

АДДИТИВНЫЙ СПОСОБ ФОРМОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В.В. Промахов, И.А. Жуков, С.А. Ворожцов, М.В. Шевченко,
В.В. Платов, В.А. Архипов, Е.В. Муравлев

С учетом анализа современных научно-технических решений в области аддитивных технологий разработан способ получения трехмерных изделий из керамики. Спроектирован и изготовлен оригинальный 3D принтер, адаптированный к работе с термопластичными суспензиями из порошков тугоплавких соединений и технологической связки. Обоснованы технологические режимы 3D печати. На примере керамики из оксида алюминия продемонстрирована возможность получения образцов с высокими физико-механическими свойствами.

Ключевые слова: аддитивные технологии, керамика, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, структура, свойства.

Опираясь на мировой опыт в развитии современных подходов физического материаловедения и новых технических решений необходимо признать, что изготовление узлов и отдельных деталей из новых конструкционных и функциональных материалов без развития аддитивных технологий осуществить невозможно. Полноценное внедрение аддитивных технологий в производственный процесс обеспечит революционный прорыв в промышленности. Другие производственные процессы требуют тщательного и подробного анализа геометрии изделий, чтобы определить последовательность операций и применяемых инструментов для их изготовления. Аддитивные технологии, прежде всего, позволяют с минимальными затратами реализовать любые конструкторские и инженерные идеи в наукоёмких отраслях производства, таких, как авиастроение, двигателе- и моторостроение, ракетостроение, современные электронные приборы и др. Расширение номенклатуры стандартизированных материалов для аддитивных технологий будет способствовать их внедрению в массовое производство, что позволит в кратчайшие сроки вывести страну на новый технологический и экономический уровень. С точки зрения новых порошковых материалов для аддитивных технологий особый интерес представляет самораспространяющийся высокотемпературный синтез за счет возможности организации энергоэффективной технологии получения порошковых материалов тугоплавких соединений и композиций на их основе.

Осуществляемое в настоящее время интенсивное освоение и внедрение аддитивных технологий ведущими странами мира связано с такими их преимуществами, как:

- возможность производства уникальных изделий произвольной, сверхсложной формы с заданными свойствами без затрат на технологическую подготовку,

- снижение расходов на логистику доставку и склад,

- снижение объемов механообработки и повышение коэффициента использования материалов,

- высокая гибкость и скорость процесса производства деталей,

- сокращение сроков изготовления деталей и сокращение времени проведения научных исследований, опытно-конструкторских и технологических работ и, как следствие, значительное сокращение сроков выхода новой продукции.

Основные современные способы производства изделий с применением аддитивных технологий основываются на послойном лазерном спекании (сплавлении) металлических порошков (Selective Laser Sintering). Попытки использования порошков тугоплавких соединений в данной технологии показали невозможность получения бездефектной структуры [1]. Безусловно, разрабатываются и альтернативные подходы. В частности, в работе [2] авторы использовали принципы стереолитографии для получения образцов из керамики. Следует отметить, что в части аддитивных технологий к фотополимеру предъявляются особые требования по вязкости. При содержании порошков в фотополимере более 80 масс. % вязкость составов экспоненциально возрастает настолько, что печать становится невозможной. Это приводит к тому, что после печати и проведения технологических этапов отжига фотополимера, пористость керамических изделий может

достигать 50 %. В этом случае физико-механические свойства образцов далеки от теоретически достижимых на плотных материалах. При этом оборудование для стереолитографии и фотополимерные составы для печати имеют достаточно высокую стоимость.

Таким образом, в области тугоплавких керамических материалов до сих пор не существует универсального метода получения сложнопрофильных изделий по аддитивным технологиям.

В тоже время мировой рынок аддитивных технологий с 2010 по 2015 год вырос в среднем на 30 % и его объем уже достиг 3 млрд. долларов. Лидерами являются США, Великобритания, Германия и Китай. В 22 странах мира созданы национальные ассоциации по аддитивным технологиям, объединенные в альянс Global Alliance of Rapid Prototyping Associations (GARPA). Этот альянс создал специальный международный комитет. Внутри GARPA действует продвинутая кооперация между участниками, в частности, есть возможность покупать порошки дешевле, чем на рынке.

