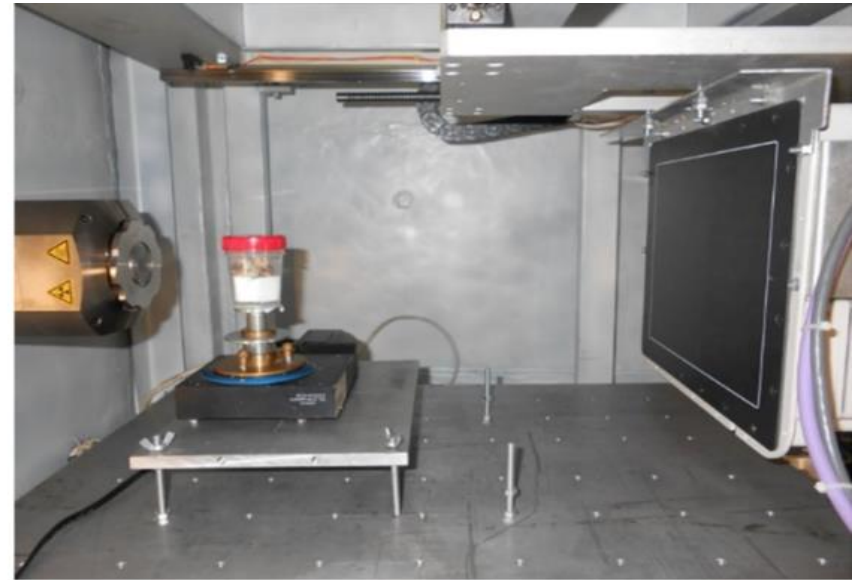
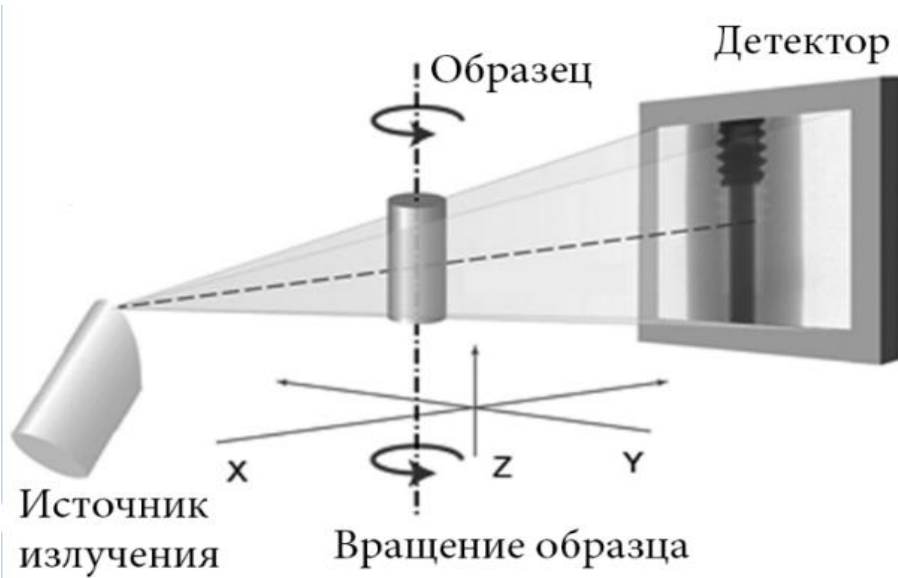


Камера с системой подачи
газов



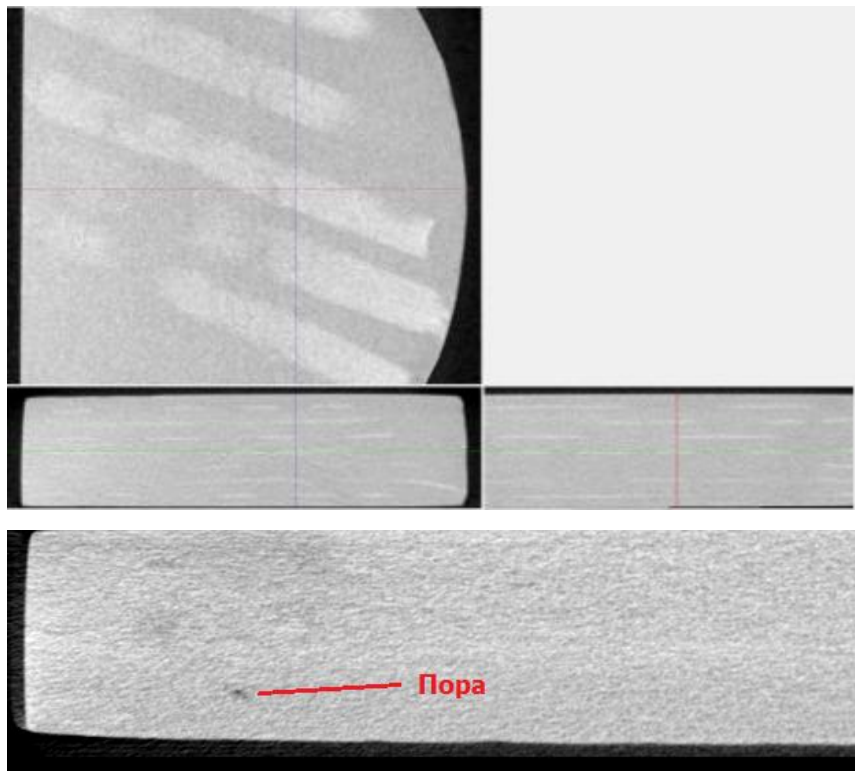
Дифракционный комплекс
с возможностью проведения **in situ** исследований в процессах
нагрева и в агрессивных средах

Методы исследований

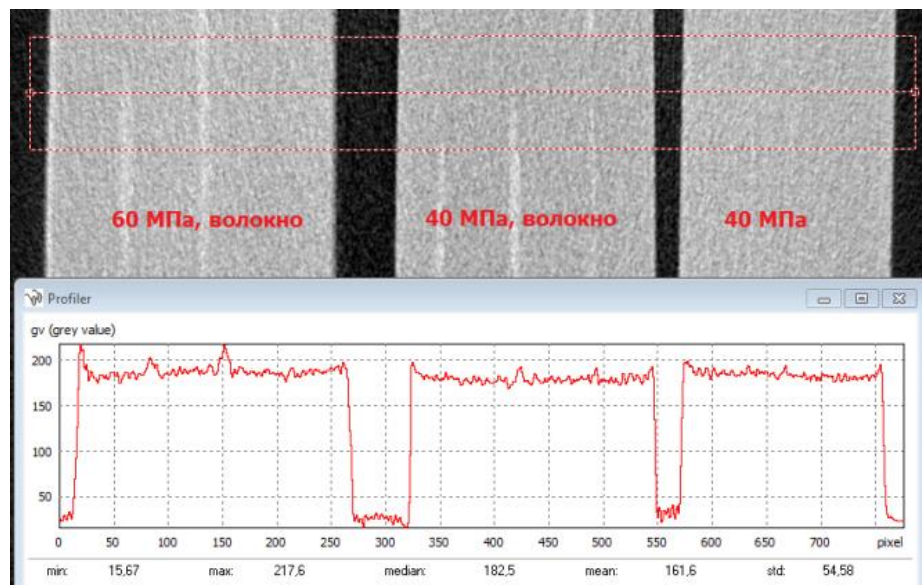


Параметры компьютерной томографии

Ускоряющее напряжение (kV)	130
Ток (μA)	27
Вохсель (μm)	11.3
Количество проекций	1200
Угловой шаг (градус)	0.3
Фильтр	Медь, 0.2 mm



Томограммы SiC_B/SiC_M композита в параллельной (сверху) и поперечной (снизу) плоскостях



Плотность рентгеновского излучения образцов
по интегральному профилю

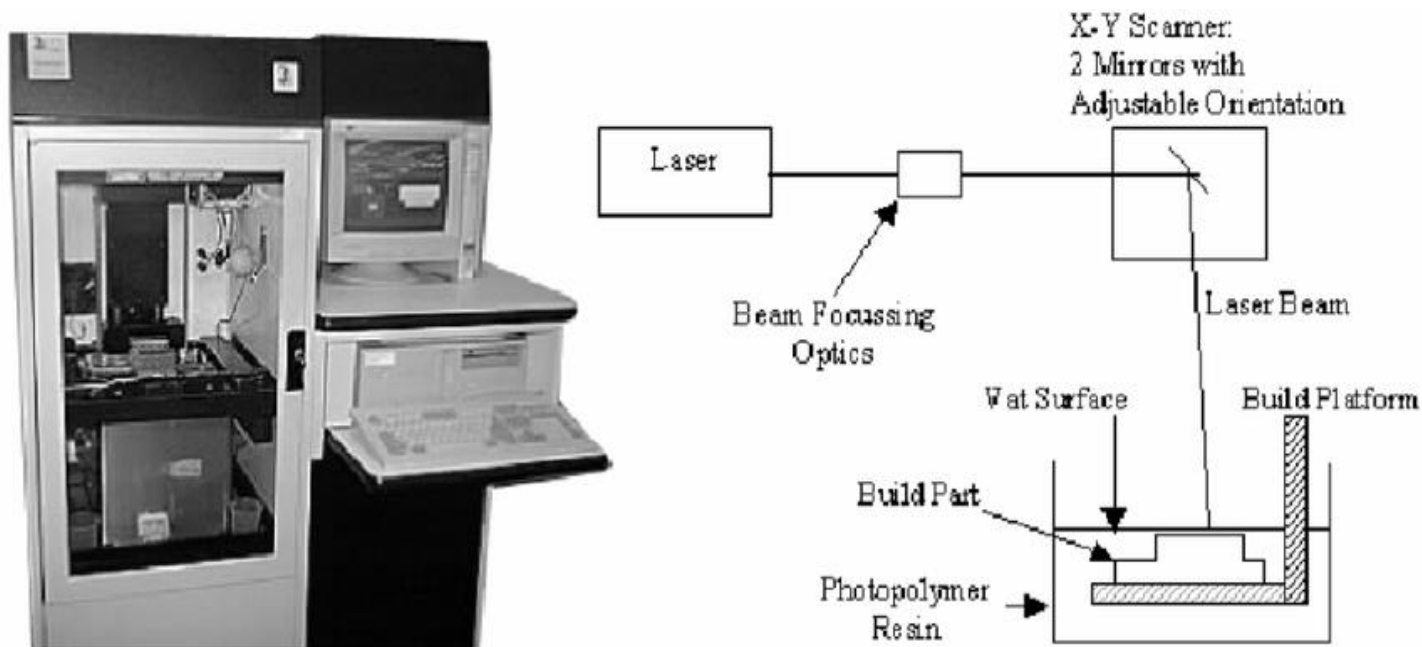


АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Точкой отсчета аддитивных технологий принято считать 1980 год. Связана эта дата с публикацией доктором Хидео Кодама из Нагойского муниципального исследовательского института двух трудов , в них он подробно излагает свою работу и все эксперименты, которые привели к созданию технологии стереолитографии (SLA). К сожалению для него, он не подал патент и уже спустя 6 лет Чарльз Халл в 1986 году опубликовал первый патент на технологию стереолитографии (SLA), а год спустя Халл основывает компанию 3D Systems и выпускает первый в мире 3D - принтер SLA-1.

