

Створення проривних технологій виробництва деталей складної форми з композиційних матеріалів для екстремальних умов експлуатації

Создание прорывных технологий производства деталей сложной формы из композиционных материалов для экстремальных условий эксплуатации

Creation of breakthrough technologies for manufacturing components of irregular shape from composite materials for extreme operating conditions

1. **Номер державної реєстрації** – 0118U000222, номер реєстрації в університеті – 2106п.
2. **Науковий керівник** (вчений ступінь, звання) – к.х.н. Шемет В.Ж., Шемет В.Ж., Shemet Volodymyr Zh.

3. Суть розробки, основні результати.

(укр.) Розроблено основи нетривіальних адитивних технологій 3D-друку та холодного газодинамічного напилення (ХГН) для виготовлення виробів складної форми з металокерамічних та керамічних композитів, а також із нового класу багатокомпонентних металевих сплавів, що докорінно різняться від існуючих аналогів витратних способів ливарного виробництва, які до того ж неспроможні забезпечити рівень властивостей матеріалу, необхідний для роботи при температурах вищих за 600 °С, в умовах швидкісного багаторазового нагрівання-охолодження (1500 град/хв.), циклічних навантажень та в агресивному окислювальному середовищі.

Розроблені технології базуються на запровадженні поетапного виробничого циклу, який включає: 1) виготовлення порошків із композиційних металокерамічних матеріалів та високоентропійних сплавів (ВЕС) з композиційною структурою для подальшого використання в методі пошарового 3D-друку або ХГН; 2) виготовлення каркасної заготовки з наперед заданою геометрією, пористістю та морфологією пор шляхом пошарового 3D-друку отриманих порошків або формування композиційного матеріалу методом ХГН; 3) виготовлення деталей шляхом просочування матричним розплавом пористих каркасних заготовок або моделей-прототипів з отриманням композиту багаторівневої ієрархічної структури. Виготовлення каркасу за допомогою пошарового 3D-друку порошків відкриває можливість варіювати вмістом армуючої фази в широких межах і виготовляти із високотемпературних матеріалів надлегкі вироби надскладної форми в умовах відносно низьких температур, що натепер є недосяжним для жодного відомого методу.

Встановлені оптимальні технологічні параметри (хімічний та фазовий склад, структура вихідних матеріалів, потужність та тривалість впливу лазерного пучка; товщина шару порошку; спосіб його подачі; температура та час нагріву, швидкість друку, температурно-часові параметри та спосіб просочування, розмірні характеристики армуючого каркасу) процесу виготовлення каркасних матеріалів, що забезпечують найвищі експлуатаційні характеристики. Вперше в світовій практиці експериментально обґрунтована можливість консолідації порошку ВЕС з високою твердістю (7,6-10 ГПа) при повному збереженні наноструктурного стану та фазового складу внаслідок застосування інноваційної техніки ХГН.

(рос.) Разработаны основы нетривиальных аддитивных технологий 3D-печати и холодного газодинамического напыления (ХГН) для изготовления изделий сложной формы из металлокерамических и керамических композитов, а также из многокомпонентных металлических сплавов, которые в корне отличаются от существующих аналогов затратных способов литейного производства, которые к тому же не могут обеспечить уровень свойств материала, необходимый для их работы при температурах выше 600 °С, в условиях

скоростного многократного нагревания-охлаждения (1500 град / мин.), циклических нагрузок и в агрессивной окислительной среде.

Разработанные технологии базируются на внедрении поэтапного производственного цикла: 1) изготовление порошков из композиционных металлокерамических материалов и высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) с композиционной структурой для дальнейшего использования в методах 3D-печати или ХГН; 2) изготовление каркасной заготовки с заранее заданной геометрией, пористостью и морфологией пор путем послойной 3D-печати полученных порошков или формирования композиционного материала методом ХГН; 3) изготовление деталей путем пропитывания матричным расплавом пористых каркасных заготовок или моделей-прототипов с получением композита многоуровневой иерархической структуры. Изготовление каркаса с помощью послойной 3D-печати порошков открывает возможность варьировать содержанием армирующей фазы в широких пределах и изготавливать из высокотемпературных материалов сверхлегкие изделия сложной формы в условиях относительно низких температур, что сейчас является недостижимым ни для одного известного метода.

