

Министерство образования Республики Беларусь

**Учреждение образования
«Гомельский государственный технический
университет имени П. О. Сухого»**

Кафедра «Материаловедение в машиностроении»

Е. П. Поздняков

МАТЕРИАЛЫ АДДИТИВНОГО СИНТЕЗА

ПОСОБИЕ

**по одноименной дисциплине для студентов
специальности 1-36 07 02 «Производство изделий
на основе трехмерных технологий»
дневной формы обучения**

Гомель 2021

УДК 669(075.8)
ББК 39.7я73
П47

*Рекомендовано научно-методическим советом
механико-технологического факультета ГГТУ им. П. О. Сухого
(протокол № 5 от 06.05.2020 г.)*

Рецензент: доц. каф. «Технология машиностроения» ГГТУ им. П. О. Сухого
канд. техн. наук, доц. *Г. В. Петришин*

Поздняков, Е. П.
П47 Материалы аддитивного синтеза : пособие по одной дисциплине для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство изделий на основе трехмерных технологий» дневной формы обучения / Е. П. Поздняков. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2021. – 283 с. – Систем. требования: PC не ниже Intel Celeron 300 МГц; 32 Mb RAM; свободное место на HDD 16 Mb; Windows 98 и выше; Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа: <https://elib.gstu.by>. – Загл. с титул. экрана.

Предназначено для теоретической подготовки студентов дневной формы обучения в области использования материалов аддитивного синтеза. Рассмотрены применяемые металлические и неметаллические материалы для 3D-печати различных изделий, их составляющие, структура и способы получения.

Для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство изделий на основе трехмерных технологий» дневной формы обучения.

**УДК 669(075.8)
ББК 39.7я73**

© Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого», 2021

Оглавление

Введение	5
Раздел 1. Способы получения порошков для аддитивных технологий	6
1.1. Технология и оборудование для получения порошковых металлических сплавов методами атомизации	6
1.1.1. Особенности металлических порошков для 3D-печати	6
1.1.2. Виды металлических порошков, применяемых в аддитивном производстве	9
1.1.3. Методы получения металлических порошков	12
1.1.3.1. Газовая атомизация	13
1.1.3.2. Вакуумная атомизация	19
1.1.3.3. Центробежная атомизация	19
1.2. Технология распыления металла Spray forming	21
Раздел 2. Дисперсно-упрочненные, слоистые и волокнистые композиционные материалы	31
2.1. Общие сведения о композиционных материалах	31
2.2. Технологии изготовления дисперсно-упрочненных компози-	34
тов	
2.3. Технологии изготовления волокнистых композиционных	42
материалов	
Раздел 3. Металлические материалы для формирования изделий с помощью аддитивных технологий	54
3.1. Титан и его сплавы	54
3.1.1. Общие сведения о титане	54
3.1.2. Марки титана и сплавов на его основе	63
3.1.2.1. Легирующие элементы и примеси в титановых сплавах	64
3.1.2.2. Промышленные титановые сплавы	73
3.2. Алюминий и его сплавы для изготовления изделий методами аддитивных технологий	91
3.2.1. Влияние примесей и легирующих элементов на структуру и свойства алюминиевых сплавов	91
3.2.2. Особенности структуры и свойств полуфабрикатов	102
3.2.3. Промышленные литейные алюминиевые сплавы	116
3.2.4. Алюминиевые сплавы для 3D-печати	121
3.3. Металлические сплавы со специальными свойствами	125
3.3.1. Коррозионностойкие сплавы	126
3.3.2. Теплостойкие сплавы	135

3.3.3. Жаростойкие металлические сплавы	139
3.3.4. Жаропрочные материалы	143
3.3.5. Хладостойкие материалы	151
3.3.6. Металлические сплавы со специальными свойствами для технологий аддитивного синтеза	158
3.4. Кобальт-хромовые сплавы	164
3.5. Никелевые сплавы	174
Раздел 4. Неметаллические материалы для аддитивных технологий	185
4.1. Базовые неметаллические материалы для 3D-печати	187
4.2. Промышленные неметаллические материалы для аддитивных технологий	222
4.3. Фотополимеры для аддитивных технологий	248
4.4. Экзотические материалы для аддитивных технологий	261
4.5. Вспомогательные материалы для аддитивных технологий	274
Литература	282

ВВЕДЕНИЕ

Активное развитие новой техники требует создание материалов, превосходящих по своим механическим, технологическим и эксплуатационным факторам традиционные. В последнее десятилетие наиболее актуальными материалами являются материалы для технологий аддитивного синтеза. К их числу следует отнести самые распространенные неметаллические материалы, в первую очередь термопласт и фотополимеры. Эти материалы серьезно потеснили такие основные конструкционные материалы, как железобетон, металл, древесину. Возможности полимерных материалов чрезвычайно широки благодаря многообразию полимеров и наполнителей, неисчерпаемой вариативности составов композитов на их основе и методов их модификации. Не следует забывать и о металлических сплавах, применяемых в аддитивных технологиях. На сегодняшний день их количество не сопоставимо с материалами на основе полимеров. Однако технологии 3D-печати изделий из порошкообразных металлических сплавов имеют значительные преимущества перед традиционными методами, в первую очередь там, где изделие имеет очень сложную форму. Эти сплавы активно применяются в таких отраслях, как авиакосмическая индустрия, ракетостроение, машиностроение, электроника, медицина и пр.

С каждым годом число материалов и технологий получения изделий из них будет увеличиваться. Это обусловлено возможностью замены дорогостоящих материалов, а также получения изделий традиционными способами. Следовательно, необходимы дальнейшие систематические исследования теоретического и прикладного характера для усовершенствования материалов.

Предлагаемое пособие написано в соответствии с учебной программой курса «Материалы аддитивного синтеза» для специальностей, связанных с технологиями аддитивного производства изделий, с учетом нормативных документов, регламентирующих объем учебных изданий.

РАЗДЕЛ 1. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

1.1. Технология и оборудование для получения порошковых металлических сплавов методами атомизации

1.1.1. Особенности металлических порошков для 3D-печати

Одно из самых важных преимуществ технологии 3D-печати металлами – возможность создавать изделие из практически любого сплава. Помимо стандартных металлов существует широкая номенклатура специальных сплавов – уникальных высокотехнологичных материалов, которые производятся под определенные задачи заказчика.

Наиболее прогрессивная и популярная из технологий 3D-печати металлами – селективное лазерное плавление (SLM – Selective Laser Melting). Она заключается в последовательном послойном сплавлении металлических порошков при помощи мощного излучения иттербиевого лазера.

Основные преимущества 3D-печати металлами:

- высокие показатели плотности: в 1,5 раза выше, чем при литье;
- возможность создания миниатюрных и геометрически сложных объектов и других неповторимых форм в виде закрытых бионических структур (рис. 1.1);
- широкий выбор металлических сплавов, как стандартных, так и специальных;
- сокращение циклов производства и ускорение выхода готовой продукции.



Рис. 1.1. Примеры закрытой бионической структуры, созданные при помощи 3D-печати

Сферы применения:

- авиакосмическая индустрия;
- машиностроение;
- автомобилестроение;
- нефтегазовая отрасль;
- электроника;
- медицина;
- пищевая промышленность;
- исследования и экспериментальные работы в конструкторских бюро, научных и учебных центрах.

Особенности металлических порошков:

1. Металл для аддитивных установок выпускается в виде мелкодисперсных сферических гранул с величиной зерна от 4 до 80 микрон. Этот показатель определяет толщину объекта, который будет выращен в аддитивной установке. При создании порошка задается величина и состав зерна, так как необходимо соблюсти определенное процентное соотношение крупных и мелких зерен. Таким образом, определяется текучесть металла, проверяемая с помощью прибора Холла (воронки с калиброванным отверстием). Если у зерна будет слишком мелкая фракция, металл не будет течь через воронку и, соответственно, плохо подаваться на стол построения, а это напрямую влияет на равномерность получаемых слоев и качество выращиваемого изделия.

2. У каждой компании, производящей данный тип 3D-принтеров, свои требования к текучести в зависимости от принципа нанесения материала на платформу построения. В аддитивных установках SLM Solutions (технология SLM) (рис.1.2) металл на рабочий стол подается и сверху, из фидера (камеры с материалом), и переносится рекоутером. В этом случае текучесть очень важна для того, чтобы порошок поступал из фидера в рекоутер и слои наносились должным образом. Компания 3D Systems (технология DMP) (рис. 1.2) использует немного другой принцип действия: емкость с порошком слегка приподнимается, при помощи валика он переносится на стол построения, затем емкость опускается. Благодаря такой конструкции показатели текучести не критичны (см. схемы построения изделий на рис. 1.2).

3. Разным металлам требуется разная термообработка, и иногда для этого используются специально подогреваемые платформы. В процессе построения, при плавлении металла, вырабатывается

большое количество тепла, которое нужно отводить. Роль радиаторов, отводящих тепло, выполняют поддержки, применяемые при построении изделий. В некоторых случаях сама деталь без поддержек приваривается к рабочему столу, как к радиатору.

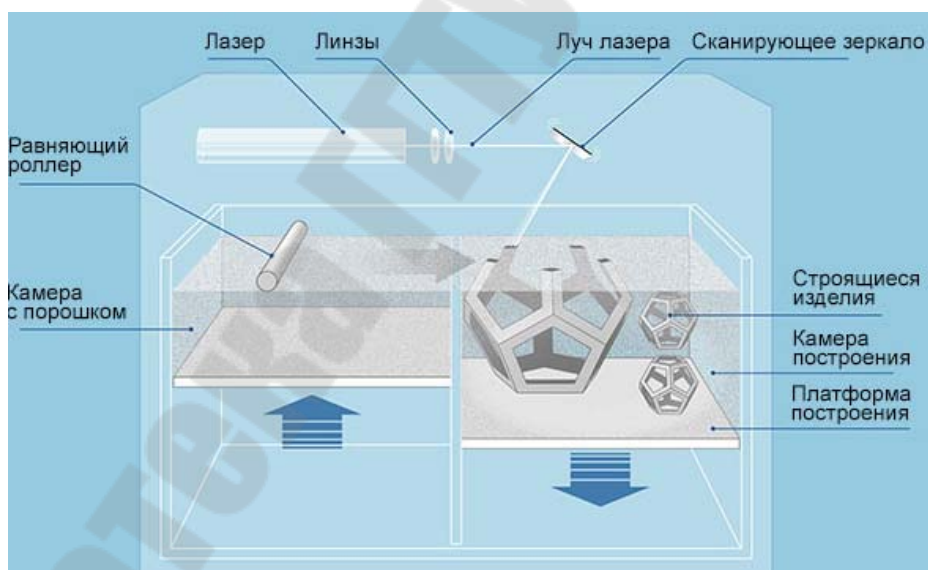
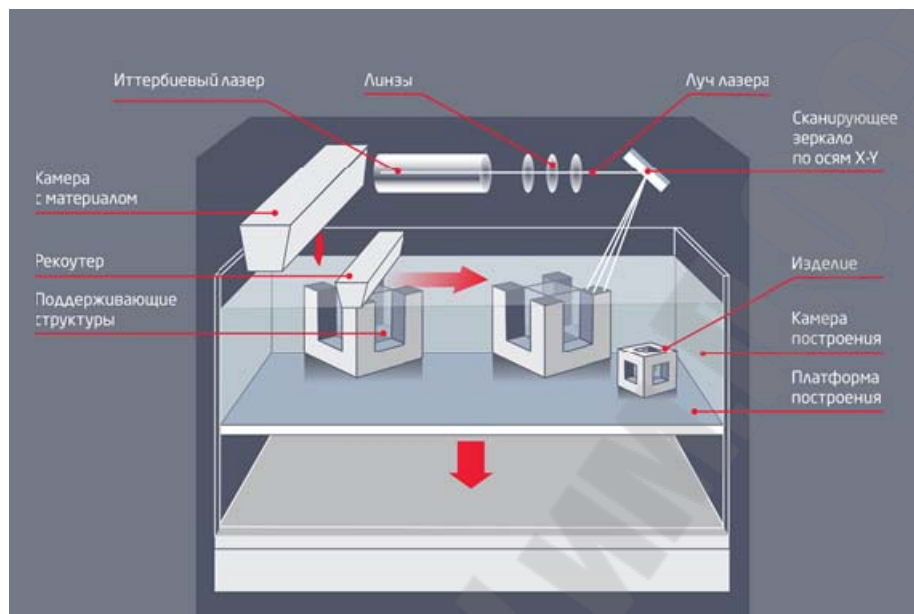


Рис. 1.2. Схемы установки SLM Solutions (вверху) и 3D Systems (внизу)

4. Структура металлических изделий, полученных аддитивным способом, зависит как от технологии построения, так и от настроек оборудования. Ведущие производители добились плотности металла порядка 99,9% от теоретической. Наряду с селективным лазерным

плавлением существуют и менее эффективные, уже устаревшие технологии, сходные с методом SLS, которые обеспечивают меньшую плотность.