3D - принтер SLA-1



(Источник <https://www.researchgate.net>)

Классификация и описание основных методов

- Быстрое превращение аддитивных технологий из технологии развития в технологию производства привело к тому, что США первыми осознали необходимости классификации и сертификации в данной области и сегодня весь мир ссылается на классификацию ASTM International (American Society for Testing and Materials) и их стандарт ASTM F2792-12a. Согласно данной классификации (ASTM F2792-12a) на 2015 год, аддитивные технологии разделены на 7 категорий:
[\[http://web.mit.edu/2.810/www/files/readings/AdditiveManufacturingTerminology.pdf\]](http://web.mit.edu/2.810/www/files/readings/AdditiveManufacturingTerminology.pdf).
- В Российской Федерации классификация и сертификация в данной области регламентируется ГОСТ Р 57558-2017/ISO/ASTM 52900:2015 Аддитивные технологические процессы.

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АТ

- струйное нанесение связующего (**binder jetting**): процесс, в котором порошковые материалы соединяются выборочным нанесением жидкого связующего;
- струйное нанесение материала (**material jetting**): процесс, в котором изготовление объекта осуществляют нанесением капель строительного материала;
- листовая ламинация (**sheet lamination**): процесс, в котором изготовление детали осуществляется послойным соединением листовых материалов;
- синтез на подложке (**powder bed fusion - PBF**): процесс, в котором энергия от внешнего источника используется для избирательного спекания/сплавления предварительно нанесенного слоя порошкового материала;
- прямой подвод энергии и материала (**directed energy deposition -DED**): Процесс, в котором энергия от внешнего источника используется для соединения материалов путем их сплавления в процессе нанесения.

Послойное ламинирование

- Данное направление представлено технологиями послойного ламинирования с применением лазера, ультразвукового аддитивного производства и спеканием в разрядах плазмы схематически изображенные на рисунках 1 и 2 соответственно.
- В основе данных технологий – использование листов, заданной толщины и химического состава, с последующим формированием контура изделия с помощью лазера или ультразвуковой головки с удалением «лишнего» материала и последующей термообработкой.

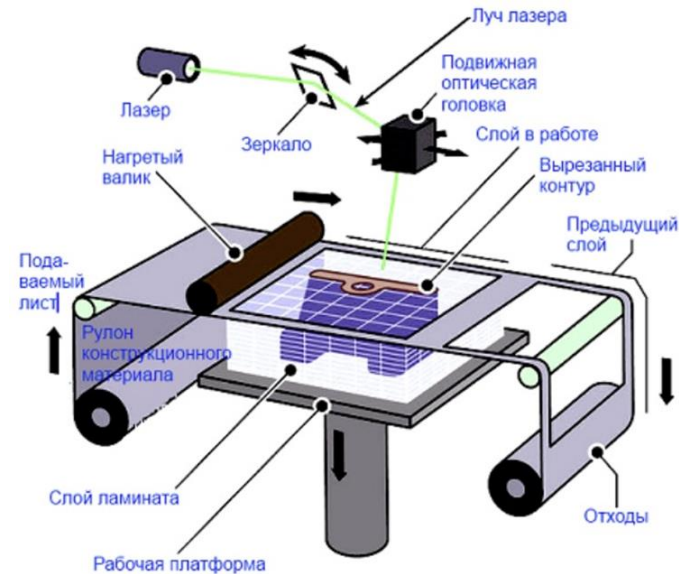


Рисунок 1. Схема процесса послойного ламинирования с применением лазера. (Источник - <http://3dprofy.ru/izgotovlenie-obektov-metodom-lamin/>)

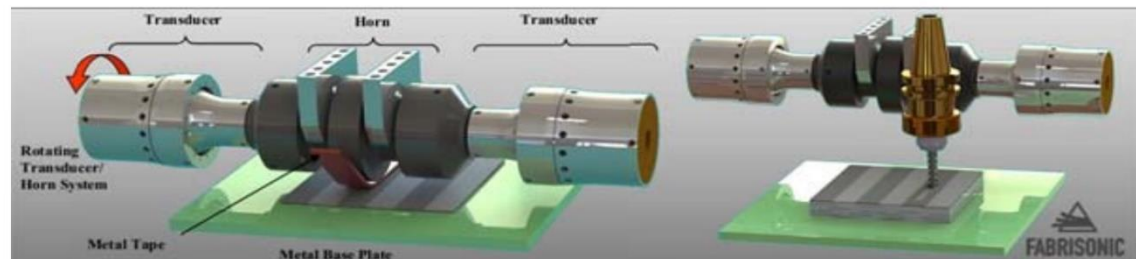


Рисунок 2. Схема процесса ультразвукового аддитивного производства (Источник - www.fabrisonic.com)

- Процесс спекания в искровой плазме на установке SPS 10–4 (Advanced Technology, США), представленной на рисунке 1, заключается в том, что через спекаемый материал пропускаются мощные импульсы постоянного тока, создавая искровой плазменный разряд в промежутках между частицами материала. Это способствует образованию межчастичных контактов, что стимулирует процесс диффузии при спекании материала. Так же следует отметить, что спекание материалов проводится без использования дополнительных связующих, так как образцы перед спеканием подвергаются обработке давлением.
- Типичный вид изделий, получаемых рассмотренными методами, представлен на рисунке 2.

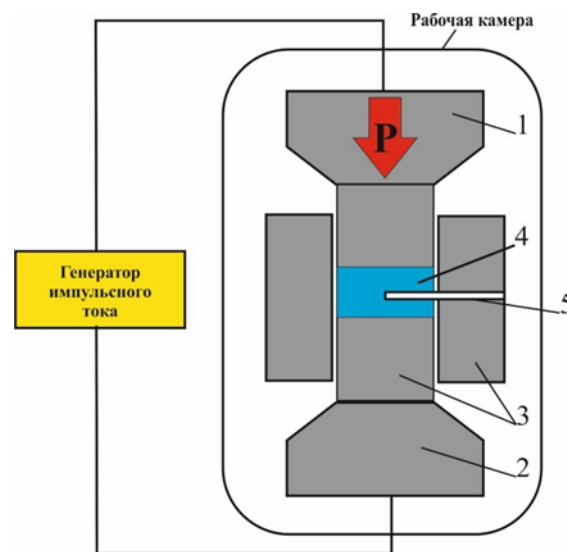


Рисунок 1. Схема установки ИПС: 1 – подвижный пуансон, 2 – нижний пуансон, 3 – графитовая оснастка, 4 – спекаемый материал, 5 – пирометр.

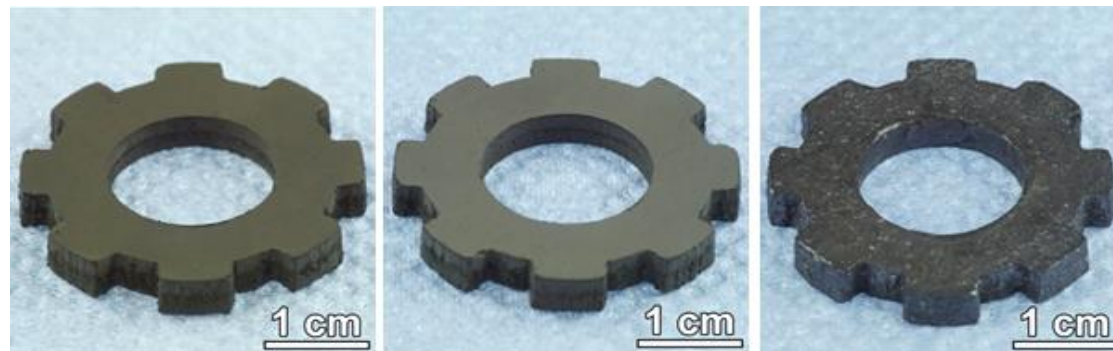


Рисунок 2. Вид образцов изделий, полученных из композита TiC – Ti в совместных работах ФГАОУ ВО НИ ТПУ и немецкого университета Эрлангена.