Проблемой для Российской Федерации является текущий низкий уровень развития аддитивных технологий. Происходит отставание в стратегически необходимой для промышленности инновационной сфере. Аддитивное производство способно создать возможности технологического рывка и опережающего роста, сгенерированного переходом к производству способами шестого технологического уклада, в том числе, аддитивного производства.

Одним из перспективных способов получения керамических и композиционных порошков для аддитивных технологий является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). С применением СВС возможно получать различные композиции тугоплавких соединений нитридов, карбидов, боридов (AlN , TiB_2 , Si_3N_4 , SiC , TiC , AlB_2) и других [3, 4].

Традиционно формообразование сложной геометрии изделий из порошков тугоплавких соединений проводят по технологии шликерного литья («горячего литья»). Для этого подготавливают термопластичную суспензию (шликер) на основе выбранного порошка и технологической связки. Рецептуры термопластичных суспензий имеют определяющее значение для их реологических свойств.

Разработанный авторами способ 3D печати изделий из порошков тугоплавких соединений основан на послойном наплавлении высоконаполненных термопластичных

суспензий. Получение термопластичных суспензий для печати проводилось с использованием дешевых связующих и специальных поверхностно-активных веществ. Разработанные рецептуры позволяют получать пасты с вязкостью 3–10 Па·с, что приводит к технологичности процесса печати. При этом содержание связующего не превышает 18 масс. %.

Послойное наплавление термопластичных суспензий с контролируемыми реологическими свойствами проводят с применением сопел различного диаметра.

Анализ показал, что массовый секундный расход жидкости через сужающее устройство (сопло) определяется следующим соотношением [5]:

$$G = \varphi S_{кр} \sqrt{2\rho\Delta p}, \quad (1)$$

где G – расход жидкости, кг/с; φ – безразмерный коэффициент расхода; $S_{кр}$ – площадь минимального сечения сопла, м^2 ; ρ – плотность жидкости, кг/м^3 ; $\Delta p = p_o - p_a$ – перепад давления на сужающем устройстве, Па; p_o – давление подачи жидкости, Па; p_a – давление среды, в которую истекает жидкость, Па.

Коэффициент расхода φ , входящий в соотношение (1), зависит от конструкции сопла и режима истечения и определяется, как правило, экспериментально (путем градуировки конкретного сопла).

Термопластичная суспензия, подаваемая через сопло, является вязкой жидкостью (коэффициент динамической вязкости на 3–4 порядка выше, чем у воды). Для вязких жидкостей режим истечения определяется числом Рейнольдса [5]:

$$\text{Re} = \frac{\rho U D_{кр}}{\mu}, \quad (2)$$

где U – скорость истечения жидкости из сопла, м/с; $D_{кр}$ – диаметр минимального сечения сопла, м; μ – коэффициент динамической вязкости, Па·с.

Таким образом, коэффициент расхода конкретного сопла φ зависит от числа Рейнольдса и, следовательно, от входящих в него параметров ρ , U , $D_{кр}$, μ . При $D_{кр} = \text{const}$, $\rho = \text{const}$ число Рейнольдса зависит от вязкости жидкости и скорости её истечения через сопло. Для контролируемого расхода суспензии необходимо обеспечить постоянное значение коэффициента расхода.

В [5] показано, что постоянство коэффициента расхода в широком диапазоне чисел Рейнольдса ($\text{Re} = 10^2 \div 10^5$), и, следовательно, расход, обеспечивает конструкция сужающего устройства в виде конфузторного конического сопла с полууглом раствора $\theta = 15^\circ$.

АДДИТИВНЫЙ СПОСОБ ФОРМОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Таким образом, для подачи суспензии было использовано коническое сопло с $\theta=15^\circ$. Требуемое давление подачи суспензии следует из соотношения (1):

$$\Delta p(t) = \frac{1}{2\rho} \left[\frac{G(t)}{\varphi S_{кр}} \right]^2, \quad (3)$$

в котором коэффициент расхода φ определяют экспериментально для конкретной суспензии и конкретного диапазона температур ее нагрева от которой зависит вязкость суспензии.

Быстрое охлаждение суспензии при выходе из сопла, с использованием системы подачи сжатого воздуха к месту инжектирования термопластичной суспензии, обеспечивало её быстрое охлаждение до температуры ниже 30°C , что приводило к кристаллизации и исключало деформацию геометрии детали в процессе печати.