5. Внутренняя структура металла – мелкозернистая. Если в дальнейшем мы собираемся уплотнить деталь, то есть воздействовать на нее физически, надо учитывать, что маленькое зерно сжать гораздо сложнее, чем большое. Но при этом мы очень близко подходим к прокатному металлу – т.е. к металлу, который уже уплотнили. Плотность изделий, напечатанных на 3D-принтере, на 10...15% ниже, чем при прокате, но примерно на 50% выше, чем у литейных металлов.

1.1.2. Виды металлических порошков, применяемых в аддитивном производстве

Современные аддитивные технологии предполагают использование около двадцати протестированных и готовых к эксплуатации материалов, в их числе – инструментальные, нержавеющие, жаропрочные сплавы, алюминиевые и титановые сплавы, медицинские кобальт-хром и титан.

Поскольку металлов очень много, и каждый из них обладает определенными свойствами, один металл можно заменить другим исходя из технологических задач. К примеру, если в технологической цепочке необходимо задействовать титановый сплав, то технолог сможет выбрать один из множества титановых сплавов с теми свойствами, которые нужны для производства конкретного изделия.

- Нержавеющие сплавы: 17-4PH (09X17H7Ю1), AISI 410 (12X13), AISI 304L (03X18H11), AISI 316L (03X17H14M3), AISI 904L (06XH28МДТ). В эту категорию входят сложнолегированные стали с содержанием хрома (не менее 12%). Оксид хрома образует на поверхности металла коррозионностойкую пленку, которая может разрушаться под воздействием механических повреждений или химических сред, но восстанавливается в результате реакции с кислородом. Нержавеющие сплавы применяются при производстве клапанов гидравлических прессов, арматуры крекинг-установок, пружин, сварной аппаратуры, работающей в агрессивных средах, и изделий, используемых при высоких температурах (550...800°C).

- Инструментальные сплавы: 1.2343 (4X5МФС), 1.2367 (4X5МЗФ), 1.2714 (5ХНВ). Основное предназначение инструментальных сплавов – изготовление различных видов инструментов (режу-

щих, измерительных, штамповых и др.), вкладок в пресс-формы при горячем деформировании конструкционных сталей и цветных сплавов на крупносерийном производстве, пресс-форм для литья под давлением сплавов алюминия, цинка и магния. Эти сплавы обладают повышенной твердостью, износостойкостью, вязкостью, теплопроводностью и прокаливаемостью.

- Никелевые сплавы: Inconel 625 (ХН75МБТЮ), Inconel 718 (ХН45МВТЮБР). Никель обладает способностью растворять в себе многие другие металлы, сохраняя при этом пластичность, поэтому существует множество никелевых сплавов. Например, в соединении с хромом они широко применяются в авиационных двигателях, из них изготавливают рабочие и сопловые лопатки, диски ротора турбин, детали камеры сгорания и т.п. Наиболее жаропрочными являются литейные сложнолегированные сплавы на никелевой основе, которые выдерживают температуры до $+1100^{\circ}\text{C}$ в течение сотен и тысяч часов при высоких статических и динамических нагрузках.

- Кобальт-хром: CoCr (Biosil F). CoCr представляет собой высококачественный кобальт-хромовый сплав для модельного литья, соответствующий современным техническим требованиям. Благодаря отличным механическим свойствам он хорошо подходит для изготовления корпусов сложной геометрии в электронике, пищевом производстве, авиа-, ракето- и машиностроении, а также кламмерных протезов.

- Медные сплавы: CuSn6 (БрОФ6,5-0,15). CuSn6 – сплав из меди и 6% олова, который обладает высокими теплопроводящими свойствами и коррозионной стойкостью и идеален для создания уникальных систем охлаждения.

- Алюминиевые сплавы: AlSi12 (АК12ММгН). Это наиболее дешевые из литейных сплавов. К их преимуществам относятся высокая коррозионная стойкость, жидкотекучесть, электро- и теплопроводность. В промышленности используются, как правило, для изготовления крупногабаритных тонкостенных отливок сложной формы.

- Титановые сплавы: Ti6Al4V (BT6), Ti6Al7Nb. Ti6Al4V – наиболее распространенный сплав титана с превосходными механическими свойствами. Считается самым прочным и жестким титановым сплавом, отличается особо высокой сложностью обработки. Имеет плотность 4500 кг/м^3 и прочность на разрыв более 900 МПа. Сплав Ti6Al4V предоставляет неоспоримые преимущества в плане снижения веса изделий в таких отраслях, как аэрокосмическая промышлен-

ность, автомобилестроение и судостроение. Эти металлы применяются, в частности, при изготовлении вкладок в пресс-формы, турбинных лопаток, камер сгорания, а также изделий, предназначенных для работы при высоких температурах (до +1100°C).

Помимо указанных сплавов находят применение и другие металлические порошковые сплавы. Их композиции и области применения приведены в табл. 1.

Таблица 1.1

Области применения порошковых материалов

Компоненты порошка	Применение
Al-Ni-Co, Fe-Nd-B	Производство магнитов, магниты
Al-Si-Mg	Сплавы с термостабильной структурой
Al-Sn-Cu	Подшипники скольжения
Al-переходные лантаноиды	Сплавы с повышенной термопрочностью
Bi-Te, теллурид висмута	Устройства, использующие эффект Пельтье
Cr-Al	Защитные покрытия
Co-Cr	Сплавы для зубопротезирования
Cu-Ba, Cu-Y	Суперпроводники
Cu-Cr-Zr	Электропроводники без бериллия
Cu-In-GaSelenide	Фотогальванические материалы
Cu-Mn-Ni, Cu-Ti-Sn	Режущий инструмент
Au-Pt-Pd-Ag-In, Ni-Ti-Si-B, Ag-Cd-Zn-Cu	Сплавы для пайки
Au-Ag-Cu	Тонкопленочные покрытия
Fe-14%Cr-0,4%C	Специальный инструмент и оснастка
Fe-Mn	Износостойкие опоры прокатных станов

Компоненты порошка	Применение
Fe-6%Si	Сердечники трансформаторов
Fe-Si-Al	Магнитные компоненты
Сплавы Mg	Металлические матрицы
Ni-алюмиды	Структурные компоненты и покрытия
Ni-Ce	Катализаторы
Ni-Cr-Fe-Si-B	Порошки для плазменного напыления
Ni-Cr-Mo-B	Антикоррозионные покрытия
Ni-лантаноиды	Топливные элементы
Нержавеющая сталь 304/316	MIM-технология
Сталь Т42	Инструментальная оснастка
Tb-Fe	Оптико-электронные устройства

1.1.3. Методы получения металлических порошков

Существуют разнообразные методы получения металлопорошков, условно их разделяют на физико-химические и механические.

К физико-химическим относят методы, связанные с физикохимическими превращениями исходного сырья, при этом химический состав и структура конечного продукта – порошок – существенно отличается от исходного материала. Механические методы обеспечивают производство порошка из сырья без существенного изменения химического состава. К механическим методам относятся, например, многочисленные варианты размола в мельницах, а также диспергирование расплавов посредством струи газа или жидкости, этот процесс называют также атомизацией.

Частицы порошков, получаемые механическими методами размола, имеют осколочную, неправильную форму. В изготовленном порошке содержится относительно большое количество примесей – продуктов износа размольных тел и футеровки мельницы. Поэтому эти методы не применяют для получения порошков, используемых в аддитивных технологиях.

Диспергирование расплава – наиболее производительный, экономичный и эффективный способ получения мелких и средних порошков металлов: 60...70 % объема всех промышленных порошков получают именно этим методом. Распыление (атомизация) широко применяется при производстве порошков многокомпонентных сплавов, в частности с аморфной структурой, которая позволяет достичь равномерного химического состава композиции, даже при содержании легирующих компонентов, выше их предела растворимости в основном компоненте сплава. Кроме того, порошки, полученные с использованием методов диспергирования расплавов, имеют форму частиц, близкую к сферической.

Более 90% всех порошков, применяемых в аддитивных технологиях, получают методами диспергирования расплава. Основными технологиями получения порошков для АМ-машин являются следующие атомизации: газовая, вакуумная, центробежная.

1.1.3.1. Газовая атомизация

Согласно данной технологии металл расплавляют в плавильной камере (обычно в вакууме или инертной среде) и затем сливают в управляемом режиме через специальное устройство – распылитель, где производится разрушение потока жидкого металла струей инертного газа под давлением. Для получения мелких порошков ($d=10\text{...}40$ мкм), наиболее часто применяемых в аддитивных технологиях, используют так называемые VIM-атомайзеры (Vacuum Induction Melting), в которых плавильную камеру для минимизации контакта расплава с кислородом и азотом вакуумируют.

Технологию получения порошков с использованием машин для вакуумного плавления называют **VIGA** – Vacuum Induction Melt Inert Gas Atomization, т.е. «технология газового распыления металла, расплавленного в вакуумной камере, методом индукционного нагрева» (рис. 1.3). Применяют как поворотные тигли, так и тигли с донным сливом. Для плавки можно использовать керамические или графитовые тигли. В зависимости от материала тигля температура плавления может достигать 1900°C . Расплавленный металл сливают в специальный приемник, к которому подводят инертный газ под давлением (обычно аргон, иногда азот).

Процесс распыления металла имеет три фазы – начальную, рабочую и заключительную. В начальной фазе система выходит на ра-

бочий режим: открывается клапан для слива металла (необходимо некоторое время для стабилизации потока), включается подача распылительного газа, причем в точно определенном соотношении между количеством металла и объемом распылительного газа. Эта фаза длится несколько секунд. Далее начинается рабочая фаза, в которой процесс слива металла стабилизируется и достигается требуемое соотношение расхода металла и аргона в распылителе.

В конце рабочего процесса (заключительная фаза) скорость выхода металла из тигля снижается, параметры потока изменяются, и нарушается баланс между соотношением массы металла и газа. Процесс также длится несколько секунд. В первой и заключительной фазах порошок получается некондиционным. Поэтому для повышения производительности и эффективности системы необходимо увеличивать долю рабочей фазы в общем балансе времени цикла атомизации.