Характеристики охлаждения для основных процессов



Адаптировано из N.P. Lavery, et al., Sustainable Design and Manufacturing, 2004, pp. 668-690

Развитие рынков оборудования 3Д печати металлами

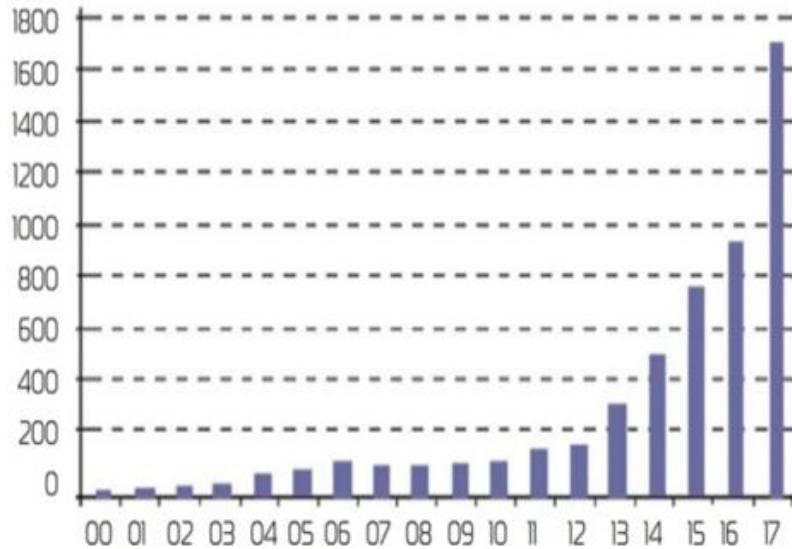


Рисунок 1. Количество проданных промышленных установок АП для производства изделий из металла с 2000 по 2017 гг.

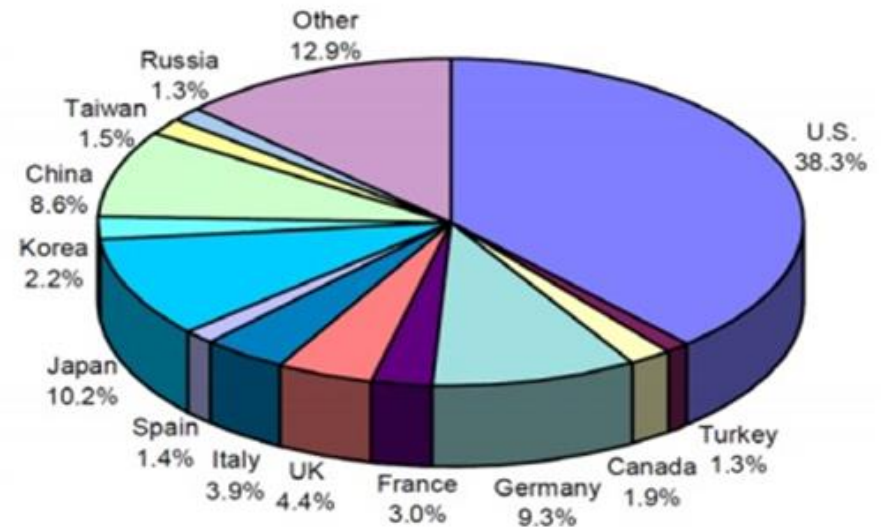


Рисунок 2. Распределение инсталляций АМ-машин по странам

Основные методы сплавления металлических материалов

- Методы послойного сплавления металлического порошка на подложке и при непосредственном оплавлении материала в зоне высокоэнергетического пучка получили наибольшее распространение в аддитивных технологиях изготовления металлических изделий. При этом, в качестве высокоэнергетических источников пучков чаще всего применяются лазеры и электроннолучевые пушки, а в отдельных случаях и дуговые разряды и газоразрядная плазма. В этих методах при оплавлении порошка в ложе (PBF), либо в случае прямого осаждения материала и вложения энергии (DED) различие может заключаться и в типах используемых фидстиков (порошок или проволока).

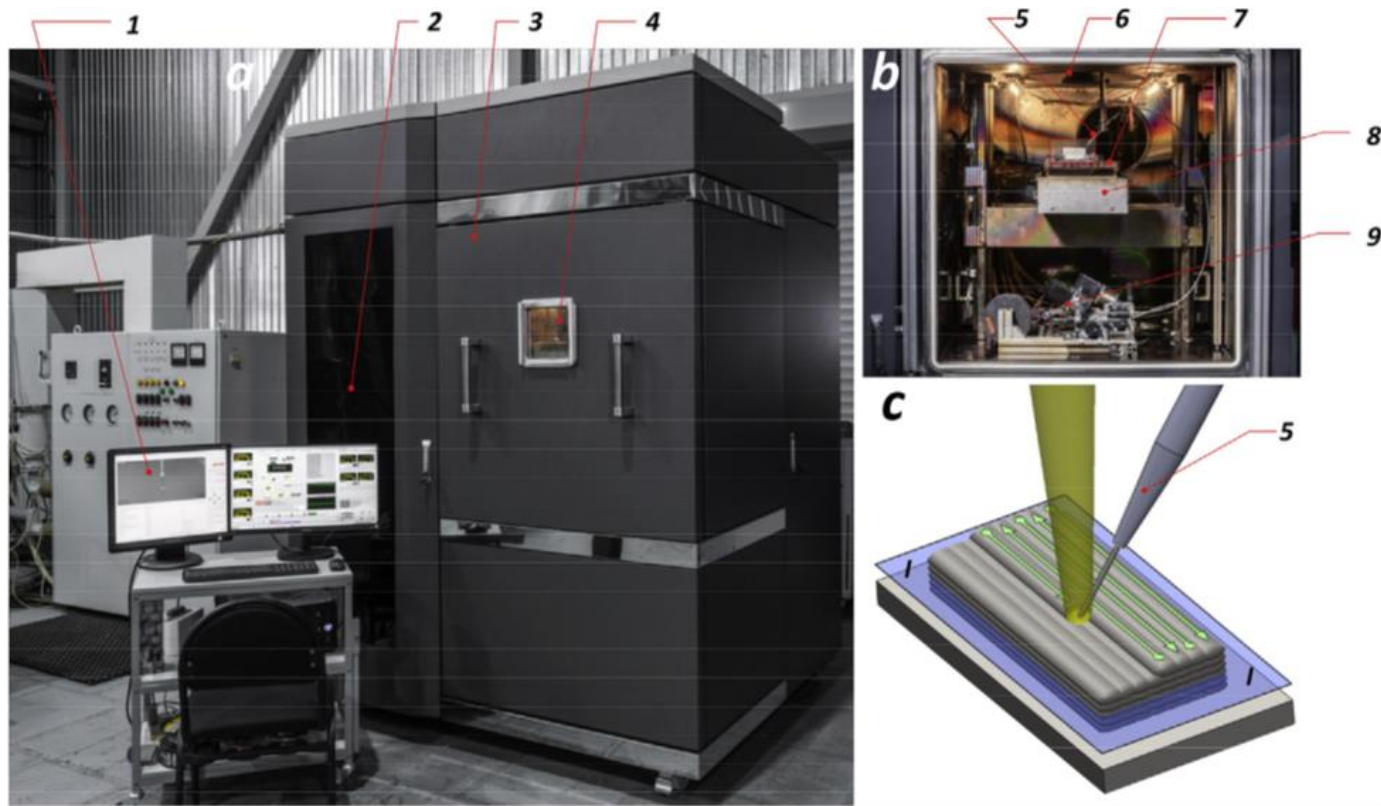


Рисунок. Схематическое изображение трёх основных процессов печати металлами в условиях высокоэнергетических воздействий. Селективное послойное сплавление порошка лазером или электронным лучом (а), послойная наплавка слоёв порошка или проволоки (стержней) лазером или электронным лучом (б) и послойная наплавка порошком или проволокой плазмой или металлизированной дугой (с).

Сравнение различных параметров и характеристик основных процессов печати металлами

Параметр или процесс	Спекание металлического порошка лазерным и электронным лучом	Осаждение металлического порошка при помощи направленного энергетического воздействия	Осаждение металлической проволоки при помощи направленного энергетического воздействия
Мощность источника (Вт)	50 – 1000	400 – 3000	1000 – 5000
Скорость сканирования (мм/с)	10 – 1000	6 – 60	5 – 50
Скорость осаждения (см ³ /ч)	25 – 180	20 – 450	100 до > 1000
Размер печати (мм x мм x мм)	Максимум 800 x 400 x 500	Максимум 2000 x 1500 x 1000	Максимум 5000 x 3000 x 1000
Диаметр исходного сырья (мкм)	15 – 60 (лазер), 45 – 105 (электронный луч)	15 – 105	900 – 3000
Погрешность линейных размеров (мм)	0,04-0,20	0,20	1 – 5
Шероховатость поверхности (среднеквадратичное отклонение поверхности от ее среднего значения мкм)	7 – 30 (лазер), 20 – 50 (электронный луч)	15 – 60	45 – 200+, поверхность требует механической обработки
Постобработка	Термообработка, горячее изостатическое прессование, механическая обработка	Термообработка, механическая обработка, шлифовка	Термообработка, отжиг для снятия напряжений, механическая обработка
Скорость охлаждения при затвердевании (К/с)	10 ⁵ – 10 ⁷	10 ² – 10 ⁴	10 ¹ – 10 ²
Градиент температуры (К/м)	10 ⁶ – 10 ⁷	10 ⁵ – 10 ⁶	10 ³ – 10 ⁴
Скорость движения фронта кристаллизации (м/с)	10 ⁻¹ – 10 ⁰	10 ⁻² – 10 ⁻¹	10 ⁻² – 10 ⁻¹

Внешний вид установки EBDM ИФПМ СО РАН



а) общий вид установки; б) вид камеры наплавки; в) схема печати проволокой
1- пульт управления установкой; 2- блок питания ЭЛУ; 3- вакуумная камера сплавления; 4 - окно камеры

Основные технические характеристики	Оборудование для печати порошками	Оборудование для печати проволоками
Характеристики электронной пушки (с плазменным катодом)		
ускоряющее напряжение	40кВ	
диапазон изменения тока сварки(плавки)	1-200мА	
Основные параметры:		
Мощность источника	6кВ	6кВ
минимальная высота печати одного слоя	50 мкм	
максимальная высота печати одного слоя	300 мкм	
область построения	Ø100x100 мм	150×150 мм
максимальная скорость сканирования	800 мм/с	40 мм./сек.
минимальный диаметр электронного луча	150 мкм	200мкм
остаточное давление в камере	-	5×10^{-3} Па
погрешность построения детали	100-200 мкм (в зависимости)	



Вид/форма материалов	Размер	Скорость перемещения
Порошок	D=	800мм/с
проволока	D=	40мм/с