Исследования показали, что предварительный нагрев термопластичной суспензии до температуры в диапазоне $(70\div 90)^\circ\text{C}$ позволяет получать оптимальные реологические свойства материала. Выбор диапазона рабочей температуры в области $(70\div 90)^\circ\text{C}$ обусловлен результатами анализа зависимости вязкости от температуры для разных термопластичных суспензий (рисунок 1) [6, 7]. При аппроксимации экспериментальных зависимостей на рисунке 1 можно выделить 2 участка. Первый участок соответствует интенсивному уменьшению значений вязкости при увеличении температуры, на втором участке вид зависимости приближается к асимптотической. При $t < 70^\circ\text{C}$ невозможно обеспечить контролируемый расход суспензии, поскольку при незначительном изменении температуры (например, за счет флуктуации), вязкость суспензии резко изменяется, что приводит к изменению φ при заданном давлении и реализуется большой разброс по расходу. Верхняя граница (90°C) выбрана из следующих соображений:

а) слабая зависимость $\mu(t)$, а, следовательно, и $\varphi(t)$, что обеспечивает стабильность заданного расхода $G(t)$;

б) дальнейшее повышение температуры обеспечивает большую стабильность, однако с ростом t возрастают энергетические затраты на нагрев, а также возможно самовоспламенение связки, что нарушает технологический режим.

В подавляющем большинстве случаев к прочностным свойствам керамических деталей предъявляются высокие требования. Достижение высокой прочности возможно при

отсутствии в деталях дефектов в виде пор. Для этого необходимо на стадии получения термопластичной суспензии обеспечить максимальный коэффициент упаковки частиц используемых порошков. Согласно [7] максимальный коэффициент упаковки в вязких суспензиях достигается в том случае, если между частицами твердой фазы будут жидкие прослойки минимальной толщины. Для этого в качестве пластификатора должны применяться легкоплавкие вещества с малой вязкостью в расплавленном состоянии, которые хорошо смачивают поверхность твердой фазы. Поскольку применяемые порошки, как правило, полярны, в качестве основного компонента связки термопластичной суспензии должны применяться неполярные вещества. Кроме того, связка должна придавать прочность полуфабрикатам, обладать малой объемной усадкой и быть нетоксичной.

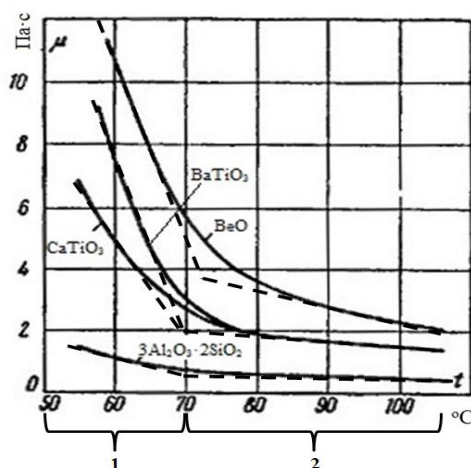


Рисунок 1 - Экспериментальные зависимости вязкости от температуры для термопластичных суспензий на основе порошков различных тугоплавких соединений [7]

На рисунке 2 представлена общая схема разработанного 3D принтера для печати термопластичных дисперсных систем. Устройство состоит из электронного управляющего блока с установленным программным обеспечением в виде CAD/CAM пакетов 10, который контролирует перемещение платформы 7 по заданной схеме и работу редуктора 2 для регулировки давления в системе подачи воздуха из компрессора 1. Таким образом, редуктор 2 и задвижка 8 обеспечивают контроль давления в системе подачи термопластичной суспензии по тракту трубопровода и, тем самым, определяют расход материала в каждой точке. Герметичная ёмкость 3, предназначенная для разогрева термопластичной суспензии до заданной температуры, снаб-

жена манометром для контроля давления, нагревательными элементами и мешалкой, которая приводится в движение электродвигателем 4, фиг. 3. Перемешивание расплавленной в емкости 3 термопластичной суспензии необходимо во избежание расслоения.