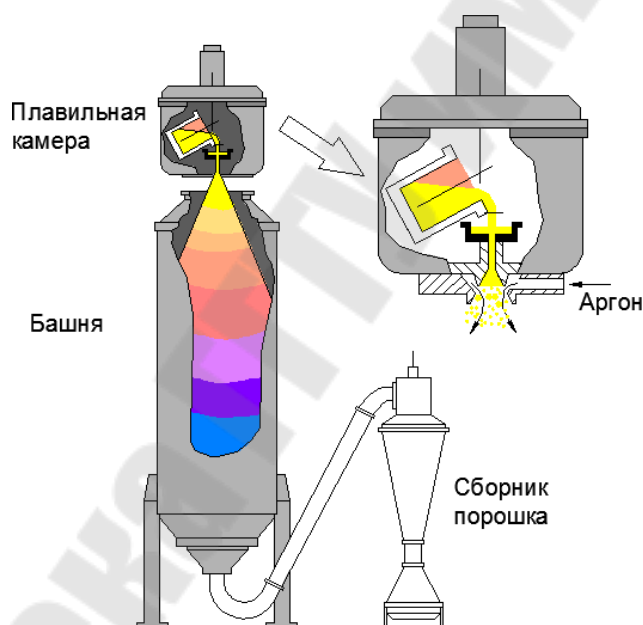


Рис. 1.3. Схема атомайзера VIGA

Узел атомизации – там, где происходит собственно процесс распыливания металла, это весьма сложное устройство, которое по конструктивным и технологическим соображениям не может быть выполненным с размерами, меньше определенных. Для качественного распыления должно быть выдержано определенное соотношение между расходом металла и расходом газа. Минимальный расход металла составляет примерно 8 кг/мин или около 1,0 л/мин (по стали). Поэтому, если атомайзер имеет тигель объемом 1,0...3,0 л, использовать его

для коммерческого получения порошков нецелесообразно. Весь процесс будет слишком кратковременным для стабилизации распыливания в рабочей фазе, и выход кондиционного порошка будет невелик. Это приемлемо для исследовательских целей, но нецелесообразно для коммерческого использования.

Для производства порошков технически рациональной нижней границей объема тигля считается 5,0 л (около 40 кг по стали). В этом случае время распыления составит примерно 5 мин и длительность рабочей фазы – около 4,5 мин. Фракционный состав порошка может быть расширен вследствие увеличения расхода металла через сливной канал (рис. 1.4).

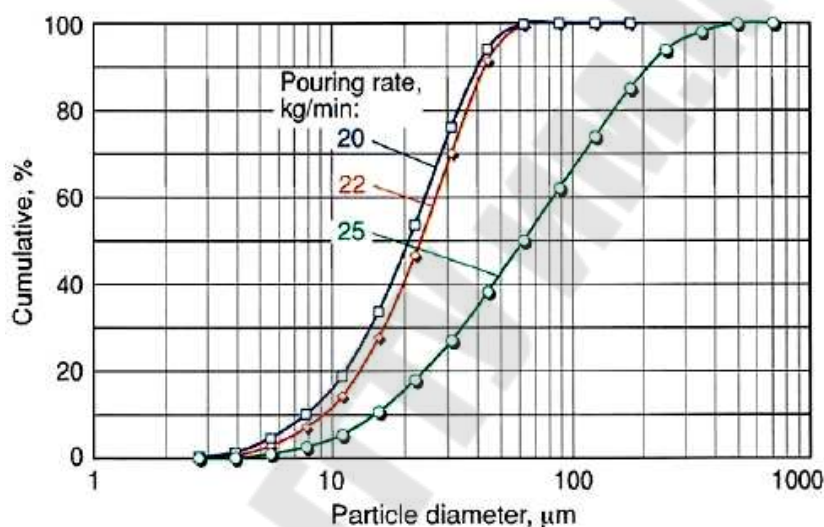


Рис. 1.4. Фракционный состав порошка в зависимости от расхода металла через сливной канал (20, 22 и 25 кг/мин)

Атомайзеры типа VIGA применяется, в частности, для получения следующих порошков:

- никелевые жаропрочные сплавы (например, Inconel 718, Rene 88 и т.д.) для деталей авиационных и стационарных турбин;
- сплавы на основе кобальта для использования в медицине, стоматологии и производстве мишеней ионного распыления;
- порошки для плазменного напыления (например, NiCrAlY, CoCrAlY, и т. д.) защитных покрытий на детали из жаропрочных сплавов;
- порошки для гранульной металлургии (например, 17-4 PH, 316L) для автомобильных деталей массового производства;

- композиции для спекания в порошковом слое (например, кобальтовые сплавы и драгоценные металлы) для применения в АМ-машинах;
- высоколегированные стали (например, инструментальная и быстрорежущая сталь) с очень высоким содержанием карбидов;
- цветные металлы (например, медные или оловянные сплавы) для различного применения.

Технология EIGA (Electrode Induction Guide Inert Gas Atomization – индукционная плавка электрода с распылением газом) является одним из видов газовой атомизации. Данная технология разработана для получения порошков реактивных металлов – Ti, Zr, Hf, V, Pt, Ir, Nb, Mo и т.д., поскольку плавка этих металлов в керамических тиглях затруднена даже в условиях вакуума.

EIGA-атомайзеры применяют для получения металлических порошков методом распыления в струе аргона. В конструкции атомайзера может быть предусмотрена возможность слива металла в изложницы, т.е. он может быть использован в качестве плавильной установки.

Согласно технологии EIGA (рис. 1.5) предварительно выплавленные в форме электродов прутки (feed stock – сырье, исходный материал) подвергаются индукционной плавке. Плавление производится опусканием медленно вращающегося электрода в кольцевой индуктор (рис. 1.5, б). Капли металла попадают в систему форсунок и распыляются инертным газом.

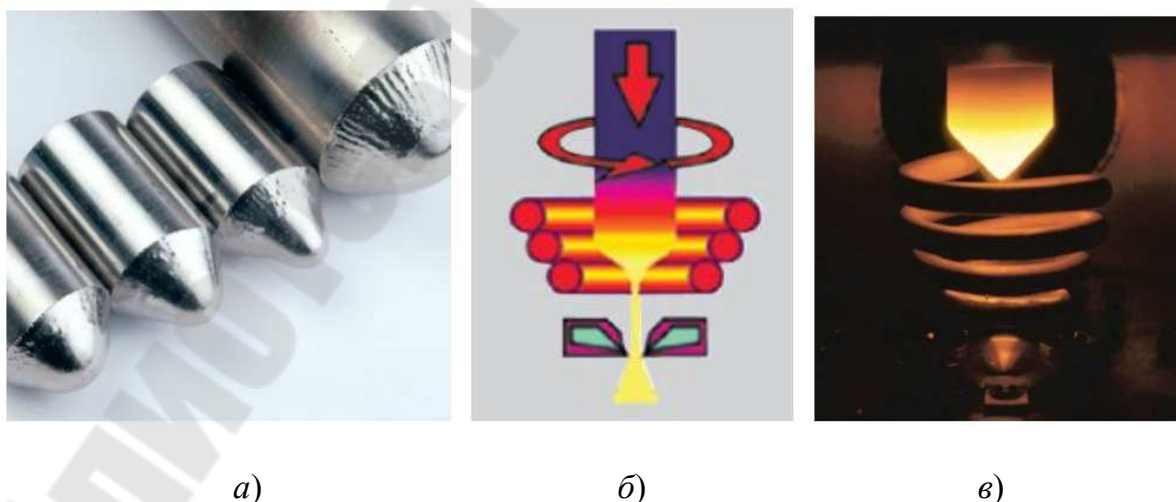
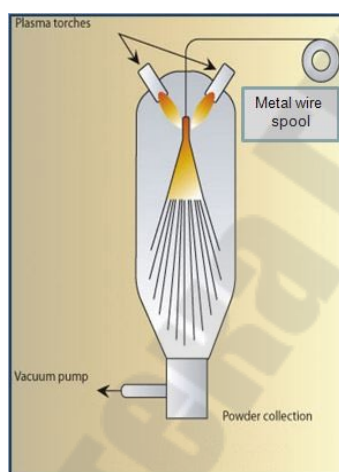


Рис. 1.5. Технология EIGA:
 а – исходный материал (feed stock) для получения порошка;
 б – схема процесса; в – процесс EIGA

Типичными материалами, получаемыми по технологии без использования керамики, являются тугоплавкие и активные материалы, например TiAl, FeGd, FeTb, Zr и Cr. Технология EIGA может также использоваться для многих других конструкционных материалов на основе Fe, Ni и Co. Машины EIGA имеют невысокую скорость распыливания – около 0,5 кг/с, однако позволяют распылять достаточно большой объем материала в течение одной плавки – от единиц до десятков килограммов.

Еще одна разновидность газовой атомизации – это **технология Plasma Atomization**, позволяющая получать высококачественный, особо чистый порошок сплавов на основе Mo, Ti, Ni, Ta и Co-Cr в широком и управляемом диапазоне фракционного состава. В технологии Plasma Atomization плавление металла производят с помощью плазмы. Например, атомайзер компании Raymor (Канада) содержит три плазматрона – генератора потока ионизированного газа, сфокусированных в точку подвода металла в виде прутка (рис. 1.6). Недостаток технологии – необходимость наличия специального производства фидстока – прутка диаметром 1...5 мм. Однако эта технология позволяет получать порошки высокого качества.



а)

б)

Рис. 1.6. Технология Plasma Atomization:

а – схема процесса плазменной атомизации; б – атомайзер Raymor

Определенный интерес представляет разновидность газовой атомизации с использованием энергии плазмы. Эта технология предназначена для изменения морфологии порошков, полученных не методами диспергирования расплава, или «исправления» геометрии некондиционных порошков. Суть процесса (рис. 1.7) состоит в том, что

исходный «неправильный» порошок дообработывают в струе плазмы, в результате этого частицы порошка приобретают правильную сферическую форму (рис. 1.8).

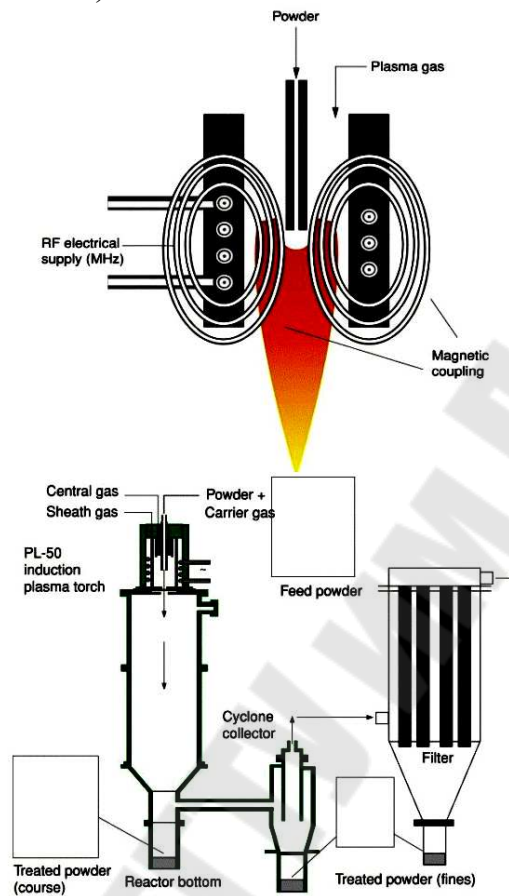
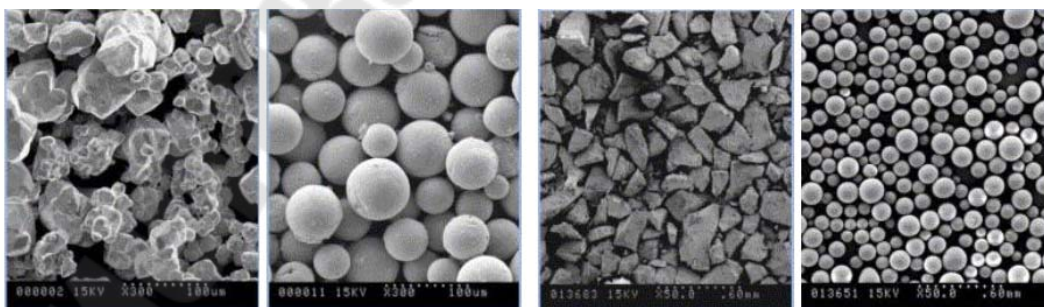


Рис. 1.7. Схема процесса плазменной обработки порошка: стрелки Powder и Plasma gas – направление подачи исходного порошка и газа, ионизируемого в плазматроне



а)

б)

в)

г)

Рис. 1.8. Сравнение морфологии исходного порошка и порошка, прошедшего плазменную обработку:
 а – вольфрам до обработки; б – вольфрам после обработки ($d_{50} = 50\text{мкм}$);
 в – SiO_2 до обработки; г – SiO_2 после обработки

1.1.3.2. Вакуумная атомизация

Процесс вакуумной атомизации в зарубежной литературе часто называют *Soluble gas atomization*, т.е. атомизация за счет растворенного в расплаве газа. Суть его в следующем. Атомайзер (рис. 1.9) состоит из двух камер – плавильной и распылительной. В плавильной камере создают избыточное давление газа (водород, гелий, азот), который растворяется в расплаве. Во время атомизации металл под действием давления в плавильной камере поступает вверх к сопловому аппарату, выходящему в распылительную камеру, где создают вакуум. Возникающий перепад давлений побуждает растворенный газ к выходу на поверхность капель расплава и «взрывает» капли изнутри, обеспечивая при этом сферическую форму и мелкодисперсную структуру порошка.