ия электронно-лучевого сплавления

ктическая конференция для студентов и

рсивные технологии и экономика в

7



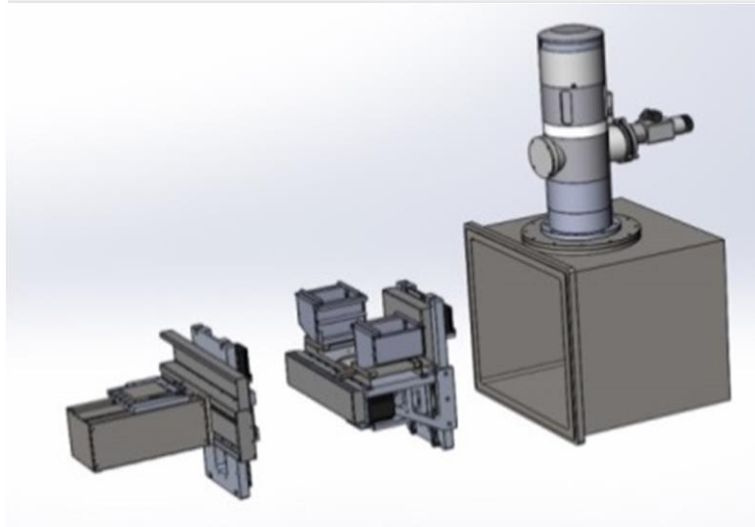


Рис. 1 Модульный принцип построения электронно-лучевой установки в ТПУ

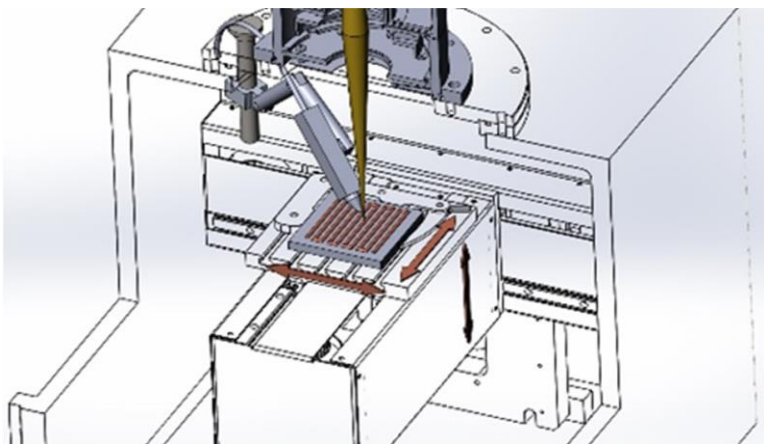


Рис. 2 Схема EBW 3D принтера проволоками

Разработка оборудо

XIII Всероссийская научн

учащейся молодежи «Пр

мужеством» 2022-04-07

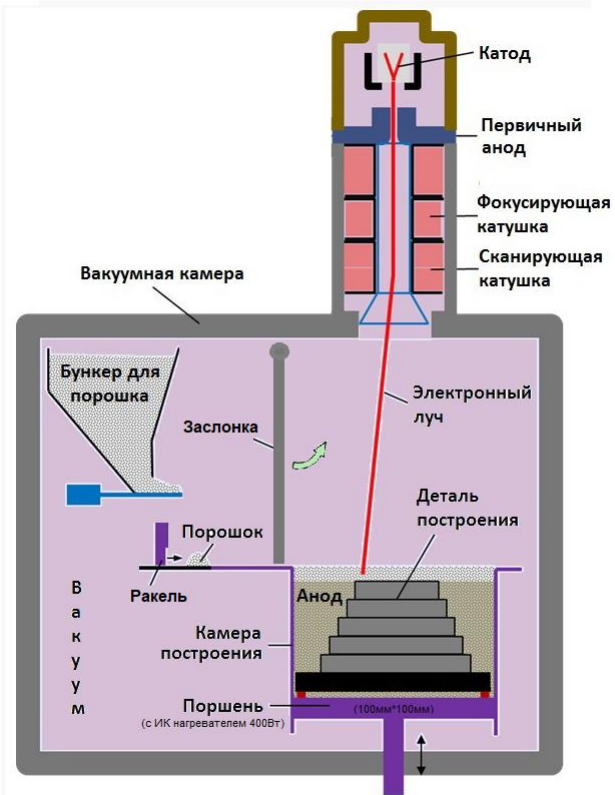


Рис. 3 Схема селективного сплавления порошками

Характеристика	Порошко м	Проволоко й
Размер	D=20-60мкм.	D=1мм
Скорость перемещения	800мм/с	40мм/с
Скорость осаждения	40 см ³ /ч	100 см ³ /ч

Характеристики применяемых материалов

Таблица 1 - Химический состав порошков на основе титана марок ВТ1-0, ВТ1-00 и ВТ6 компании «Нормин», г. Боровичи.

Марка	Ti	Al	V	Zr	Si	Fe	O	H	N	C
ВТ1-00	Основа	-	-	-	<0,08	<0,15	<0,1	<0,008	<0,04	<0,05
ВТ1-0	Основа	-	-	-	<0,1	<0,25	<0,2	<0,01	<0,04	<0,07
ВТ6	Основа	5,3-6,8	3,5-5,3	<0,3	<0,1	<0,6	<0,2	<0,015	<0,05	<0,1

Таблица 2 – Химический состав проволоки ВТ-6

Ti, % (balance)	Fe, %	C, %	Si, %	V, %	N, %	Al, %	Zr, %	O, %	H, %	Other, %
86.45...90.90	≥ 0.6	≥ 0.1	≥ 0.1	3.5...5.3	≥ 0.05	5.3...6.8	≥ 0.3	≥ 0.2	≥ 0.015	~ 0.3

Таблица 3 – Химический состав проволоки 308LSi

Fe, % (balance)	C, %	Mn, %	Si, %	Cr, %	Ni, %	P, %	S, %
64,82...69,37	0,03	1,4-2,1	0,65-1,0	19,5-21,0	9,0-11,0	0,03	0,02

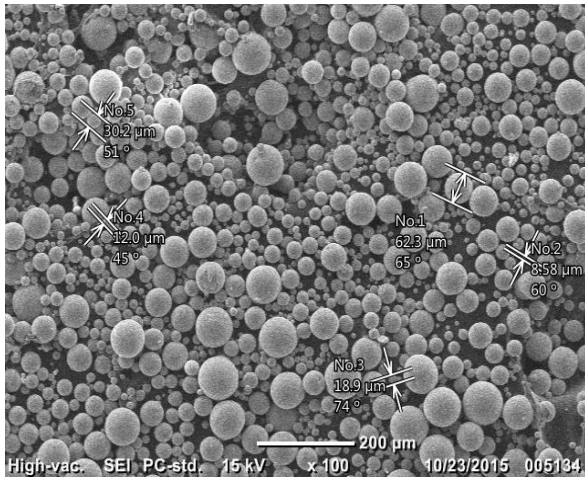


Рисунок 17 - Микрофотография порошка титанового сплава ВТ1-0

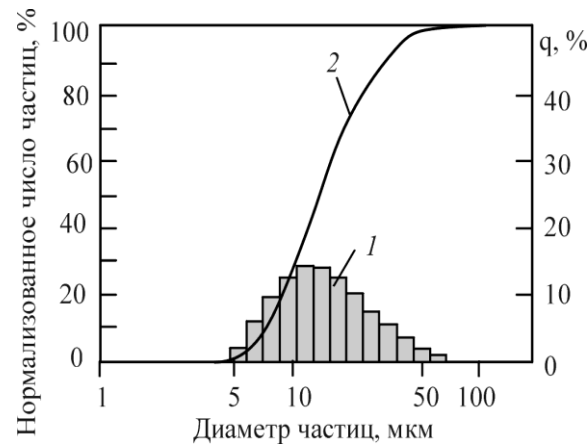


Рисунок 18 - Распределение по размеру частиц порошка титана ПТН-9.ВТ1-0 фракции +10 - 100 мкм.

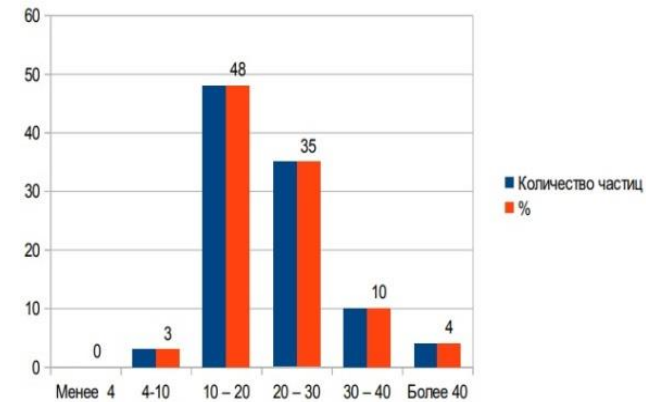
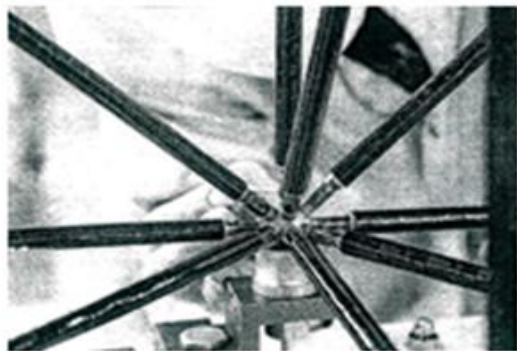


Рисунок 19 - Распределение по размеру частиц порошка титана ПТН-8.ВТ6 фракции 0 - 45 мкм.