Установлены оптимальные технологические параметры процесса изготовления каркасных материалов (химический и фазовый состав, структура исходных материалов, мощность и длительность воздействия лазерного пучка, толщина слоя порошка, способ его подачи, температура и время нагрева, скорость печати, температурно-временные параметры и способ пропитки, размерные характеристики армирующего каркаса), обеспечивающих высокие эксплуатационные характеристики. Впервые в мировой практике экспериментально обоснована возможность консолидации порошка ВЭС с высокой твердостью (7,6-10 ГПа) при полном сохранении наноструктурного состояния и фазового состава в результате применения инновационной техники ХГН.

(eng) The fundamentals of non-trivial additive technologies of 3D-printing and cold spraying (CS) for the manufacture of complex-shaped products from cermet and ceramic composites, as well as from multicomponent metal alloys, which are fundamentally different from existing analogs of costly foundry methods ensure the level of material properties required for their operation at temperatures above 600 °C, under conditions of high-speed multiple heating-cooling (1500 deg/min), cyclic loading and in an aggressive oxidizing environment.

The developed technologies are based on the implementation of a step-by-step production cycle: 1) production of powders from composite cermet materials and high-entropy alloys (HEA) with a composite structure for further use in 3D-printing or CS methods; 2) fabrication of a frame workpiece with a predetermined geometry, porosity and pore morphology via layer-by-layer 3D-printing of the obtained powders or the formation of a composite material by the CS method; 3) manufacturing of parts by impregnating porous frame blanks or prototype models with matrix melt to obtain a composite of a multilevel hierarchical structure. The fabrication of a framework using layer-by-layer 3D-printing of powders opens up the possibility of varying the content of the reinforcing phase within wide limits and manufacturing ultra-lightweight products of complex shape from high-temperature materials at relatively low temperatures, which is currently unattainable for any known method.

The optimal technological parameters of the fabrication process of frame materials (chemical and phase composition, structure of initial materials, power and duration of exposure to the laser beam, powder layer thickness, method of its feeding, temperature and heating time, printing speed, temperature-time parameters and method of impregnation, dimensional characteristics of the reinforcing frame), providing high performance. For the first time in world practice, the possibility of consolidating a high-hardness (7.6-10 GPa) HEA powder with full preservation of the nanostructural state and phase composition has been experimentally substantiated as a result of the application of innovative CS technology.

4. Наявність охоронних документів на об'єкти права інтелектуальної власності.

1) Биба Є.Г., Задорожна О.С., Лобода П.І., Сисоєв М.О., Мініцький А.В. Патент на корисну модель «Спосіб отримання композиційних порошків» № 5125/ЗУ/19 від 26.02.2019 р. Заявка на корисну модель № u2018 12426. Дата одержання 14.12.2018 Власник «КПІ ім. Ігоря Сікорського»

2) Спосіб виготовлення шаруватого композиційного матеріалу із титану, армованого боридом титану і алюмінію: пат. 144841 Україна, № u202003457; заявл. 09.06.2020; опубл. 26.10.2020, Бюл. № 20. Гурія І.М., Смірнова Я.О., Лобода П.І., Солодкий Є.В.

3) Лобода П.І., Мініцький А.В., Биба, Сисоєв М.О., Радчук С.В. (студ.). Заявка на винахід «Спосіб виготовлення композиційних матеріалів» № a2020 00660 від 04.02.20р.

5. Порівняння зі світовими аналогами.