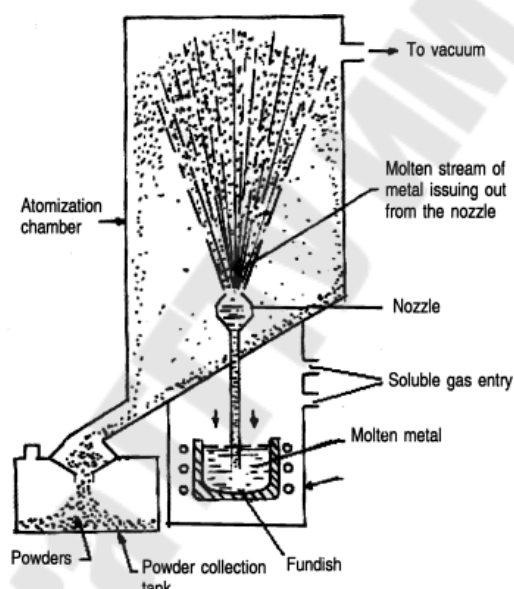


Рис. 1.9. Схема процесса Soluble gas atomization

1.1.3.3. Центробежная атомизация

Технологии центробежной атомизации весьма разнообразны. Наибольший интерес представляют технологии, которые позволяют получать порошки реактивных и тугоплавких металлов, являющихся наиболее ценными для аддитивных технологий. Технология REP – Rotating Electrode Process – предполагает распыливание расплава, создаваемого электрической дугой между прутком (обычно $\text{Ø}15\text{...}75$ мм) материала и вольфрамовым электродом (рис. 1.10). Главным достоинством такой технологии является полное исключение контакта рас-

плава с тиглем и разливочными устройствами, как в технологии VIM или при центробежном распылении на вращающемся диске. Вариант этой технологии – процесс PREP – Plasma Rotating Electrode Process, в соответствии с которым плавление фидстока производят высокоскоростным потоком ионизированного инертного газа.

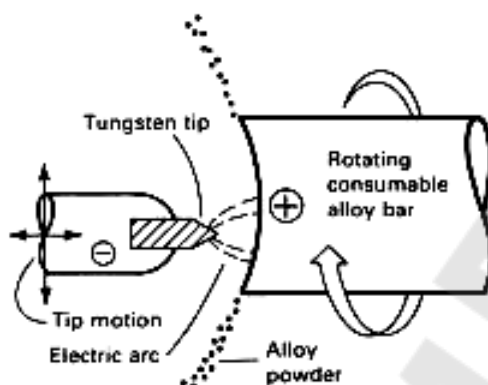


Рис. 1.10. Схема процесса REP

Технологии REP и PREP применяют для получения особо чистых мелкодисперсных порошков сферической формы. Сравнение структуры порошков Ti-6Al-4V приведено на рис. 1.11. Их анализ показал, что частицы порошка, полученного методом PREP, отличаются правильной сферической формой и отсутствием «сателлитов» – пылевидных частиц, налипающих на более крупные в результате соударения в процессе газовой атомизации.

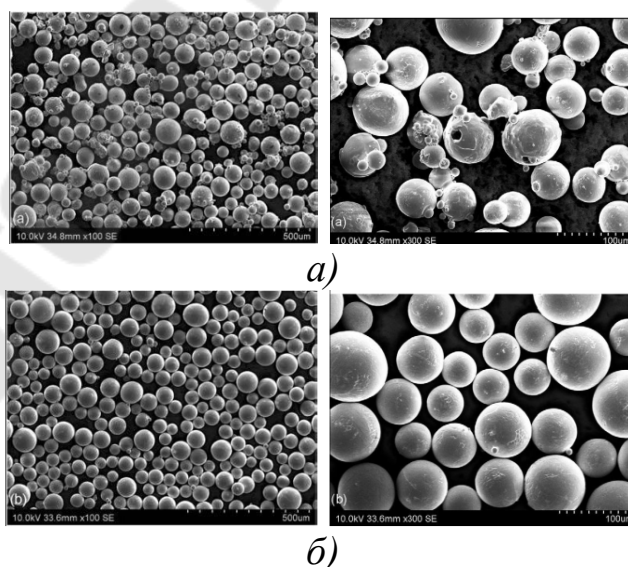


Рис. 1.11. Морфология порошков из титанового сплава Ti6Al4V, полученных разными методами: а – атомизация инертным газом; б – центробежная плазменная атомизация (PREP)

1.2. Технология распыления металла *Spray forming*

Существует ряд новых технологий, находящихся на стыке разных традиционных технологий. К ним относится и так называемая технология *Spray forming*, объединяющая процессы литья (плавка металла) и распыления металла (порошковая металлургия). В конечном итоге получается заготовка – заготовка, полученная послойным синтезом, что и «роднит» технологию *Spray forming* с АМ-технологиями.

Технология *Spray forming* (рис. 1.12) разработана в первую очередь для изготовления ответственных деталей аэрокосмического назначения из специальных сплавов с повышенными требованиями. Она также нашла коммерческое применение в серийном производстве, в частности, для изготовления гильз цилиндров из «Al-Si» сплавов для двигателей автомобилей Mercedes. Данная технология успешно применяется для получения заготовок из сплавов, склонных к ликвации при кристаллизации, в частности сплавов, содержащих медь и использующихся для производства суперпроводников (CuSn), высокопрочных инструментов (CuMnNi, CuAlFe) для нефтедобывающей и горнорудной промышленности.

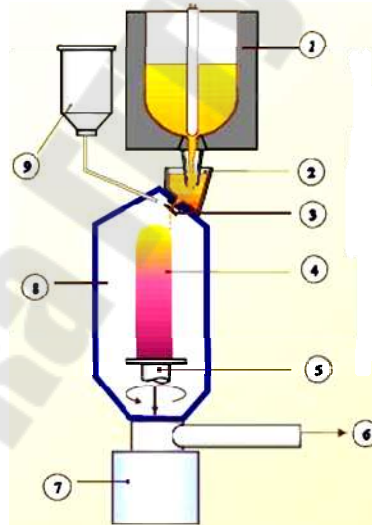


Рис. 1.12. Схема технологии *Spray forming*:

- 1 – тигель; 2 – сливное устройство; 3 – подвод газа;
- 4 – «выращиваемая» болванка; 5 – вращающаяся подложка;
- 6 – отвод газа; 7 – бункер для порошка; 8 – распылительная камера;
- 9 – (опция) бункер для подшихтовки дополнительного материала

Spray forming – технология получения заготовок из конструкционных и специальных сплавов распылением (атомизацией) металла – была предложена в 1970 г. профессором Singer (Swansea University, Великобритания). Суть технологии заключается в послойном напы-

лении металла на подложку и «выращивании» болванки (заготовки) для последующей механообработки. Металл расплавляют в плавильной камере, затем сливают и в специальном распылителе измельчают струю металла потоком инертного газа, частички металла размером 10...100 мкм осаждаются на подложку, формируя тело болванки (рис. 1.12, поз. 4).

В отличие от литой, полученной заливкой металла в изложницу, заготовка, изготовленная методом *Spray forming*, имеет высокую однородность микро- и макроструктуры материала (рис. 1.13).

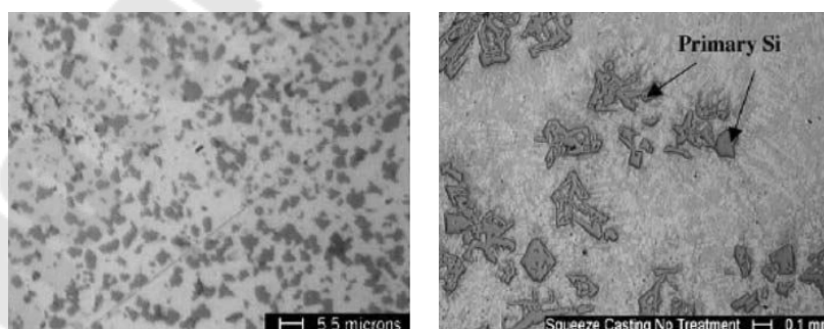
Равномерность распределения ингредиентов по массиву заготовки и равномерность микроструктуры (рис. 1.14) – главные преимущества указанной технологии. К недостаткам следует отнести относительно высокие потери материала (до 20%) при атомизации и осаждении металла на подложку и относительную сложность управления процессом, требующим высоких профессиональных навыков персонала.



a)

б)

Рис. 1.13. Микроструктура сплава Al-15% Si:
a – отливка; *b* – *Spray forming* (×400)



a)

б)

Рис. 1.14. Распределение Si в образце сплава Al-25% Si-0,89% Cu- 1% Ni-0,84%:
a – *spray forming*; *б* – отливка + ковка

Особенностью Spray forming является наличие микропор в структуре материала, появление которых связывают с «захватом» молекул газа при атомизации и осаждении частичек металла и с «неплотным» спеканием частиц при кристаллизации. Пористость металла устраняют горячим изостатическим прессованием (рис. 1.15) и последующей обработкой давлением – прокаткой или ковкой.



Рис. 1.15. Установка горячего изостатического прессования AVURE

Платформа с подложкой, на которой «выращивается» заготовка, может совершать возвратно-поступательное движение – тогда получается заготовка в виде ленты (рис. 1.16 а), или вращательное движение относительно оси потока распыляемого металла – для получения цилиндрической заготовки в виде болванки (рис. 1.16 б). Вращательное движение относительно оси, перпендикулярной оси потока, позволяет получать заготовки типа «кольцо» или «труба» (рис. 1.16 в, 1.17).