Типичные виды изделий, получаемых методами аддитивных технологий



Применение Ti сплавов



ФИТИНГ



Коленный сустав



Зубные протезы

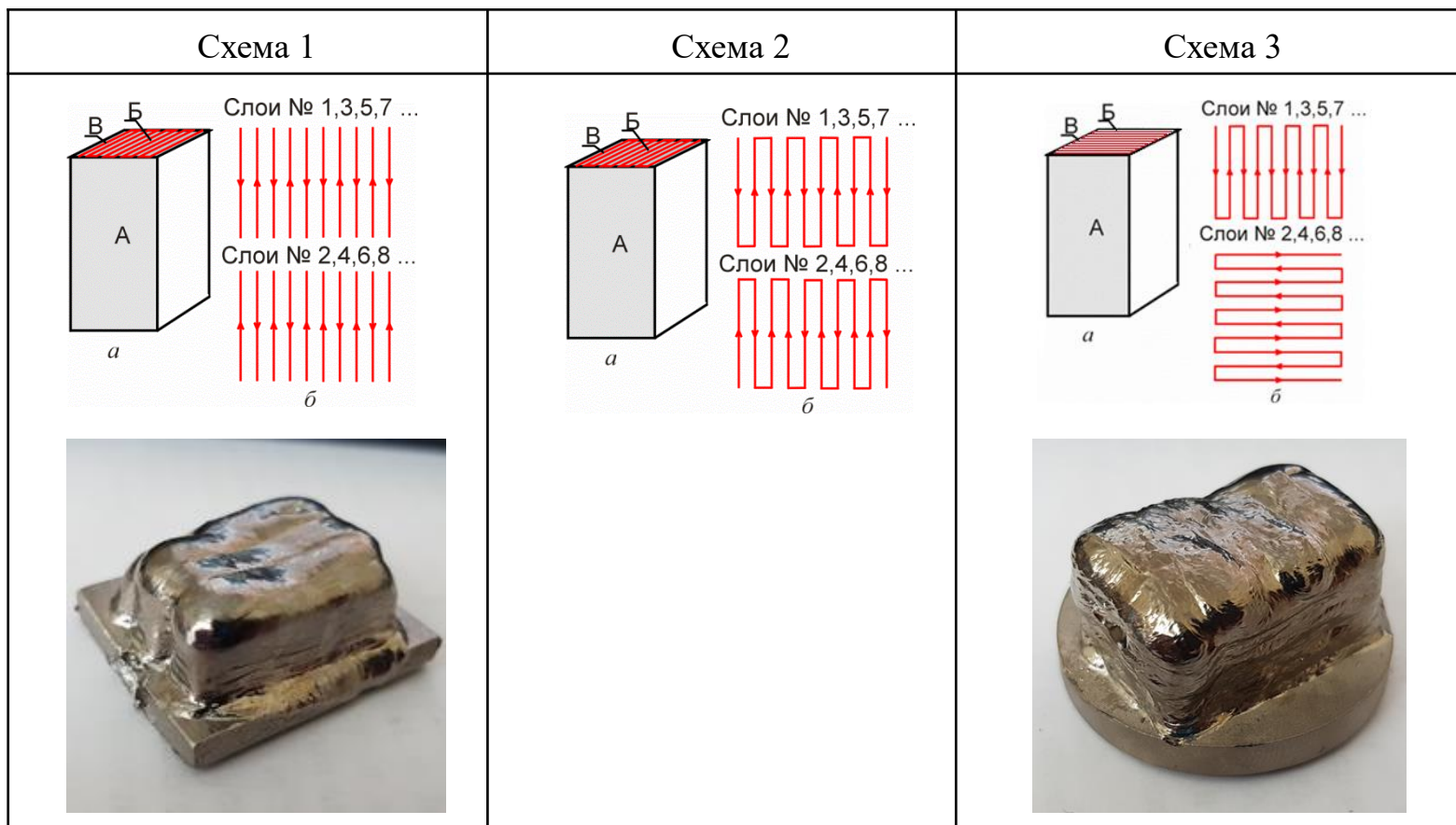


Рис.1. Представление схем сканирования слитков методом послойно спекания:
 а – внешний вид получаемого слитка; б – направление движения луча при послойной наплавке для каждой из схем;

А – плоскость перпендикулярная направлению выращивания образца;

Б – плоскость параллельная направлению выращивания образца;

В – траектория сканирования электронно-лучевого луча

Разработка оборудования электронно-лучевого сплавления

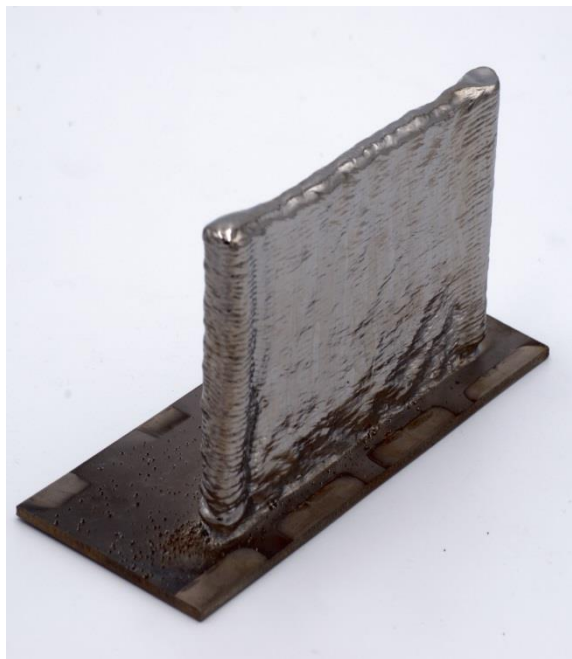
XIII Всероссийская научно-практическая конференция для студентов и

учащейся молодежи «Прогрессивные технологии и экономика в

машиностроении» 2022.04.07



Исходные состояния напечатанных изделий из титановых проволок методом ЭЛП (ИФПМ СО РАН).



Изделия А



Изделия Б

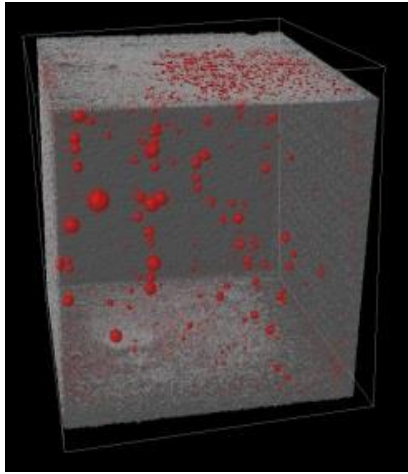


Изделия В

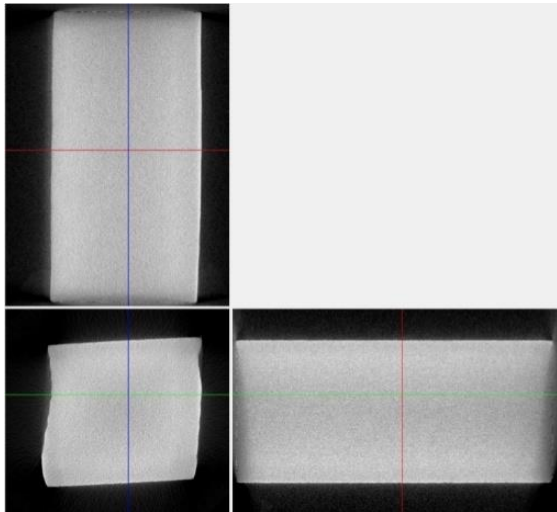
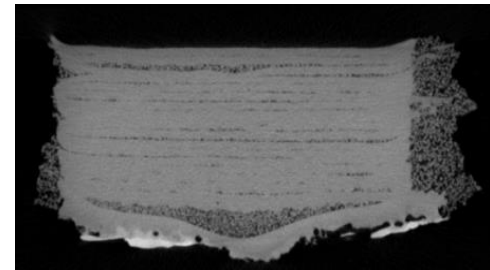
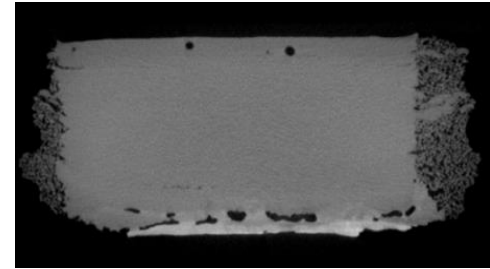
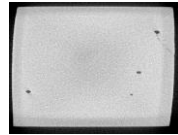
Многоуровневый подход



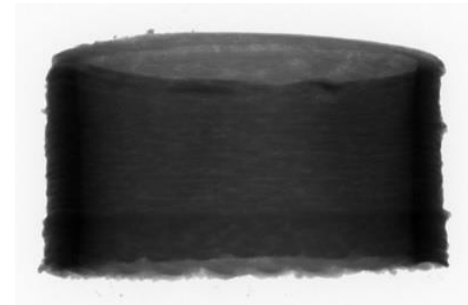
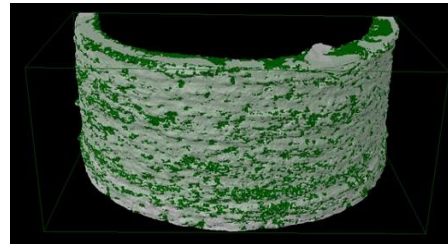
XCT