Розробка відповідає світовому рівню. Вперше розроблено основи принципово нових адитивних технологій із застосуванням новітніх методів 3D-принтингу порошків та формування матеріалів шляхом холодного газодинамічного напилення (ХГН), що є одним з найбільш перспективних технологічних підходів до створення деталей складної форми на основі керамічних, металокерамічних та металевих композитів з багатофункціональною здатністю. У порівнянні з енерго- та матеріалоємними відхідними ливарними технологіями, що дотепер переважно використовують для виробництва деталей складної форми, нетривіальні адитивні технології пошарового 3D-принтингу дозволяють безпосередньо відтворювати геометрію виробу у вигляді каркасної моделі-прототипу без використання оснастки та проміжних операцій і потребують лише ту кількість матеріалу, яка необхідна для готового виробу, та дозволяє повністю виключити виробничі відходи пов'язані з відпрацьованими ливарними формами, які потребують утилізації. Натепер принцип 3D-принтингу набув розвитку лише для поєднання матеріалів з відносно низькою температурою плавлення, наприклад, полімерних та металевих матеріалів, або застосуванням прошарків легкоплавких в'язучих речовин.

Каркасні композити, що створені за допомогою 3D-принтингу, за своїми механічними властивостями переважають відомі світові аналоги в яких зміцнені сплави на основі алюмінію мають міцність близько 350-400 МПа [Zhang, Q., Zhu, Y., Gao, X. *et al.* Training high-strength aluminum alloys to withstand fatigue. *Nat Commun* **11**, 5198 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19071-7>], так розроблені сплави мають міцність 450 – 460 МПа, додаткове деформаційне зміцнення композитів дозволило отримати міцність до 510 МПа.

6. Економічна привабливість для просування на ринок.

Реалізація розроблених проривних технологій дозволить в 2-5 разів скоротити час виготовлення деталей складної форми, зменшити в 2-3 рази енерговитрати на одиницю продукції, швидко переналагоджувати виробництво в залежності від типу виробу, виключити використання допоміжних матеріалів для виготовлення ливарних форм, які, як правило, є шкідливими і погіршують умови праці та забруднюють атмосферу. Застосування каркасу з порошку тугоплавкого матеріалу в якості форми виробу дозволяє повністю виключити виробничі відходи пов'язані з відпрацьованими ливарними формами, які потребують утилізації. Привнесення на внутрішній ринок композитів, для виробництва яких будуть розроблені новітні технології, дозволить зменшити імпортозалежність держави, надасть поштовх для створення нових інженерних конструкцій та елементів для аерокосмічної техніки. Сьогодні в Україні відсутні засоби спостереження за територією з космосу. Виготовлення деталей крила, повітряозабірника, керамічної теплоізоляції, корпусу двигуна дозволить реалізувати проект аерокосмічного безпілотного літального апарата (БПЛА). Витрати на розробку та виготовлення БПЛА досягають 100 млн. доларів, тому інвестування в проект 2,76 млн. грн. є незначними, які не тільки багаторазово окупляться в процесі виготовлення деталей спецтехніки, а і закладуть основи для формування нової галузі виробництва.

7. Потенційні користувачі.

Аерокосмічна галузь, ДП «КБ Південне» ім. М.К. Янгеля», ДП завод «Генератор» державного концерну «Укроборонпром», ТОВ "Машгідропривод", м. Харків, КНВО «ФОРТ» МВС України, ТОВ «Інтер-контакт-пріор».

8. Стан готовності розробки

Розроблено, виготовлено та випробувано дослідні зразки. Акт випробувань виробів із порошкових матеріалів електротехнічного призначення на основі матеріалу вольфрам – мідь, № 02-А від 30.01.2020, ТОВ «Інтер-контакт-пріор»

9. Існуючі результати впровадження.