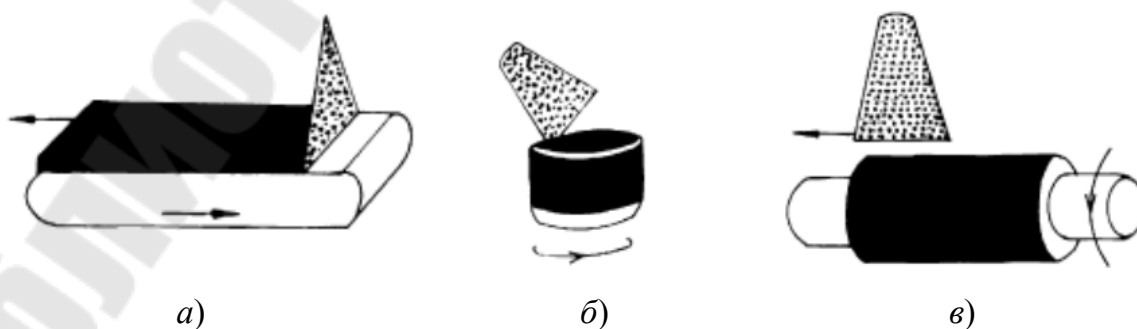


Рис. 1.16. Получение заготовок разных типов по технологии Spray forming

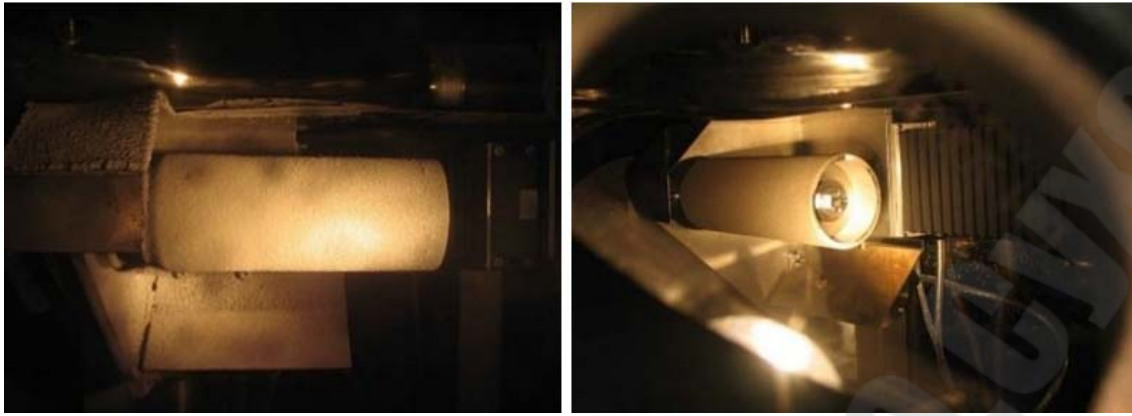


Рис. 1.17. Цилиндрическая заготовка, полученная по технологии методом Spray forming

Технология Spray forming открывает широкие возможности для создания так называемых градиентных материалов (с переменными по сечению физикохимическими свойствами), которые могут быть получены методом послойного нанесения различных материалов через два (или более) распылительных сопла.

В связи с развитием и повышением технического уровня прототипирующих машин может представлять интерес практическое применение технологии Spray forming для получения изделий методом напыления металла на керамическую модель (реплику) (рис. 1.18).

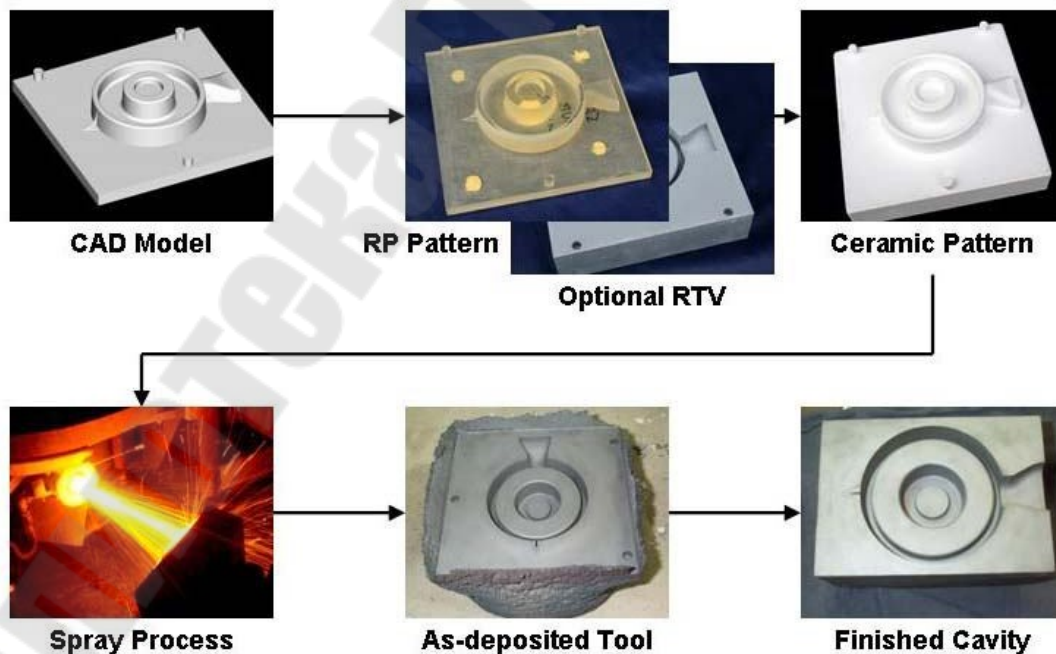


Рис. 1.18. Процесс получения изделий напылением металла на керамическую модель

Суть технологии в следующем. По CAD-модели на АМ-машине, например, SLA-установке, «выращивается» стереолитографическая мастер-модель, по которой изготавливается силиконовая или RIM-форма. В форму заливают жидкую керамику и получают керамическую модель-реплику (на рисунке – «Ceramic Pattern»). Керамическую модель устанавливают в Spray forming-машину и послойно напыляют на её поверхность расплавленный металл. Таким способом получают «слепок» с керамической реплики. После механической обработки (удаления облоя и обработки в размер по посадочным поверхностям) получают конечное изделие – металлическую форму. Эта технология представляет наибольший интерес для получения технологической оснастки, в частности пресс-форм.

Компания RSP Tooling (RSP – Rapid Solidification Process, США) стала разработчиком нового способа изготовления инструментальной оснастки с использованием технологии Spray forming. Машина RSP (рис. 1.19) представляет собой сочетание плавильной машины и атомайзера (устройства для распыливания металла). Металл (это могут быть различные сплавы) плавится в тигле в инертной атмосфере и под давлением направляется к распылительному соплу, где посредством струи азота происходит мелкодисперсное дробление жидкого металла и быстрое отверждение частиц (рис. 1.20). Около 70% частиц «долегают» до керамической модели уже в твердом состоянии, остальные 30 % – в полужидкой фазе. Оставшегося тепла достаточно, чтобы связать (сварить) между собой все частицы. Исследования показали, что металл имеет более однородную и мелкозернистую структуру с менее выраженной сегрегацией, чем при литье. Частицы металла налипают на керамическую модель, формируя тело «слепок». Платформа, на которой закреплена керамическая модель, имеет возможность перемещения в пространстве рабочей камеры машины, и оператор, поворачивая платформу, обеспечивает равномерное нанесение металла. После завершения процесса и остывания в течение 1,5...2 часов керамическая модель извлекается из металлического «слепок» и производятся стандартные технологические операции: механо- и термообработка.

Машина RSP может изготавливать детали с максимальными размерами – 180x180x100 мм. Продолжительность рабочего цикла составляет 3...4 час, в течение одного рабочего дня может быть изготовлено 2...4 изделия.

Преимущество RSP-технологии – возможность получения биметаллических композиций. Например, рабочая часть кокиля формируется из специальной стали, а тело – из обычной недорогой стали или цветного металла с повышенной интенсивностью теплоотдачи (рис. 1.21). Данная технология пока не находит коммерческого применения, но представляет, несомненно, интерес.

Сплавы системы Al-Zn-Cu-Mg относят к высокопрочным материалам. Дальнейшее улучшение их прочностных характеристик сдерживается макросегрегацией, возникающей в литой заготовке. Технология Spray forming способствует устранению этой проблемы. Сплав 7XXX, полученный новым способом, показал более высокую ударную вязкость и усталостную прочность, чем кованный алюминий.



Рис. 1.19. RSP-машина компании RSP Tooling

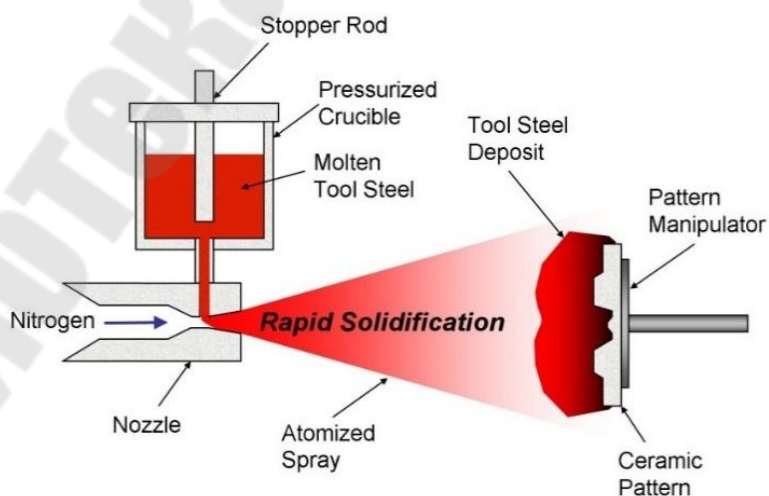


Рис. 1.20. Схема работы RSP-машины

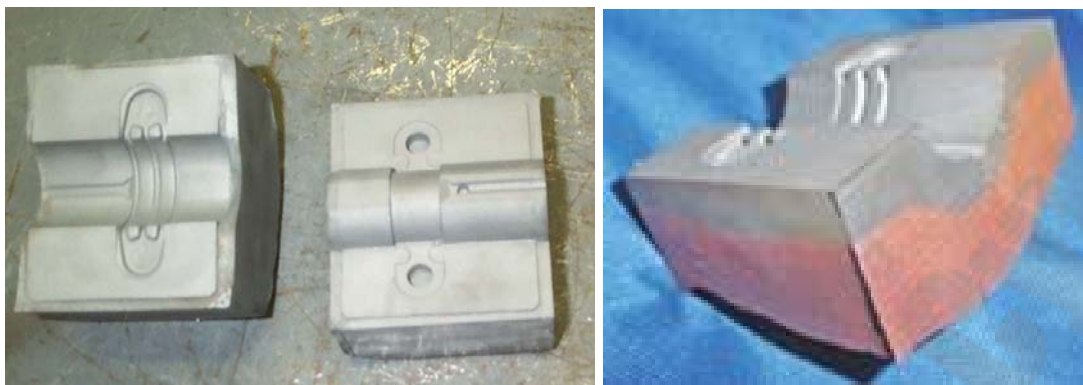


Рис. 1.21. Биметаллические композиции

Одним из ограничений в применении сплавов «Al-Li» является анизотропия у деталей, изготавливаемых из литых заготовок. Сплав, полученный по технологии Spray forming с увеличенным содержанием лития, имеет меньшую анизотропию: экспериментально показано отсутствие проблем с растрескиванием отливки и макросегрегацией, которые имеют место при получении заготовки литьем. Получен сплав с содержанием лития 4% по весу, имеющий плотность $2,4 \text{ г/см}^3$ и с удельной жесткостью на 30% выше, чем у обычных алюминиевых сплавов. Также были получены сплавы «Al-Cu-Mg-X» с улучшенными, по сравнению с литейными сплавами, прочностными свойствами и характеристиками износа при повышенных температурах.

Достоинством технологии spray forming является возможность создания новых материалов с уникальными свойствами, а также разнообразных покрытий. Получены композиционные материалы (ММС, Metal Matrix Composite), в которых матричная основа усилена керамикой до 15% по объему и которые показывают повышенную жесткость и имеют повышенное сопротивление износу. Эти материалы изготовлены путем вдувания частиц керамики в распыленный поток металла в процессе осаждения металла по технологии Spray forming.

Получен уникальный материал «Al-Si» с содержанием кремния 70% по весу – такой сплав невозможно получить методами литья из-за катастрофического охрупчивания вследствие выпадения крупных зерен кремния при кристаллизации и засорения оксидами. Изменяя соотношение кремния и алюминия, можно получить сплавы с заданным коэффициентом термического расширения (постоянным в широком диапазоне температур). Эти сплавы имеют перспективы применения в микроволновых устройствах и пленочных радиаторах,

которые используются в телекоммуникационных системах, аэрокосмической и оборонной промышленности. Образцы деталей авиадвигателя, полученные с использованием технологии Spray forming, показаны на рис. 1.22.



Рис. 1.22. Детали авиадвигателя, полученные по технологии Spray forming

Европейскими лидерами в освоении технологии Spray forming являются компания Sandvik Osprey (Великобритания), которая также занимает передовые позиции по выпуску порошковых металлов и оборудования для их производства (рис. 1.23), и немецкая фирма ALD, специализирующаяся на выпуске литейного оборудования, вакуумных печей и технологического оборудования для термообработки и порошковой металлургии.