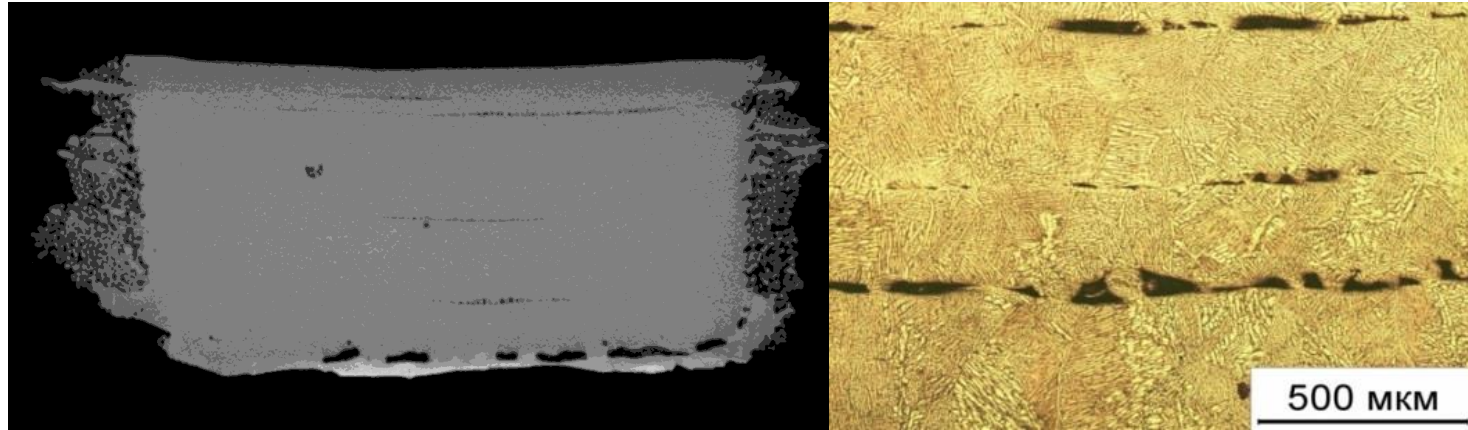
Porosity Ti-6Al-4V



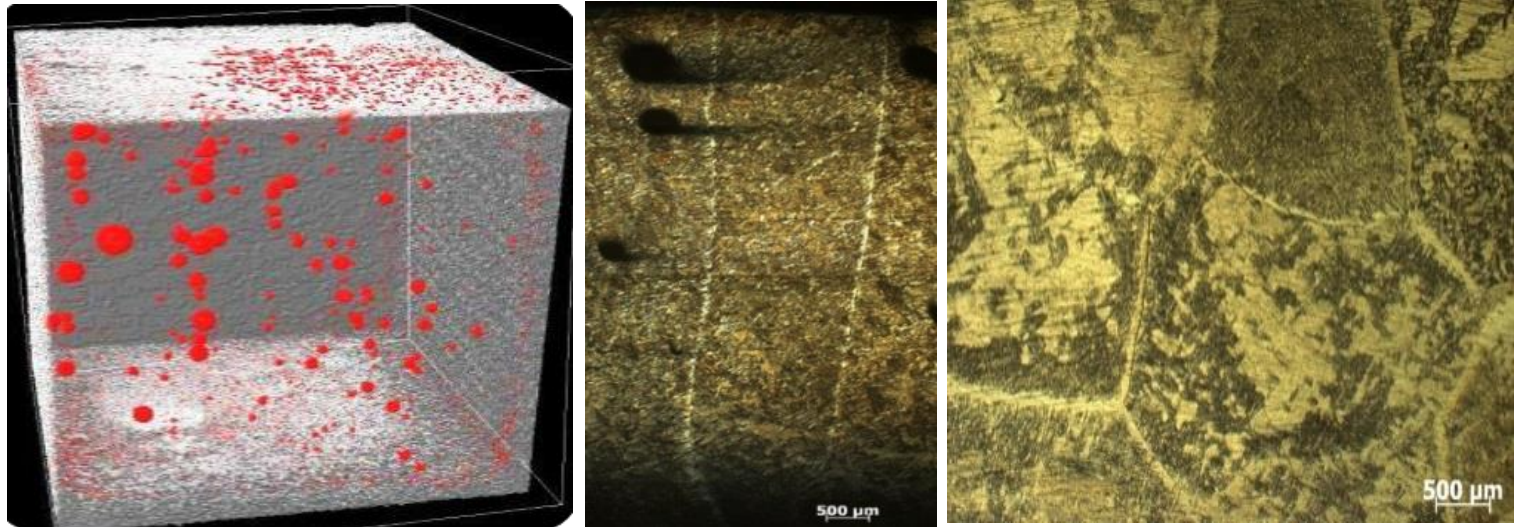
Structure AISI
308LSi



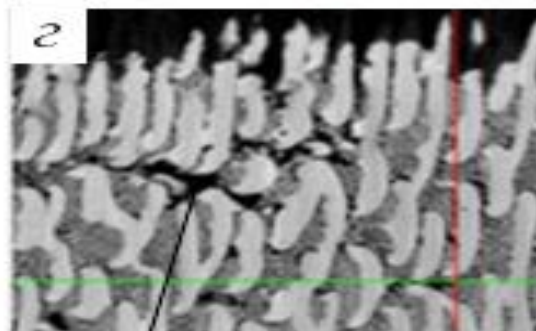
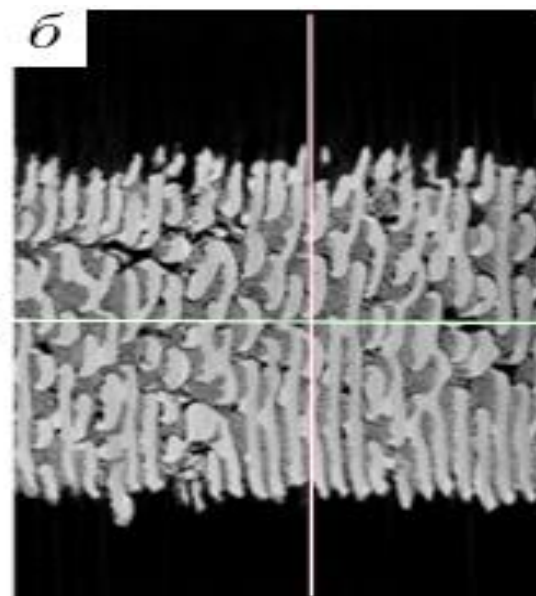
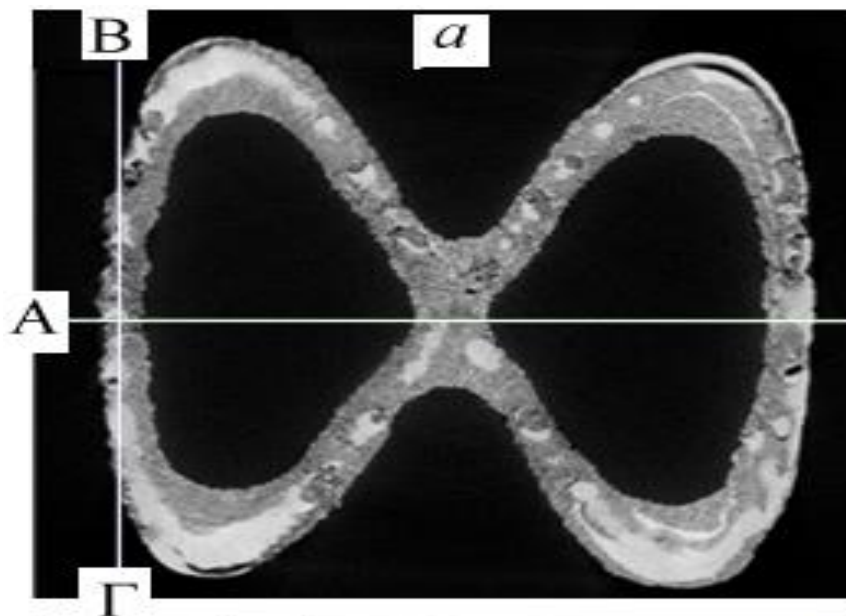
Макро- и микроструктура материала, напечатанных титановых сплавов



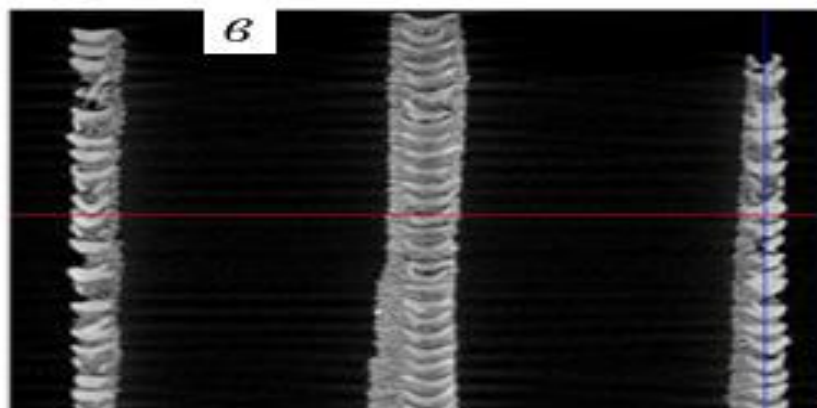
Томограмма образца (а) и металлогрфический снимок поперечного сечения (б) образца



3D томограмма образца, полученного сплавлением (а), металлогрфическое изображение поперечного (б) и продольного шлифа (в)