Результати роботи використано при виконанні господарчих договорів:

- г/д № 1-18 від 10.05.2018 «Створення та впровадження нових композиційних матеріалів в інноваційні технології виробництва сучасних видів спецтехніки та виробів високотехнологічного машинобудування», ТОВ "Машгідропривод", м. Харків (750 тис. грн.);
- г/д № 248 від 11.03.2019 «Керування процесами формування із порошків сплавів заліза деталей складної форми з підвищеними фізико-механічними властивостями» Замовник: КНВО «ФОРТ» МВС України (300 тис. грн.)

10. Назва підрозділу, телефон, e-mail.

КПІ ім. Ігоря Сікорського, Інститут матеріалознавства та зварювання імені Є.О. Патона, кафедра високотемпературних матеріалів та порошкової металургії, 0962038746; volodymyrshemet@gmail.com.

11. Фото розробки.

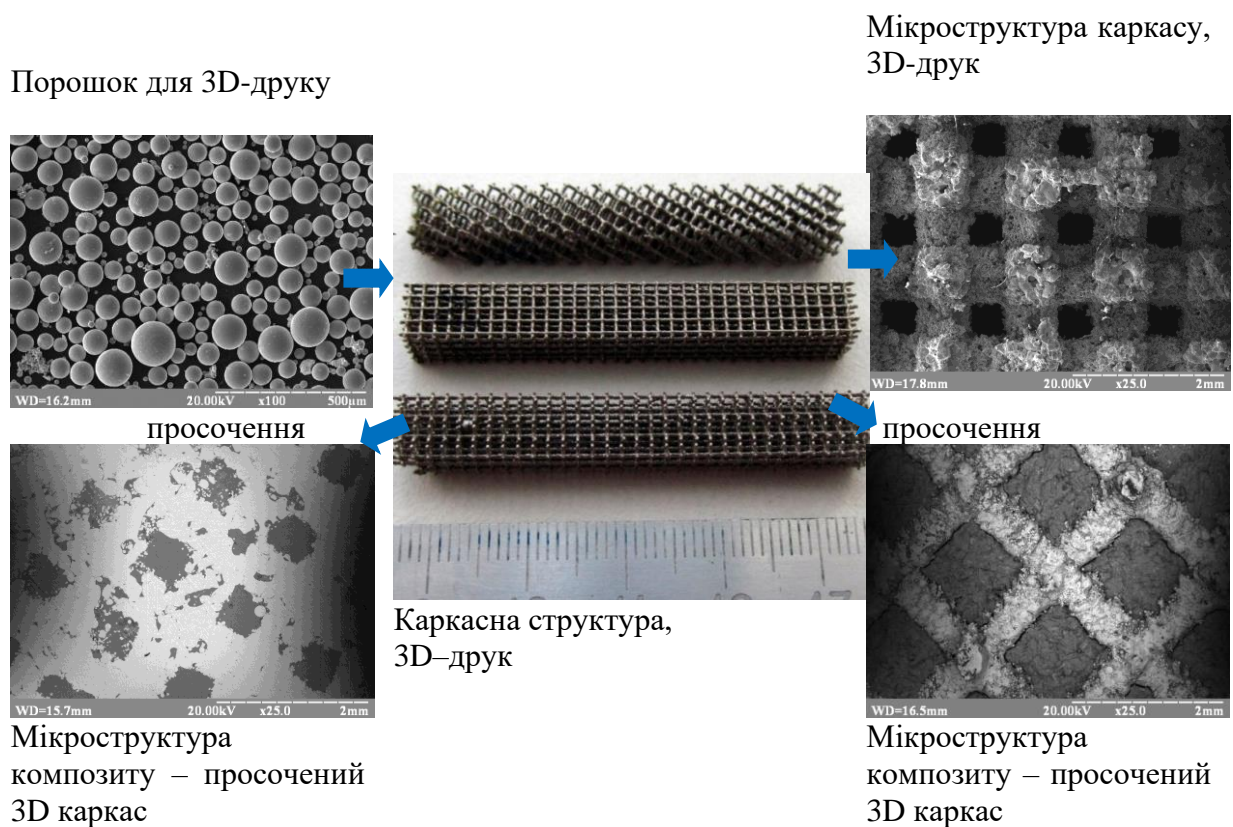


Рис. 1. Схема отримання каркасного композиту

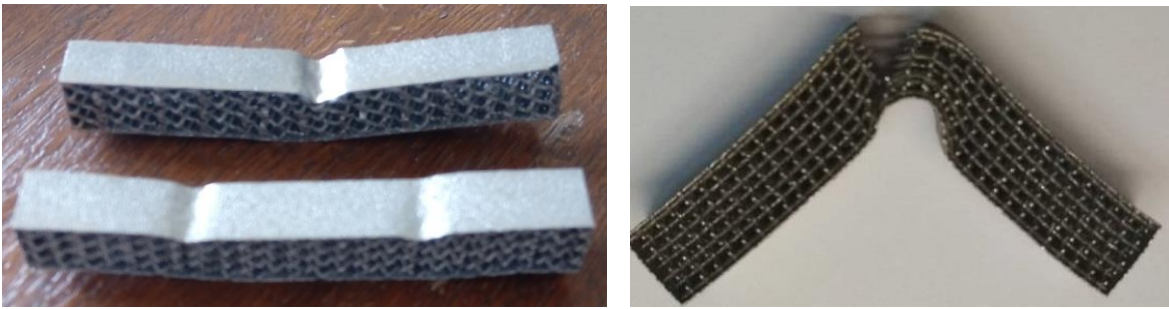


Рис. 2. Зображення 3D каркасів

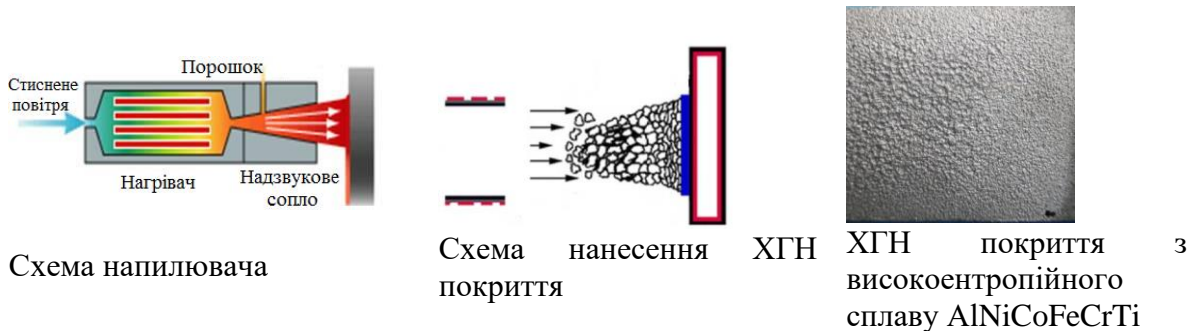


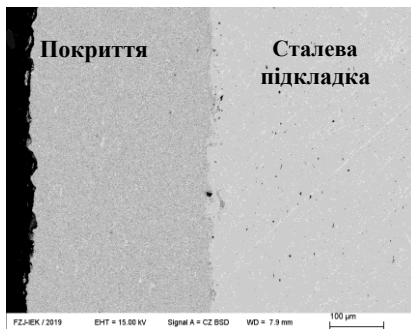
Схема напилювача

Схема нанесення покриття

ХГН

ХГН покриття високоентропійного сплаву AlNiCoFeCrTi

3



а – після наплення методом ХГН



б – після окиснення при 900 °С, 100 год.

Рис. 3. СЕМ зображення мікроструктури AlNiCoFeCrTi покриттів, отриманих методом ХГН

12. Перелік публікацій за матеріалами досліджень за період виконання.