Рис. 1.23. Установка «Spray forming»: емкость до 80 кг по Al

В США ведущие позиции в этой области занимают General Electric, Teledyne Allvac, а также компания Sprayform Technologies International – совместное предприятие Pratt & Whitney и Howmet, разработавшее технологию получения пресс-форм (заготовок) турбинных дисков диаметром до 1400 мм.

Фундаментальные исследования и разработки по практическому применению возможностей технологии Spray forming активно ведут также: U.S. Navy Labs, Pennsylvania State University, University of California at Irvine (США), Applied Research Labs, Advanced Institute of Science and Technology (Ю. Корея), National Cheng Kung University (Тайвань), IPEN (Бразилия), Oxford University Centre for Advanced Materials and Composites (Великобритания), Inner Mongolia Metals Institute (Китай), Bremen University (Германия), Katholieke Universiteit Leuven (Бельгия). Компания Spray Steel производит в год до 4000 т заготовок из сталей различного назначения, из которых, в частности фирма BÖHLER-UDDEHOLM AG (Австрия), изготавливает металло-режущий инструмент.

Технология Spray forming имеет большие перспективы для создания новых конструкционных, наноструктурных материалов, в частности, для дальнейшего развития отечественной технологии интенсивной пластической деформации (ИПД).

Разновидность ИПД – равноканальное угловое прессование (РКУП) – позволяет получать массивные наноструктурные заготовки диаметром до 85 и длиной до 300 мм, пригодные для использования в машиностроении. В процессе РКУП (рис. 1.24) заготовка неоднократно продавливается в специальной оснастке через два пересекающихся под углом 90° канала с одинаковыми поперечными сечениями (в зависимости от деформируемого материала при комнатной или повышенной температурах). «Наноструктурность» материала получают за счет деформации сдвигом.

Наноструктурированные материалы, вследствие очень малого размера зерен, содержат в структуре большое количество границ зерен, которые имеют определяющее значение в формировании их необычных физических и механических свойств. При «традиционных» методах упрочнения – прокатке, волочении и ковке – повышение прочности материала, как правило, сопровождается уменьшением его пластичности. Наноструктурированные материалы за счет ИПД имеют высокую прочность и уникальную пластичность.

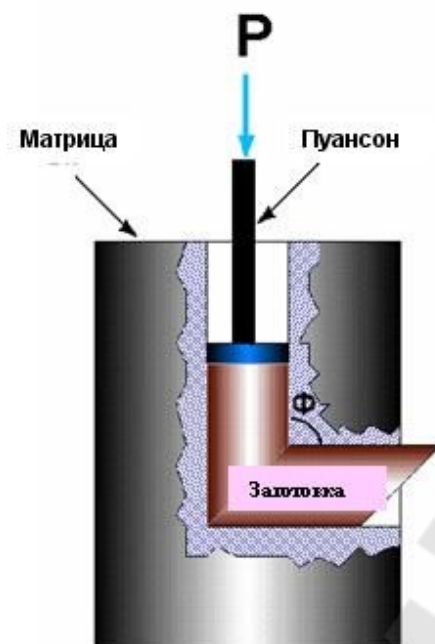


Рис. 1.24. Схема процесса РКУП

Для формирования наноструктур методом ИПД весьма важным является не только число проходов, но и однородность исходного массива, равномерность распределения веществ, составляющих сплав, по объему исходного материала. Технология Spray forming позволяет получить хорошо подготовленный для ИПД материал.

Одним из направлений использования наноматериалов является подшихтовка ультрадисперсных порошков в расплываемый расплав основного матричного металла. Такой метод позволяет создавать уникальные сплавы с равномерным включением в объемную структуру наночастиц различных материалов – металлов, включая редкоземельные, оксидов и пр.

РАЗДЕЛ 2. ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫЕ, СЛОИСТЫЕ И ВОЛОКНИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

2.1. Общие сведения о композиционных материалах

Композиционные материалы имеют большие перспективы применения во многих отраслях промышленности, прежде всего в авиакосмической. Существенный интерес проявляется к созданию металломатричных композитов с помощью аддитивных технологий.

Свойства композиционных материалов в основном зависят от физико-механических свойств компонентов и прочности связи между ними. Отличительной особенностью композиционных материалов является то, что в них проявляются достоинства компонентов, а не их недостатки. Вместе с тем композиционным материалам присущи свойства, которыми не обладают отдельно взятые компоненты, входящие в их состав. Для оптимизации свойств композиций выбирают компоненты с резко отличающимися, но дополняющими друг друга свойствами.

Композиционные материалы имеют ориентированную структуру и по своей природе являются гетерогенными. По структурным признакам композиционные материалы разделяют на волокнистые, слоистые и дисперсно-упрочненные композиционные материалы. Волокнистые композиции состоят из матрицы, содержащей упрочняющие одномерные элементы в форме волокон (проволоки) и нитевидных кристаллов. Слоистые композиты представляют собой набор чередующихся армирующих компонентов в виде листовых, пластинчатых и фольговых материалов, жестко связанных между собой по всей поверхности. Дисперсно-упрочненные композиционные материалы содержат равномерно распределенные в объеме матрицы дисперсные нано-мерные частицы, не взаимодействующие активно с матрицей и не растворяющиеся в ней.

Особенностью волокнистых композиционных материалов и подобных им слоистых композиционных материалов является возможность сочетания химически инертных по отношению одна к другой составляющих – матрицы и упрочнителей. Прочность волокнистых композиционных материалов определяется нагрузкой, которую выдерживают высокопрочные волокна, а матрица – лишь среда, передающая нагрузку на волокна посредством пластического деформирования. У волокнистых и слоистых композиционных материалов

несущим элементом выступает армирующее волокно, проволока или фольга (фаза-упрочнитель), которые по своей природе имеют высокую прочность, весьма высокий модуль упругости и, как правило, сравнительно низкую плотность (табл. 2.1 и 2.2). В волокнистых композициях матрица скрепляет волокна или другие упрочняющие элементы в единый монолит, защищая их от повреждений. Она является средой, передающей нагрузку на волокна, а в случае разрушения отдельных волокон перераспределяет напряжения. Кроме того, ее механические свойства определяют характер поведения материала при сдвиге, сжатии и усталостном разрушении.

Таблица 2.1

Механические свойства некоторых металлических волокон

Материал волокон	Плотность, г/см ³	Диаметр, мкм	Модуль упругости E , ГПа	Средняя прочность, ГПа
Бериллий	1,85	130	310	1,1
Сталь ВКС-9 (18Х15Н5АМЗ)	7,8	100...300	200	3,5...3,8
Вольфрам	19,3	50	410	3,3
Молибден + 5%V	–	250	334	1,8...2,0
Здесь и далее средняя прочность определена для волокон длиной 10 мм				

В дисперсно-упрочненных композиционных материалах основным элементом, несущим нагрузку, является матрица, в которой с помощью множества дисперсных практически не растворяющихся частиц и однородной дислокационной структуры создается эффективное торможение дислокаций. В этих композитах торможение движения дислокаций обеспечивается путем сложного легирования твердого раствора и создания оптимальных по размерам и распределению частиц вторых фаз. Структура дисперсно-упрочненных композиционных материалов термически стабильна вплоть до температуры начала плавления за счет введения химически инертных некогерентных частиц окислов, нитридов, карбидов или других фаз – упрочнителей оптимальных размеров, формы, распределения и объёмной доли. Дис-

персно-упрочненные композиты специально предназначены для работы в условиях длительного воздействия высоких температур.

Таблица 2.2

Свойства волокон и нитевидных кристаллов

Материал	$t_{пл},$ °C	$\rho,$ г/см ³	$\sigma_B,$ МПа	Удельная прочность, м ² /с ²	E, ГПа	Диаметр волокна, мкм
Волокна						
Углерод или графит	650	1,6...2	1687...3374	110...210	216...677	5,8...7,6
Бор на вольфрамовой проволоке	2300	2,63	2707...4060	110...160	373...402	102...142
Борсик на вольфрамовой проволоке	2300	2,77	2707...4060	100...160	373...412	104
Оксид алюминия	2040	3,14	2030	66	169	3
Бериллий	1284	1,85	686...981	38...54	295	125...1500
Вольфрам	3410	19,3	1657...3207	9...17	420	51...1270
Нитевидные монокристаллы						
Карбид кремния	–	3,22	13533...40600	440...1320	441...1010	0,51...11
Сапфир, Al ₂ O ₃	–	3,96	4021...23634	110...620	402...1010	0,51...11

Структура, взаимодействие компонентов и свойства композиционных материалов в значительной степени зависят от методов их изготовления.

Выбор технологического метода определяется в основном следующими факторами:

- видом исходных материалов матрицы и упрочнителя;
- возможностью введения упрочнителя в матрицу без повреждения его, создания прочной связи на границе раздела упрочнитель–матрица и максимальной реализации в материале свойств матрицы и упрочнителя, получения необходимого распределения упрочнителя в матрице, совмещения процессов получения материала и изготовления из него детали;
- экономичностью процесса.

2.2. Технологии изготовления дисперсно-упрочненных композитов

Для введения в матрицу частиц окислов или других упрочнителей используют методы порошковой металлургии, а также методы непосредственного введения наполнителей в жидкий металл или сплав перед разливкой. В последнем случае для очистки от жировых и других загрязнений, улучшения смачиваемости частиц жидким металлом и равномерного распределения их в матрице применяют ультразвуковую обработку жидкого расплава. Разработаны и другие способы введения дисперсных наполнителей в матричный расплав: механическое перемешивание, подача в струе газа; расплавление гранул из смеси порошков основного металла и наполнителя, введение в расплав капсул или таблеток со смесью наполнителя и легкоплавкого флюса; образование частиц мелкодисперсной фазы в металлическом расплаве в результате реакции в процессе плавки.

В основе эффективности метода порошковой металлургии лежит качество смешения порошков. Тонкие металлические порошки матрицы в смесителях или шаровых мельницах смешивают со сверхтонкими порошками упрочняющей фазы. Однородность смешения тем ниже, чем больше различие в насыпных весах порошков. Ограничения этих процессов обусловлены комкованием дисперсных частиц при смешении, обычно не удается достичь однородного распределения размеров частиц.

Дисперсно-упрочненные композиционные материалы на алюминиевой основе, нашедшие широкое промышленное применение, в основном получают методами порошковой металлургии. Так, например, САП получают путем холодного брикетирования, а затем горячего при температурах 500...600°C, тонкого окисления алюминиевого порошка и последующей деформации (прокатке или прессовании) брикетов. Спеченные алюминиевые сплавы (САС) изготавливают в основном по той же технологии, что и САП – из порошков, полученных распылением сплавов заданных составов.

Другой путь введения упрочняющих окислов – внутреннее окисление. Сущность метода заключается в том, что при изотермическом отжиге порошков из низколегированного твердого раствора в контролируемой окислительной атмосфере, окисляться будет преимущественно тот компонент, сродство которого к кислороду больше. Металлическими матрицами в этом способе могут служить такие

сравнительно легко восстанавливаемые металлы, как серебро, медь, никель и железо.

Основные трудности этого метода, позволяющего получать равномерное распределение упрочняющей фазы с хорошей дисперсностью, связаны с получением мелкозернистого порошка малолегированных, а поэтому пластичных твердых растворов.

Для получения дисперсно-упрочненных сплавов на основе никеля наилучшими оказались химико-металлургические методы, обеспечивающие смешение компонентов на уровне, близком к молекулярному. Сами процессы в технологическом отношении достаточно просты и позволяют использовать обычное химическое и металлургическое оборудование. Сплавы получают путем осаждения из водных растворов солей, при активном перемешивании которых образуется гидроокисная карбонатная пульпа. После фильтрации производится сушка, затем при 400...450°C разложение солей и удаление летучих составляющих, в результате последующего прокаливания при 800...900°C в камерной печи получают тонкую равномерную смесь окислов никеля и упрочнителя в виде окислов тория, гафния, иттрия и других.