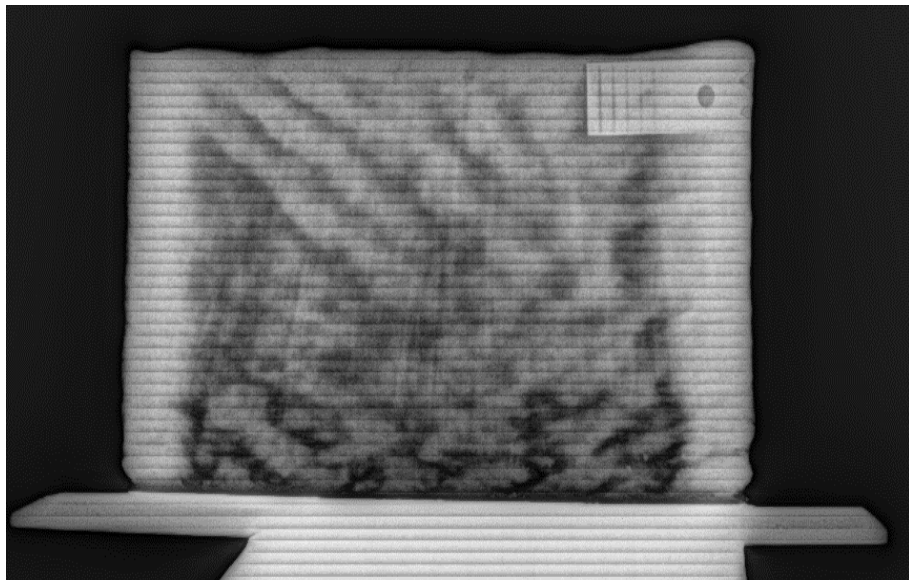


Крупная пора

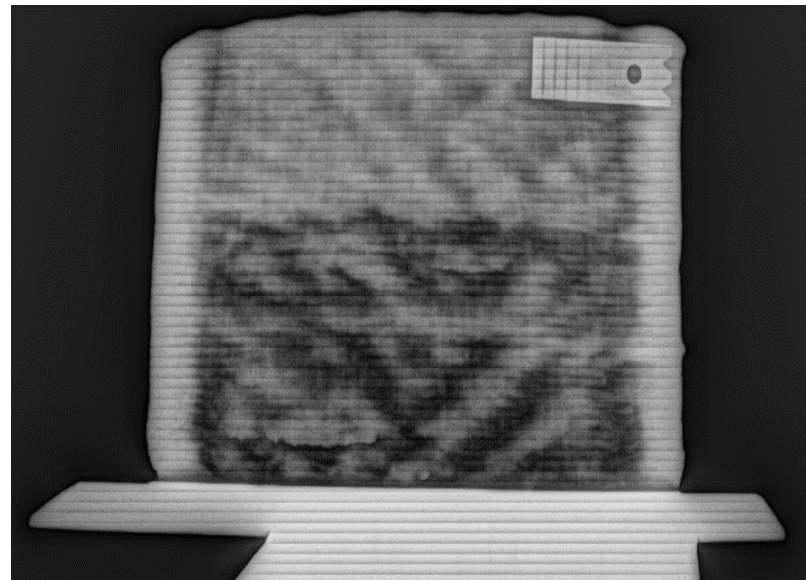


Томограммы изделия в виде двух сопряженных трубок, изготовленного методом 3D печати: порошком

Микрофокусная рентгенография для контроля качества
внутри изделия А и В



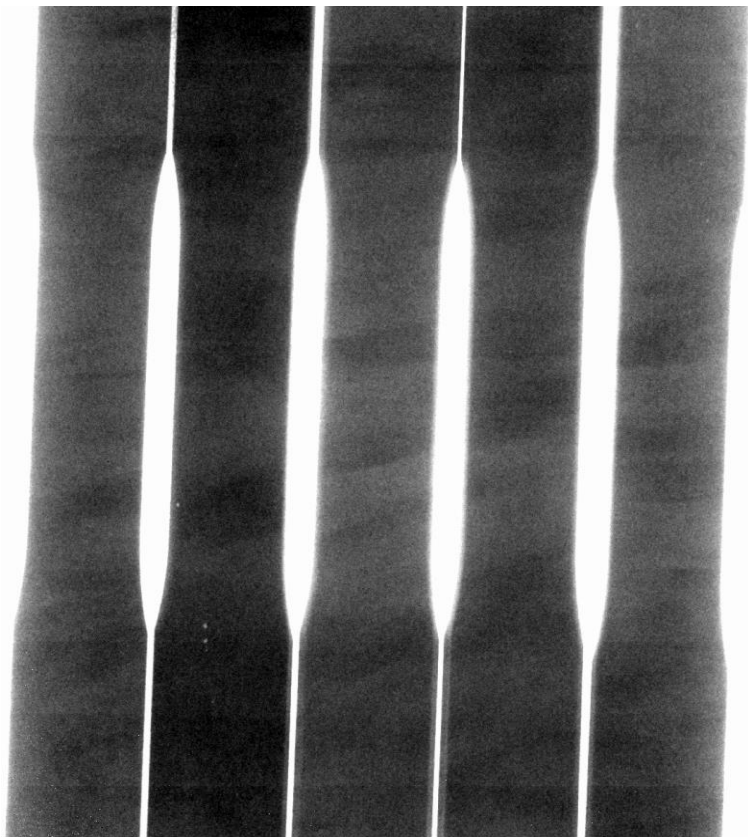
A



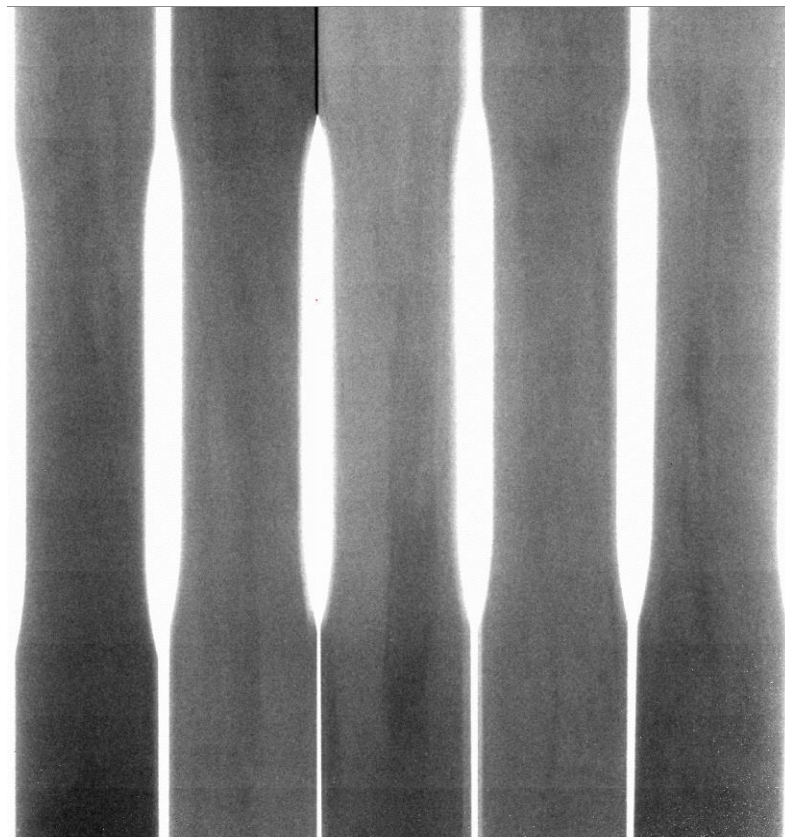
B

Фотографии полученных из переносного импульсного
рентгеновского аппарата РАП 160 №145

Томография вырезанных образцов из изделия Б

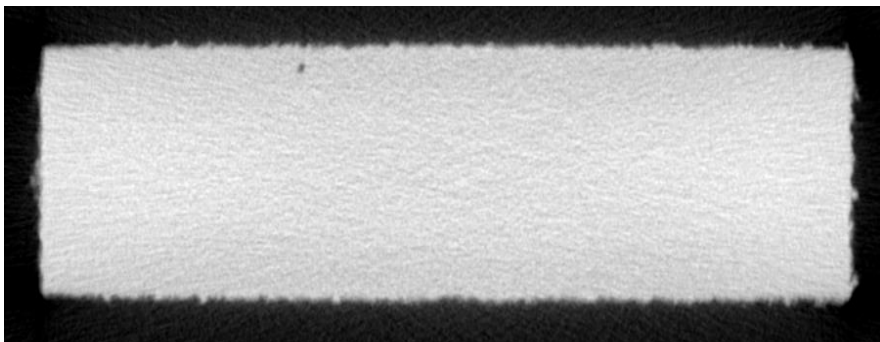
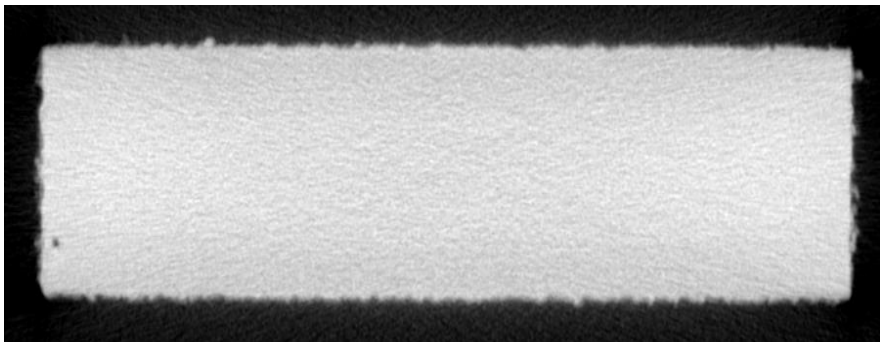
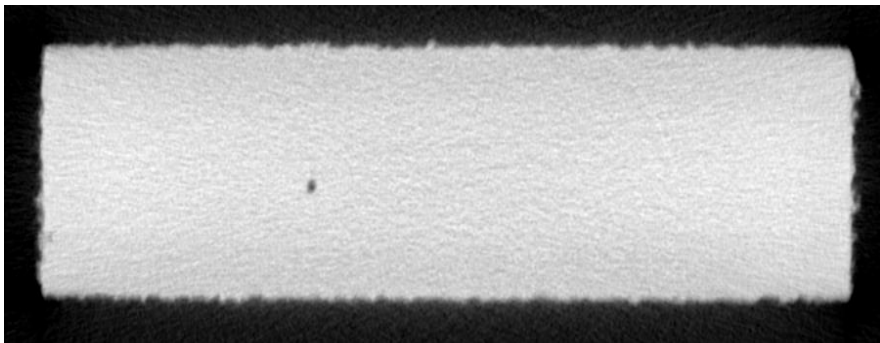


Группа 1 – горизонтальное

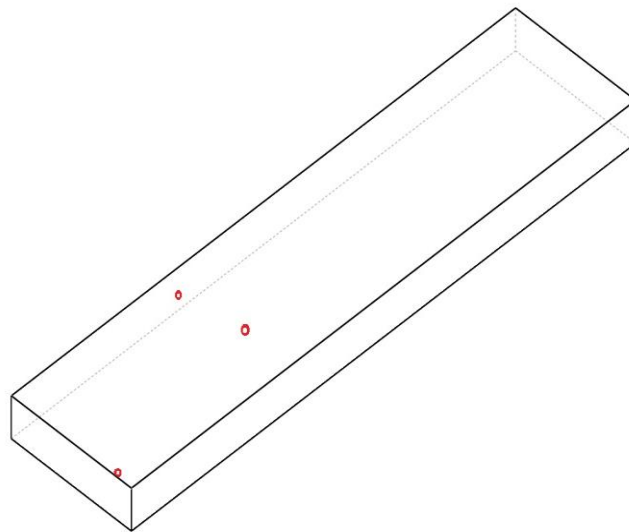


Группа 2 – вертикальное

Поры появились в образце №1-2



Рентгеновский микро-КТ сканер ТОЛМИ-150-10 (TOLMI-150-10)