Кандидатські дисертації

Соловійова Т.О. «Вплив мікроструктури та напружено-деформованого стану на фізико-механічні властивості композитів системи LaV₆-MeV₂-Cu(Al)» дата захисту – 26.06.2018 р.

Гущик Д.В. «Закономірності формування структури та механічних властивостей композиційних високоентропійних покриттів, отриманих методом ХГН з багатокомпонентних високоентропійних сплавів», підготована до захисту у 2021 р.

Докторські дисертації

Мініцький А.В. «Створення фізико-технологічних основ виготовлення високощільних порошкових матеріалів», дата захисту: лютий 2021 р.

Опубліковано 1 розділ у закордонній монографії (видавництво Springer)

Yurkova A., Chernyavsky V., Matveev A., Sysoyev M. AlCoNiFeCrTiV_x High-Entropy Coatings Prepared by Electron-Beam Cladding // Book: Microstructure and Properties of Micro- and Nanoscale Materials, Films, and Coatings. Springer Proceedings in Physics, 2020, vol. 240. Springer, Singapore, pp 177-186.

Навчальні посібники:

1. Інформатика, обчислювальна техніка, програмування та числові методи: Комп'ютерний практикум Частина I [Електронний ресурс]: навч. посіб. для студ. спеціальності 132 «Матеріалознавство» / КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: О. В. Степанов, Є. Г. Биба, Т. О. Соловійова. – Електронні текстові дані (1 файл: 3,84 Мбайт). – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 135 с.

2. Технологія виробництва та обробка матеріалів : лабораторний практикум (частина 2) [Текст]: навч. посіб. для студ. спеціальності 132 «Матеріалознавство», освітні програми «Нанотехнології та комп'ютерний дизайн матеріалів», «Металофізичні процеси та їх комп'ютерне моделювання», «Металознавство та комп'ютерне моделювання процесів термічної обробки» / КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: І. М. Гурія, І. В. Лук'яненко. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 95 с.

Статті у виданнях, що входять до бази Scopus та WoS (основні)

1. Minitsky A.V., Loboda P.I. Pressing of Long-Length Pellets From Titanium Hydride Powder // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2018, 57(3), 138-143, DOI: 10.1007/s11106-018-9961-5. (Scopus, WoS)

2. Minitsky, A.V. & Loboda, P.I. The Infiltration of Lubricants into a Porous Briquette, When Compacting // *Powder Metall Met Ceram* (2017) 55: 640. Scopus, WoS

3. O.I. Yurkova, V.V. Cherniavsky, V. Bolbut, M. Krüger, I. Bogomol. Structure formation and mechanical properties of the high-entropy AlCuNiFeCr alloy prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 786, 2019, P. 139-148. (Scopus)

4. Minitsky, A.V. & Loboda, P.I. Alternative Method for Determining Compressibility of Powder Systems // *Powder Metall Met Ceram* (2017) 56: 424-429. (Scopus)

5. Minitsky A., Sosnovsky L., Loboda P., Kvitkovsky D. Encapsulation of Powder Mixtures with Frozen Fluids by Pressing // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Volume 58, Nos.3-4, July 2019, Pages 243–247. (Scopus, WoS)

6. Minitsky A., Byba Ye., Minitska N., Radchuk S. (студ.) A study of the structure and properties of materials based on an iron – copper composite powder // *Eastern-european Journal of enterprise technologies* 2019. – № 2/12 (98). – с. 44–55. (Scopus)

7. Du, W., Yao, Z., Zhang, S., Tao, X., Moliar, O., Petro Loboda, Ievgen Byba, Tetiana Soloviova. The influence of in-situ composite coating prepared by electron beam cladding on improving durable oxidation resistance // *Journal of Alloys and Compounds* April 2020, Volume 820, P. 15, Article number 153303. (Scopus)