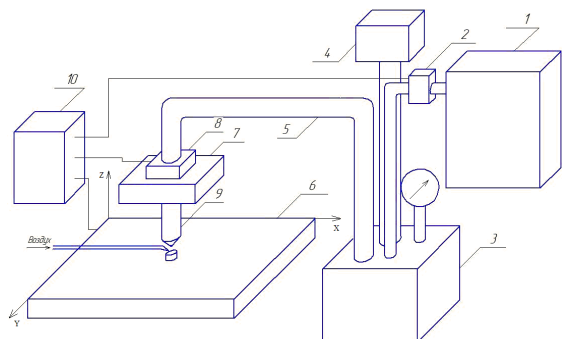


Рисунок 2 - Общая схема разработанного 3D принтера для печати термопластичных дисперсных систем

Устройство работает следующим образом. В CAD системе проектируется требуемая геометрия детали. Предварительно разогретая до рабочей температуры (T_1) термопластичная суспензия за счет избыточного контролируемого давления в емкости 3 подается по подогреваемому гибкому трубопроводу 5 к печатающему блоку. Важным является контроль температуры (T_2) гибкого трубопровода.

Под давлением P_1 и при температуре T_1 термопластичная суспензия поступает к печатающему блоку, снабженному соплом, которое характеризуется температурой T_3 и диаметром $S_{кр}$. Таким образом, для качественной подачи материала через сопло, в каждом частном случае, необходимо обеспечить оптимальное сочетание параметров T_1 , P_1 , T_2 , T_3 и $S_{кр}$.

Построение заданной геометрии из термопластичной суспензии осуществляется послойно методом наплавления. Важным является охлаждение суспензии на данном слое с использованием системы подачи сжатого воздуха к месту инжектирования.

Для формирования конечной детали, полученную заготовку подвергают обжигу для удаления технологической связки с последующим высокотемпературным спеканием.

В качестве примера реализации был использован оригинальный 3D принтер, разработанный с участием инженеров компании ООО «Инте-М». На рисунке 3 представлено изображение процесса печати экспериментальных образцов.



Рисунок 3 – Снимок процесса аддитивной печати образцов из термопластичных суспензий

После формования керамического полуфабриката проводили удаление органического связующего при температуре 1100°C в атмосфере воздуха и высокотемпературное спекание изделий при температуре 1700°C и выдержке при данной температуре в течение не менее часа, рисунок 4.

Выбор диапазона температур, при которых необходимо проводить удаление технологической связки ($(1000\div 1200)^\circ\text{C}$) обусловлен тем, что при отжиге ниже 1000°C не достигается нужная прочность полуфабриката, а при термообработке при температуре более 1200°C происходит припекание засыпки в которой проводят предварительное спекание [6, 7].

Выбор диапазона температур, при которых необходимо проводить высокотемпературное спекание ($(1700\div 1800)^\circ\text{C}$) обусловлен тем, что в таком режиме обеспечивается получение деталей с минимальной пористостью и высокими прочностными свойствами [6, 7].

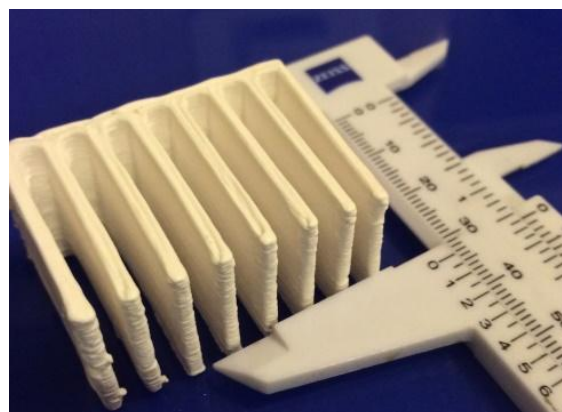


Рисунок 4 – Образец из керамики на основе Al_2O_3 , полученный по аддитивной технологии

АДДИТИВНЫЙ СПОСОБ ФОРМОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Установлено, что после спекания полученных аддитивных керамических структур, контролируемая высота слоя составила около 600 мкм. По мнению авторов работы, особое значение имеет результат, свидетельствующий о том, что внутренняя структура керамики монолитна - без различных границ между горизонтальными и вертикальными (стенками) слоями материала в образцах, рисунок 5. Это позволяет утверждать о том, что разработанный способ 3D формования изделий из технической керамики даёт возможность изготавливать изделия конструкционного и функционального назначения. Значения прочности и твердости аддитивных керамических структур не уступают параметрам образцов, полученным по традиционной технологии литья под давлением.