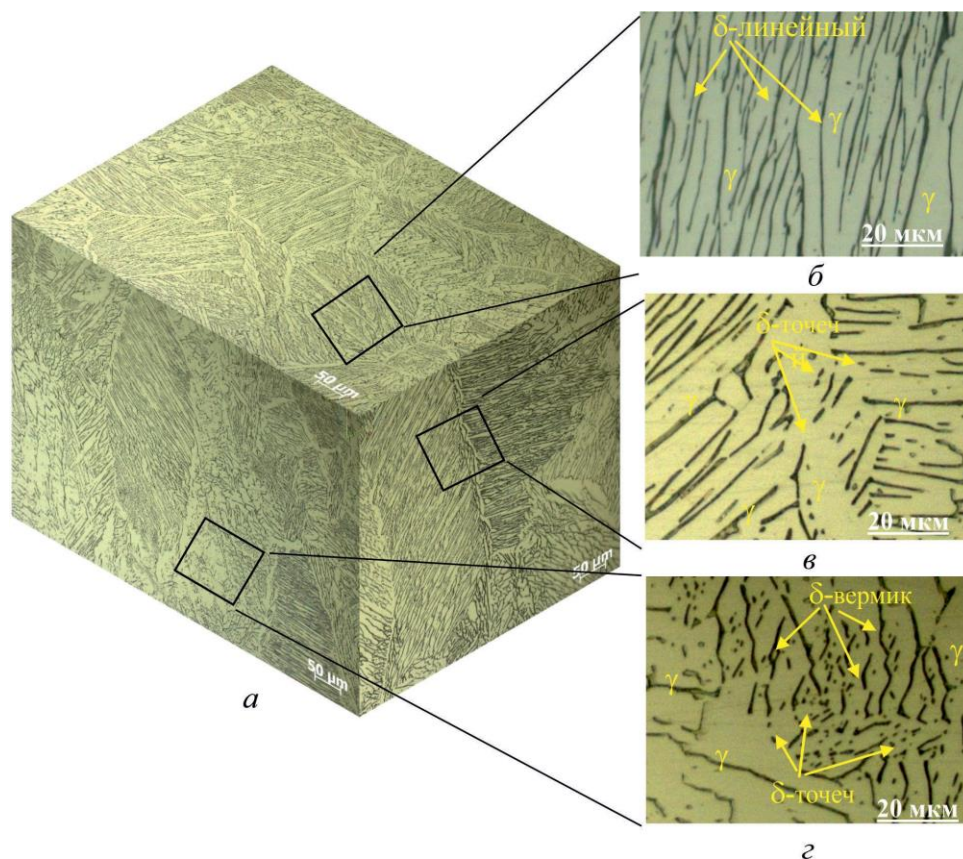


Рис. 1. Фотография микроструктуры трех поверхностей образца

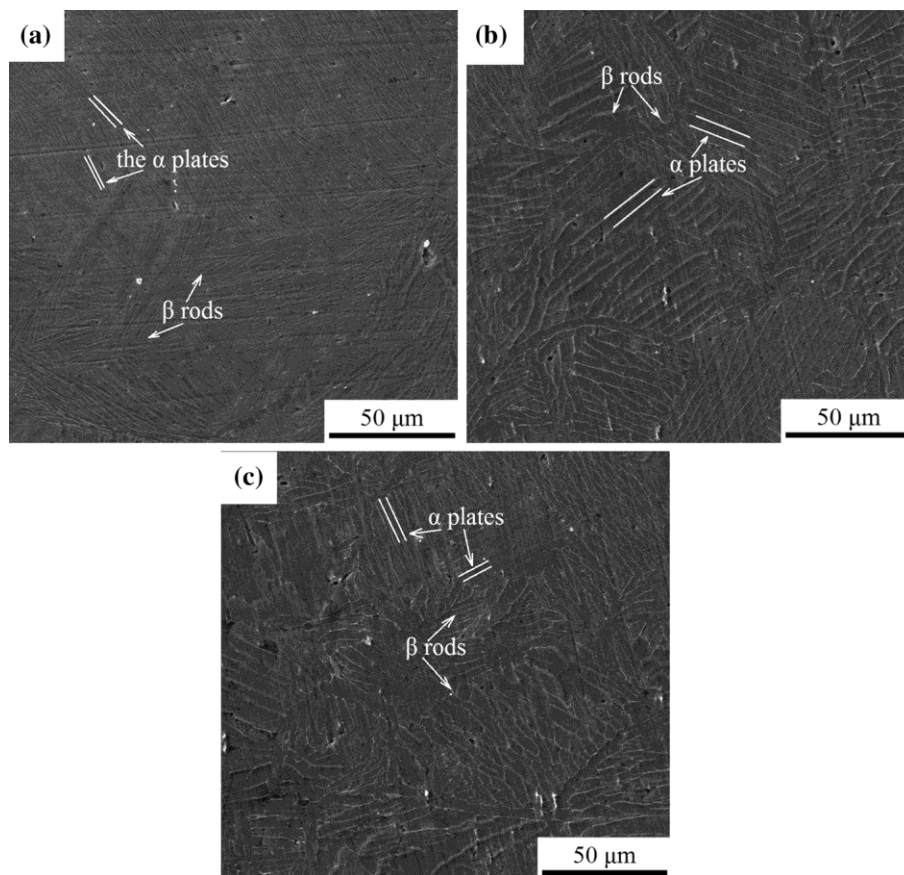


Рис. 1 РЭМ-изображения верхних поверхностей ЭЛМ Ti-6Al-4V: 2,5 мА (а), 3 мА (b), 3,5 мА (с), материал: Ti-6Al-4V(порошок)

Многоуровневый подход - микро

Таблица 1 Микротвердость ЭЛП Ti-6Al-4V и деформируемого сплава при различных термообработках

Microhardness of EBM Ti-6Al-4V, HV _{0.5}					
I = 2.5 mA	I = 3.0 mA	I = 3.5 mA	Ti-6Al-4V tempered	Ti-6Al-4V quenched	Other works (Ref 1, 2)
485 ± 30 (long.) 474 ± 25 (trans.)	510 ± 27 (long.) 480 ± 9 (trans.)	520 ± 35 (long.) 490 ± 32 (trans.)	350	480	368 HV, 327 ± 35 HV

1. H. Galarraga, D.A. Lados, R.R. Dehoff, M.M. Kirka, and P.Nandwana, Effects of the Microstructure and Porosity on Properties of Ti-6Al-4VELI, Alloy Fabricated by Electron Beam Melting (EBM), *Addit. Manuf.*, 2016, 10, p 47–57
2. X. Tan, Y.Kok, Y.J. Tan, M. Descoins, M. Dominique, S.B. Tor, K.F. Leong, and C.K. Chua, Graded Microstructure and Mechanical Properties of Additive Manufactured Ti-6Al-4V Via Electron Beam Melting, *Acta Mater.*, 2015, 97, p 1–16



Материалы для 3Д печати с применением электронных лучей

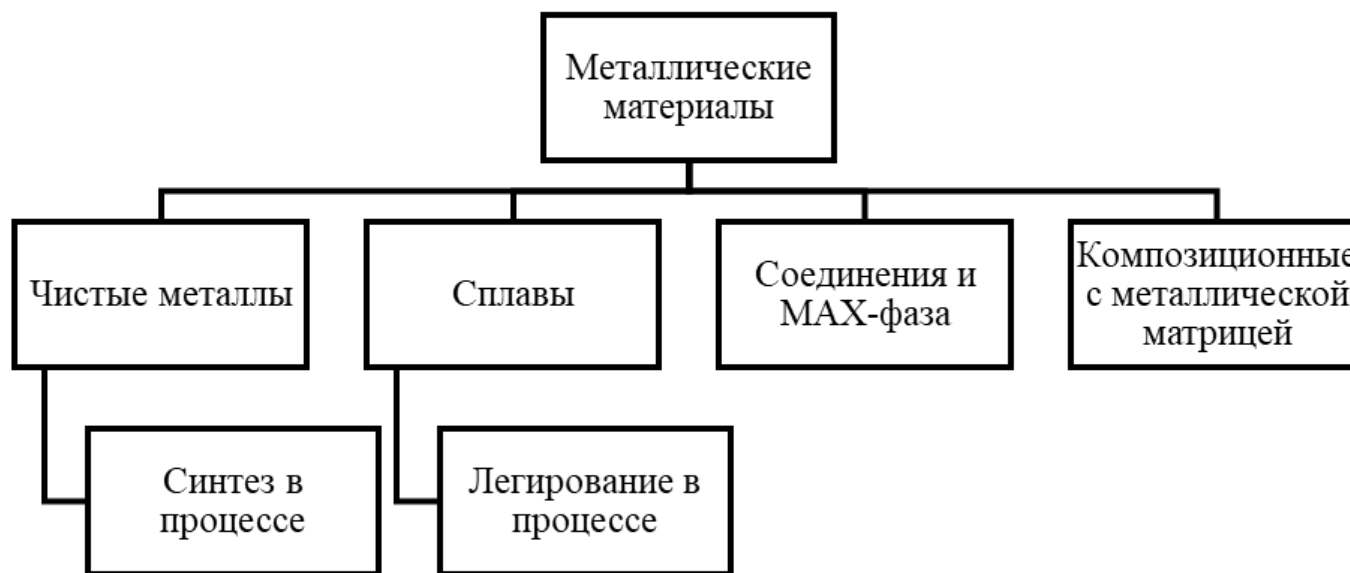


Рисунок 1. Классификация металлов, применяемых в аддитивных технологиях

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ АТ



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!