8. Loboda, P.I., Minitsky, A.V., Byba, Y.G., Sysoev, M.O., Radchuk, S.V. (студ.) Effect of the Porous Skeletal Iron Structure on the Infiltration of Aluminum Melts // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, March, 2020, Vol. 58, Nos. 11-12, 651-656. (Scopus, WoS)

9. Loboda, P. Structure and Properties of Reinforced Ceramic Materials Produced by Directional Solidification // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2018. Volume 57, Issue 1-2., P. 13-26. (Scopus, WoS)

10. D.V.Hushchuk, A.I.Yurkova, V.V.Cherniavsky, I.I. Bilyk, S.O. Nakonechnyy (студ.). Nanostructured AlNiCoFeCrTi high-entropy coating performed by cold spray // *Applied Nanoscience*, 25 March 2020, Springer. (Scopus)

11. Yurkova A., Chernyavsky V., Matveev A., Sysoyev M. Coatings Prepared by Electron-Beam Cladding // *Microstructure and Properties of Micro- and Nanoscale Materials, Films, and Coatings*. Springer, 2020, vol 240, pp 177-186. (Scopus)

Статті у фахових виданнях України (14):

1. Мینیцький А.В., Лобода П.І. Прессование длиномерных заготовок из порошка гидрида титана // *Порошковая металлургия*, 2018. – № 3/4. – С. 3–11. (Категорія А)

2. Мینیцький А.В., Сосновский Л.А., Лобода П.І., Квитковський Д.Д. Капсулирование порошковых смесей с замороженным флюидом при помощи прессования // *Порошковая металлургия*, 2019.– № 3/4.–с. 151–157. (Категорія А)

3. Чернявський В.В., Юркова О.І., Кушнір В.В., Степанов О.В.. Високоентропійні AlCoFeCrVNі та AlCoFeCrVTі сплави, отримані механічним легуванням і наступним спіканням // *Металознавство та обробка металів*. – 2018. – № 4. – С. 35-42.

5. Мініцький А.В., Лобода П. И. Инфильтрация смазки при прессовании в объем пористого брикета // *Порошковая металлургия*, 2016. – № 11/12. – С. 11-15 (категорія «А»).

6. Лобода П. И. Формування структури та властивостей армованих керамічних матеріалів, отриманих методом спрямованої кристалізації // *Порошкова металлургия*, 2018, № 01/02, С.17-34. (категорія «А»).

7. Мініцький А.В., Лобода П.И. Альтернативна методика визначення ущільнюваності порошкових систем // *Порошковая металлургия* - 2017, № 07/08, С.79-87. (фах., категорії «А»)

8. Чернявський В.В., Гущик Д.В., Юркова О.І., Фазово-структурний стан високоентропійного AlCoNiFeCrTi сплаву в процесі механічного легування та гомогенізації // *Металознавство та обробка металів*. – 2019.- № 1. – С. 3-8.

9. Юркова О.І., Матвеев О.М., Чернявський В.В., Сисоєв М.О. Високоентропійні AlCoNiFeCrTiV_x покриття, отримані електронно-променевим наплавленням // *Металознавство та обробка металів*. - 2019. - № 2. - С. 52-61

10. Юркова О.І., Кушнір В.В., Чернявський В.В., Л.О. Бірюкович. Механічні властивості високоентропійних AlCoFeCrVNі та AlCoFeCrVTі сплавів після спікання під тиском // *Металознавство та обробка металів*. – 2019.– № 4. – С. 4-12.

11. Смірнова Я.О., Солодкий Є.В., Гурія І.М., Лобода П.И. Кінетика формування перехідного шару при взаємодії Ti-TiB з рідким алюмінієм // *Наукові вісті КПП*. –2019. – № 2. – С. 71-77. DOI: 10.20535/kpi-sn.2019.2.167784.

12. Гурія І.М., Смірнова Я.О., Лобода П.И., Солодкий Є.В. Виготовлення шаруватого метал-інтерметалідного армованого композиційного матеріалу // *Металознавство та обробка металів*. – 2019. – № 4. – С. 47-52.