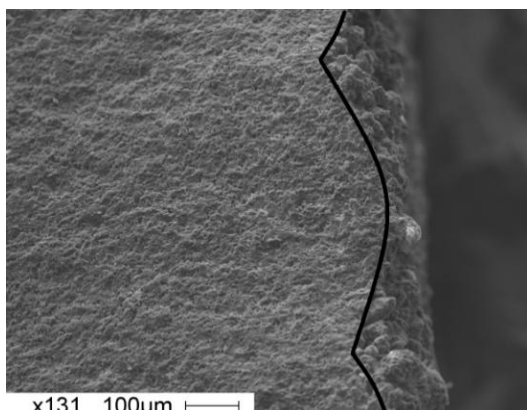


Рисунок 5 – Изображение структуры керамики, полученной по аддитивной технологии (поперечный шлиф образца)

Прочность образцов керамики, полученной по аддитивной технологии, на изгиб составляла (220 ± 20) МПа (рисунок 6), что обеспечивалось малой остаточной пористостью в микроструктуре материала. По данному способу возможно получение керамических деталей практически любой геометрии с возможностью управления внутренней микроструктурой материалов путем специальной термообработки после удаления связующего.

Таким образом, использование в качестве основного материала порошков оксида алюминия позволяет получать прочные керамические изделия с заданной трехмерной структурой, а также позволяет достичь технологичности процесса изготовления деталей из керамики и расширение номенклатуры изделий за счет возможности получения сложных 3D структур.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60028 мол_а_дж.

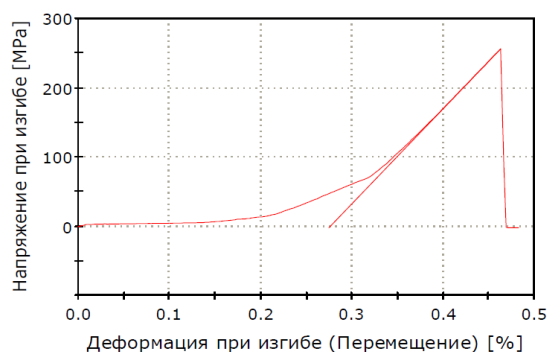


Рисунок 6 – Типичная кривая нагружения при прочностных испытаниях образцов керамики на изгиб, полученных по аддитивной технологии

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Enrique Juste etc. Shaping of ceramic parts by selective laser melting of powder bed // J. of Mater. Res. – Vol. 29, № 29. – P. 2086–2094.
2. Schwentenwein, M., Homa J. Additive manufacturing of dense alumina ceramics / M. Schwentenwein, J. Homa // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2015. – Vol. 12, – № 1. – P. 1–7.
3. Жуков, И. А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез боридов Al и Ti / И. А. Жуков, М. Х. Зиятдинов, А. Б. Ворожцов, А. С. Жуков, С. А. Ворожцов, В. В. Промахов // Известия вузов. Физика. – 2016. – Т. 59, № 8. – С. 177–178.
4. Мержанов, А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская // Докл. АН СССР: сб. научн. тр. / Москва, 1972. – Т. 204. – С. 366–369.
5. Лойцянский, Л. Механика жидкости и газа / Л. Лойцянский. – Рипол Классик, 1978.
6. Грибовский, П. О. Горячее литье керамических изделий / П. О. Грибовский. – М.: Госэнергоиздат, 1956. – 173 с.
7. Добровольский, А. Г. Шликерное литье / А. Г. Добровольский. – М.: Металлургия, 1977. – 240 с.

Промахов Владимир Васильевич, к.т.н., н.с., ИПХЭТ СО РАН, e-mail: vvpromakhov@mail.ru.

Жуков Илья Александрович, к.т.н., н.с., ИПХЭТ СО РАН, e-mail: gofra930@gmail.com.

Ворожцов Сергей Александрович, к.т.н., зав. лаб. ТГУ, e-mail: vorn1985@gmail.com.

Шевченко Михаил Васильевич, инженер ООО «Интех-М», e-mail: mikhashev@yandex.ru.

Платов Владимир Владимирович, инженер НИИГММ ТГУ, e-mail: assenizator70@mail.ru.

Архипов Владимир Афанасьевич, д.ф.м.н., профессор ТГУ, e-mail: leva@niipmm.tsu.ru.

Муравлев Евгений Викторович, к.т.н., с.н.с., ИПХЭТ СО РАН.