Затем следует селективное восстановление окислов никеля (матрицы) до металла в водородной атмосфере и брикетирование заготовок. Заготовки проходят стадию спекания и экструзию при 1000...1050°C. Прочностные характеристики дисперсно-упрочненных сплавов на основе никеля формируются при последующей деформации экструдированных заготовок в сочетании с высокотемпературным отжигом.

Заключительная деформационно-термическая обработка позволяет получить в результате полигонизации очень стабильную субструктуру, причем стабильные субзеренные границы формируются преимущественно на частицах диаметром более 50 нм. Располагаясь в стыках субграниц, эти частицы стабилизируют субструктуру вплоть до предплавления температур.

Метод механического легирования, применимый к любым материалам матриц и упрочнителей, отличается иным подходом к измельчению и смешению порошков. Метод смешения порошков позволяет получить средний состав композиции в макроскопических объемах навески шихты, механическое легирование обеспечивает средний состав композиции в объеме каждой порошинки. Идея метода была заимствована из технологии лакокрасочного производства. Для измель-

чения и смешения порошков металлов и упрочнителей применили схему атритора, используемого для растирания красок.

При механическом легировании большое значение имеют тип и технические характеристики (в первую очередь энергонапряженность) того агрегата, в котором проводится обработка порошковой смеси. В последнее время наряду с атриторами для механического легирования используют более энергонапряженные мельницы планетарного типа. В планетарных мельницах в результате высокоэнергетического воздействия ускоряются (более чем в 10 раз) все структурные изменения, необходимые для получения качественного материала. Также можно использовать энергонапряженные мельницы планетарного типа для получения композитов крупных матричных частиц, включая отходы механической обработки, например, алюминия и его сплавов, что позволяет расширить сырьевую базу и несколько снизить стоимость композиционного материала данного класса.

Получение композиционных материалов по порошковой технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) основано на проведении экзотермических реакций химического взаимодействия между компонентами исходной порошковой смеси, приводящих к синтезу тугоплавких соединений. Синтез сопровождается высокими температурами (1800...3000°C) и наблюдается как послыное горение со скоростью распространения фронта реакции по смеси 0,1...15 см/с, или объемное одновременное сгорание всей смеси (соответственно послыный и объемный СВС). Для спекания порошковых металлических материалов порошковую прессованную заготовку нагревают в электропечи до температуры воспламенения. Этот этап обработки называют периодом нагрева. Затем наступает период горения, в процессе которого происходят экзотермические реакции взаимодействия металлических компонентов при значительном выделении тепла. Развивающиеся при этом температуры достаточны для консолидации порошковых материалов, поэтому электропечь отключают. При последующем периоде догорания происходят процессы кристаллизации материала. Короткий период процесса и возможность синтезировать компоненты в одну стадию позволяют существенно повысить производительность изготовления композиционных материалов по сравнению с промышленными технологиями.

К другим достоинствам технологии СВС относятся:

- обеспечение термодинамической устойчивости компози- тов за счет большого тепловыделения при СВС;
- обеспечение плотного контакта и хорошей связи (адгезии) между фазами, т.к. здесь новые фазы образуются непосредственно внутри композита, имеют свежие поверхности, не контактируют с ат- мосферой и не содержат газов;
- предотвращение химической деградации тонких керамиче- ских частиц, образуемых при СВС;
- предотвращение нежелательного роста зерен, т.к. СВС- процесс протекает быстро;
- обеспечение широкого диапазона состава композиционных материалов.

Традиционные промышленные способы получения композици- онных сплавов на алюминиевой матрице включают, как минимум, две стадии: синтез порошковых упрочняющих фаз и механическое введе- ние в расплав алюминия тонкодисперсных порошков упрочняющих фаз. Для повышения смачиваемости частиц расплавом алюминия син- тезированные порошки подвергают промежуточной операции хими- ческого или электрохимического плакирования никелем или медью, и ввод порошков осуществляют при повышенных ($1200...1300^{\circ}\text{C}$) тем- пературах жидкого Al. Эти традиционные способы весьма сложны в технологическом отношении и дорогостоящи с точки зрения энерги- тики.

Близок к СВС-процессу САМ-процесс – получение литых ком- позиционных материалов синтезом эндогенных армирующих мате- риалов в жидкой матрице. САМ-процесс обеспечивает непрерывный и плотный контакт фаз и достаточно прочную связь между ними в ли- том композиционном материале. Сущность технологии в том, что дисперсные частицы армирующей фазы не вводят в расплав извне, а синтезируют в нем за счет экзотермических химических реакций ме- жду предварительно введенными компонентами. САМ-процессом можно получить, например, в расплавах алюминия дисперсные час- тицы тугоплавких карбидов, оксидов, нитридов, интерметаллидов. Дисперсность полученных частиц регулируется в широких пределах ($0,1...20$ мкм) изменением технологических параметров процесса.

Исходные материалы для САМ-процесса вводят в расплав за- мешиванием порошков различной дисперсности (20 мкм в диаметре). Обычно, чем крупнее частицы, тем легче они замешиваются в рас-

плав. Полученная твердожидкая смесь называется премиксом и является полуфабрикатом для САМ-процесса. Премиксы получают при нагреве сплавов алюминия до 700...800°C, при которых указанные вещества не реагируют друг с другом.

Премиксы можно рафинировать, дегазировать, получать слитки и фасонные заготовки, обрабатывать давлением в твердом и жидком состоянии. Для начала (запуска) САМ-процесса нужен общий или локальный разогрев премикса до температур выше 1100...1300°C. Запуск САМ-процесса проводится непосредственно в литейной форме, применением локального разогрева, например, дугой от сварочного аппарата. Начальная температура премикса должна быть 600...700°C, когда премикс находится в твердожидком состоянии. Поскольку реакции образования тугоплавких соединений – экзотермические, то САМ-процесс после запуска обеспечивает распространение реакции синтеза на весь объем премикса. Для непрерывного поддержания реакции необходимо достаточное количество теплоты.

В САМ-процессе армирующие частицы образуются внутри расплава, не контактируют с атмосферой, не содержат газов. Контакт частиц с расплавом плотный и непрерывный, а поверхностные связи с матрицей обладают максимально возможной для данной системы прочностью. Получаемые литые композиты термомеханически устойчивы, их свойства и структура сохраняются при переплавах и в процессе эксплуатации изделий.

Способы жидкофазной технологии отличаются универсальностью, возможностью достаточно тонко регулировать параметры технологического процесса и высокой производительностью. Интенсификация процессов течения расплавов по поверхности наполнителя и взаимодействия достигается дополнительным механическим воздействием, например, использованием композиционного литья. Этот способ заключается в ведении порошковых частиц в матричный расплав при энергичном перемешивании.

Установка для композиционного литья включает тигель 1 с матричным расплавом, установленный в печи сопротивления 4 и снабженный донным стопором 6 (рис. 2.1). Температура в печи и в расплаве контролируется термopарами. Армирующие дисперсные частицы вводят в тигель засыпкой сверху при вращающемся импеллере 3 (impeller – лопастное крыло, крыльчатка).

Перемешивание продолжают до начала адгезионного взаимодействия в системе матрица – наполнитель. После подготовки жидко-

металлической суспензии открывают донное отверстие и заливают суспензию в форму. На качество композиционного материала влияют скорость вращения импеллера, отношение диаметра импеллера к диаметру тигля и высота расположения импеллера над дном тигля. Конструкция установки усложняется, если вводимые частицы необходимо защищать от окисления. В этом случае шток импеллера делают полым и размещают в нем требуемое количество порошка, который не только прогревается до заданной температуры в замкнутом объеме, но и вводится под зеркало расплава. Подобная конструкция ротора предотвращает замешивание воздуха в расплав.

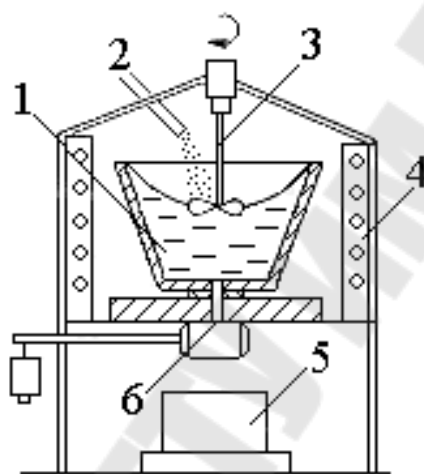


Рис. 2.1. Схема установки для композиционного литья:
1 – тигель с расплавом, 2 – подача порошка, 3 – импеллер,
4 – печь, 5 – литейная форма, 6 – стопор

Кроме композиционного литья используют и другие способы введения наполнителей в расплав. Вихревой метод заключается в перемешивании расплава таким образом, чтобы в нем возникли вихревые зоны, в которые и вводят армирующие частицы. Поскольку скорости перемешивания в этом случае меньше, чем при композиционном литье, то количество вводимого порошка уменьшается. Если же использовать порошки с металлическими покрытиями, например, графитный порошок с никелевым покрытием, то количество вводимого порошка можно увеличить. Литые заготовки из подобных композиционных материалов изготавливают заливкой в кокиль или литьем под давлением.

Установка для введения наполнителя в расплав инъекционным методом состоит из плавильной печи 4, расположенного в ней тигля 3 с донным стопором 2, форсунки 1 для распыления потока, питателя 5

для дозированной подачи армирующих частиц и литейной формы 6 (рис. 2.2). После достижения требуемой температуры стопор поднимается, и расплав начинает вытекать из тигля; газовым потоком из форсунки струя расплава дробится на капли, а под воздействием давления газа частицы, поступающие из питателя, внедряются в распрыленный состав. Усвоение частиц улучшается при легировании, например, алюминиевых матриц кальцием (около 2 %), медных – титаном (0,5 %). Капли расплава попадают либо в форму, где образуется слиток из композиционного материала, либо на движущуюся подложку с образованием ленты-полуфабриката. Заготовки из таких композитов могут переплавляться, а полученный расплав – заливаться обычными литейными методами без ухудшения их физико-механических свойств.

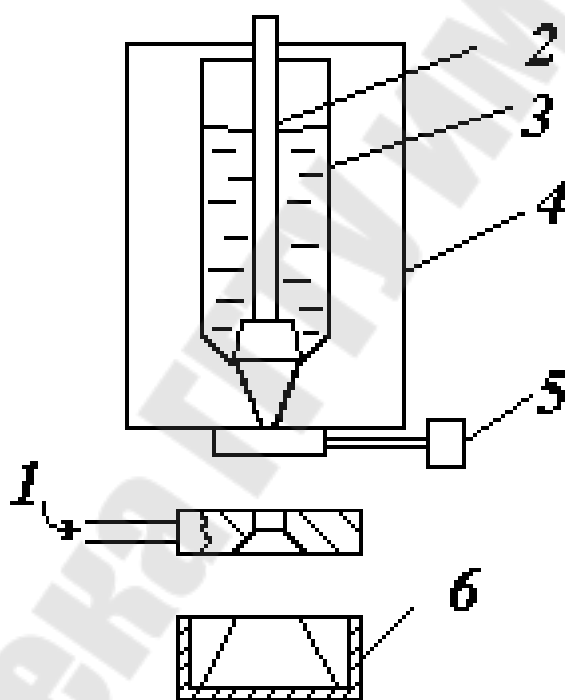


Рис. 2.2. Схема установки для инъекционного введения частиц в матричный расплав: 1 – распыляющее устройство; 2 – стопор; 3 – тигель с расплавом; 4 – печь; 5 – питатель для армирующего порошка; 6 – форма

Наиболее существенным недостатком различных методов замешивания армирующих частиц в матрицу является отсутствие плотного контакта фаз и возможность выкрашивания армирующих частиц из матрицы. Для устранения этих недостатков применяют адаптацию – процесс плавного предварительного приспособления частиц к усло-

виям, ожидающим их в процессе совмещения с жидким металлом. Адаптация может быть термической или физико-химической. Термическая адаптация заключается в медленном нагреве армирующей фазы до температуры расплава перед ее вводом в расплав. При физико-химической адаптации порошки металла и армирующих фаз длительно смешиваются в вибромельницах, при этом поверхность более твердых частиц армирующих фаз частично покрывается слоем более мягкого металла.