13. Юркова О.І., Чернявський В.В., Матвеев О.М. (асп.), Гандзюк С.Ю. (студ.) Багатокомпонентні AlSiNiCoFeCr і AlSiNiCoFeCrTi високоентропійні покриття на сталі // "Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2017. – № 2. – С. 81-88.

14. Юркова О.І., Чернявський В.В., Сисоєв М.О., М.О. Курасова (студ.). Структура та механічні властивості покриттів з AlCuNiFeCr та AlCuNiFeCrTi високоентропійних сплавів, отриманих електронно-променевим методом // *Металознавство та обробка металів*. – 2017.- № 1. – С. 3-9

Англомовні тези доповідей у матеріалах міжнародних конференцій, що індексуються науково-метричними базами даних WoS або Scopus (8)

1. Yurkova A., Chernyavsky V., Hushchik D. Synthesis and Key Characteristics of Nanocrystalline AlCuNiFeCr High-entropy Alloy by Mechanical Alloying and Sintering // *Proceedings of the, 2018 IEEE 8th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” NAP-2018, Part I*. – P. 01SPN09-1–01SPN09-5. (Scopus, WoS).

2. A. Yurkova, A. Byakova, A. Vlasov, A. Kravchenko, A. Scheretskiy. Nanoquasicrystalline Al-Fe-Cr-alloy Performed by Quasihydrostatic Compression // *Proceedings of the, 2018 IEEE 8th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” NAP-2018, Part I*. – P. 01SPN07-1– 01SPN07-4. (Scopus, WoS).

3. M.Hänsel, V.Shemet, T.Markus. New Insights into Thermal Chromia Growth on Fe18Cr(10Ni) Model Alloys at 900°C: Scaling Kinetics and Microstructures, 233rd ECS MEETING May 13-17, 2018, Seattle, USA, Pages 1119. (Scopus)

4. Yurkova A., Chernyavsky V., Hushchik D., Bilyk I., Nakonechnyi S. Nanocrystalline AlNiCoFeCrTi high-entropy alloy resulted from mechanical alloying and annealing // *Proceedings of the, 2019 IEEE 9th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” NAP-2019, Part I*. – P. 01TFC15-1– 01TFC15-4.(Scopus, WoS).

5. A. Yurkova, Chernyavsky V., Matveev A., Sysoyev M. AlCoNiFeCrTiV_x High-Entropy Coatings Prepared by Electron-Beam Cladding // *Proceedings of the, 2019 IEEE 9th International*

Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” NAP-2019, Part I. – P. . 01TFC17-1–01TFC17-4. (Scopus, WoS).

6. Hushchuk D.V., Yurkova A.I., Chernyavsky V.V., Bilyk I.I., Nakonechnyy S.O. Nanostructured AlNiCoFeCrTi high-entropy coating performed by Cold Spray // Abstract book of International research and practical conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2019). August 27-30, 2019, Lviv, Ukraine. – P. 84. (Scopus)

7. Yurkova A.I., Hushchuk D.V., Chernyavsky V.V., Nakonechnyy S.O. Mechanical properties of nanostructured AlNiCoFeCrTi high-entropy coating performed by cold spray // Abstract book of International research and practical conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2020). August 27-30, 2020, Lviv, Ukraine. (Scopus)

8. Yurkova A.I., Chernyavsky V.V., Kushnir V.V. Nanostructured AlCoFeCrVNi and AlCoFeCrVTi high-entropy alloys resulted from mechanical alloying and sintering // Abstract book of International research and practical conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2020). August 27-30, 2020, Lviv, Ukraine. (Scopus).

13. Ключові слова до розробки

Аддитивні технології, 3D-друк, холодне газодинамічне напилення (ХГН), композиційні матеріали, просочування, механічні властивості.