Применение более сложных и тонких способов получения литых композитов позволяет эффективно использовать композиционные материалы для получения деталей с улучшенными эксплуатационными свойствами и для модифицирования сплавов, в частности алюминиевых.

Некоторые литые дисперсно-упрочненные композиционные материалы изменяют свои свойства при обработке давлением и термообработке. Обработка давлением повышает плотность литых композиционных материалов, а также улучшает сцепление армирующих частиц с матрицей. Термообработка, примененная после обработки давлением, оказывает заметное влияние на свойства литых композитов и позволяет в ряде случаев повысить прочность еще на 10...20 %. В необработанном, насыщенном порами композите влияние термообработки почти полностью нейтрализуется отрицательным влиянием пористости.

При выборе способа изготовления необходимо помнить, что основной вклад в ценообразование композиционных материалов вносит используемая технология их синтеза.

Значительное повышение свойств материалов, полученных посредством аддитивных технологий, может быть достигнуто при переходе от металлов и сплавов к соответствующим металломатричным композитам с использованием в качестве упрочняющей фазы микрочастиц и особенно наночастиц тугоплавких соединений. С применением аддитивных технологий получены композиты Fe/SiC Al/Fe₂O₃, Al-Si-Mg/SiC, Al₅₀Ti₄₀Si₁₀, WC/Co, Ti₅Si₃/TiN, Ti-Al/TiC, W-Ni-Cu, сталь 316L/TiC(TiB₂), Al-4.5Cu-3Mg/SiC.

В качестве исходных материалов в экспериментах используются смеси индивидуальных компонентов композитов, подвергнутые гомогенизации (перемешиванию) механообработкой преимущественно в планетарных мельницах. Условия этой обработки таковы, что в случае использования наноразмерной упрочняющей фазы достигается

лишь ее перенос на поверхность металлических частиц матрицы без внедрения наночастиц в объем металла.

Важная область исследований связана с применением технологий АП для изготовления металлокерамических композиционных материалов с металлической матрицей (ММС – metal-matrix composite), например вольфрам-карбидного композита (Co-WC ММС). Плотность ММС, изготовленных с помощью АП-технологий, в значительной степени зависит от повышенного содержания газов, агломерации частиц и микротрещин, развивающихся по границам между включениями и матрицей.

Металломатричные композиты с титановой матрицей, усиленные керамическими частицами (TiB, SiC, Al₂O₃ и B₄C) имеют улучшенные параметры сопротивления износу и растяжению. Так, например, небольшое количество включения TiB значительно повышает модуль упругости. От морфологии включений, упрочняющих матрицу, зависят такие свойства как сопротивление износу и предел прочности при растяжении, поэтому уменьшение размера и формы включений должно дать положительный эффект. В работе показано, что увеличение объемной доли TiB в титановой матрице и выбор более мелких частиц (45 мкм вместо 100 мкм) значительно увеличивает твердость по Виккерсу и предел прочности при растяжении.

2.3. Технологии изготовления волокнистых композиционных материалов

Для получения волокнистых композиционных материалов с требуемым комплексом свойств необходимо:

- легирование матрицы для уменьшения взаимодействия и растворимости в ней армирующих волокон;
- создание барьерных слоев на волокнах для предотвращения взаимодействия их с матрицей;
- разработка низкотемпературных и скоростных методов изготовления деталей из композиционных материалов, при которых отмечается требуемый уровень взаимодействия, обеспечивающий достижение расчетного значения свойств;
- использование схем армирования, позволяющих с максимальной эффективностью реализовать в композиционном материале потенциальные свойства волокон;

- создание методов расчета, которые позволяли бы прогнозировать составы матриц и упрочнителей, обеспечивающих сохранение заданного уровня свойств при длительной эксплуатации.

Существует большое разнообразие методов получения композиционных материалов, выбор которых определяется не только свойствами, которые должен иметь материал, но и задачами получения геометрии детали. Любой метод получения волокнистых композиционных материалов должен обеспечить:

- введение в матрицу упрочняющей арматуры без её разрушения;
 - возможность введения значительной объёмной доли упрочняющих волокон;
 - равномерность распределения волокон;
 - отсутствие изменений свойств волокон и матрицы при проведении технологических операций;
 - достижение необходимой прочности связи волокно-матрица;
 - получение изделия заданной формы.
- условно методы получения волокнистых композиционных материалов можно разделить на две группы:
- традиционные способы обработки материалов с целью получения структуры композиционных материалов;
 - совместная переработка полученных раздельно волокон и матриц с оформлением геометрии детали.

Методы получения упрочняющих волокон. Непрерывные волокна подразделяют на пластичные металлические и хрупкие неметаллические. Пластичные металлические волокна из металлов и их сплавов получают традиционными методами металлургического производства, включающими экструзию, волочение, прокатку, прессование и др. Наиболее распространенным из них является волочение, т.е. деформирование металла протягиванием катаных или прессованных заготовок через фильеру меньшего сечения. Методы получения непрерывных волокон из неметаллических материалов разделяют на две группы: разложение органических волокон и осаждение из газовой фазы.

Технологические процессы получения композиционных материалов. Полученные раздельно волокна и матрица подвергаются совместной переработке с целью оформления геометрии детали. Метод со-

вместной переработки – сборка композиционных материалов из волокна и матрицы, в сущности, включает две составляющие:

- переработку волокна с получением промежуточных заготовок, например монослоев;
- собственно «сборку» – изготовление компактного композиционного материала в форме детали.

В подавляющем большинстве технологий волокна наполнителя пропитывают связующим составом, погружая на несколько секунд армирующее волокно в жидкое связующее (рис. 2.3). Иногда связующий материал наносят кистью или распылителем на заранее уложенный слой наполнителя. Скорость пропитки существенно зависит от физических свойств наполнителя и связующего, от структуры армирующего волокна и технологического режима пропитки. Наибольшее влияние на скорость пропитки оказывают силы поверхностного смачивания волокон и капиллярного подъема связующего в порах, а также структура наполнителя, характеризуемая пространственным расположением волокон, нитей, жгутов.

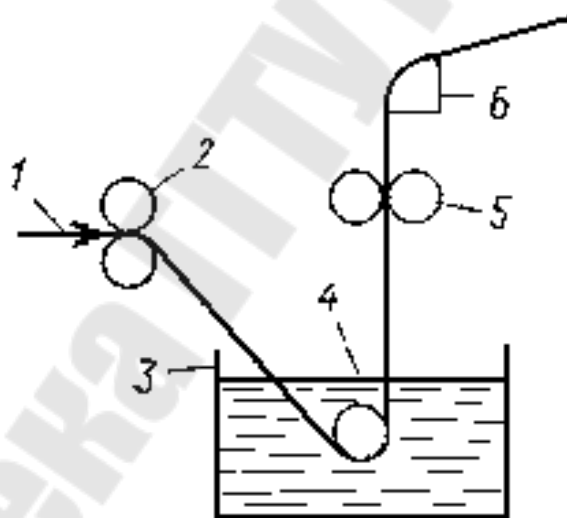


Рис. 2.3. Схема пропитки наполнителя связующим составом:

- 1 – наполнитель; 2 – тормозное устройство; 3 – пропиточная ванна;
4 – связующее; 5 – отжимные валки; 6 – формирующее устройство

Различают два способа производства изделий: «мокрый», при котором наполнитель пропитывают непосредственно перед отверждением и формованием, и «сухой». При «сухом» способе осуществляют пропитку наполнителя и одновременно частичное отверждение связующего. Получаемый полуфабрикат (препрег) сохраняет способность к окончательному отверждению в течение нескольких суток.

Вторая стадия получения компактного композиционного материала – собственно «сборка» композитов обычно включает нагрев и деформацию пакета монослоев. Для этой цели используют методы твердофазного и жидкофазного совмещения, порошковой металлургии, газофазные, химические и электрохимические процессы. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки, выбор любого из них зависит от геометрии изделия, физико-химических и механических свойств волокон и матрицы.

Методы твердофазной технологии, включающие операции выкладки пакета из чередующихся слоев волокон и матричного сплава (или из волокон с покрытиями из матричного сплава) и горячего компактирования пакета прессованием (рис. 2.4), прокаткой и т.п., используются обычно для изготовления композиционных материалов с наполнителями в виде моноволокон большого диаметра (борных, стальных и т.п.). Методы порошковой металлургии обычно используют для изготовления композиционных материалов с наполнителями из нитевидных кристаллов или коротких волокон.

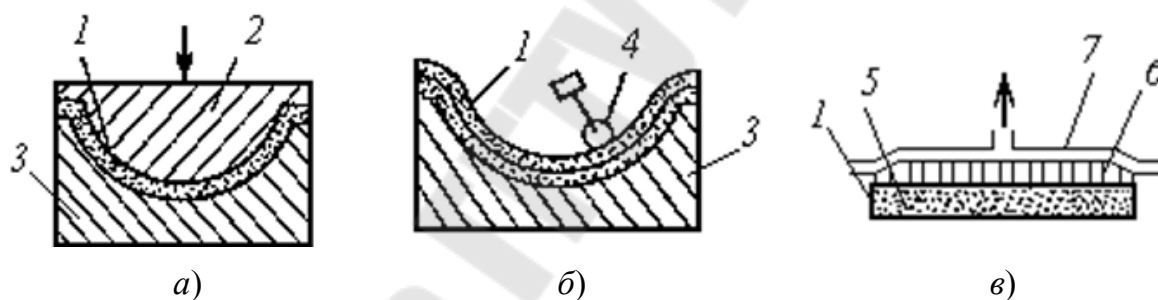


Рис. 2.4. Схема формирования изделий:

- а – прессованием, б – контактным формованием, в – вакуумированием,
 1 – волоконный наполнитель, 2 – пуансон, 3 – матрица,
 4 – уплотняющий валок, 5 – подогреваемая форма,
 6 – пористый материал, 7 – полимерная пленка

Методы жидкофазной технологии наиболее универсальны и позволяют применять наполнители любого типа. Главным препятствием широкого распространения методов жидкофазной технологии является опасность неконтролируемого, чрезмерного взаимодействия компонентов из-за высокой активности металлических расплавов.

Процессы, относящиеся к газофазной и парофазной, а также химической и электрохимической группам, используются главным образом для нанесения технологических покрытий на волокна.

При изготовлении композиционного материала любым способом, в том числе используя жидкофазные технологические процессы, необходимо создать физический контакт компонентов по всей поверхности раздела и осуществить физико-химическое взаимодействие компонентов при минимальном ухудшении свойств матрицы и наполнителя. Если в системе наполнитель – матрица имеет место смачивание, т.е. силы взаимодействия между частицами жидкости меньше, чем между частицами жидкости и твердого тела, то под действием адгезионных связей расплав распространяется по поверхности раздела (самопроизвольное пропитывание). Если смачивание в системе отсутствует, то установление физического контакта компонентов (пропитывание) возможно лишь при приложении внешних воздействий, например, давления, в результате чего осуществляется гидродинамический режим пропитывания и инициируется протекание физико-химических процессов на границе раздела (принудительное пропитывание).

Типичными методами пропитки матричным расплавом капиллярно-пористых тел, образованных конгломератом частиц наполнителя, являются методы компрессионного литья и компрессионной пропитки.

Специфика метода компрессионного литья выражается в подаче на расплав довольно высокого давления (до 100 МПа) и поддержание этих условий до полного затвердевания отливки. Метод характеризуется приложением высоких давлений пропитки, прекращением подвода тепла к форме после подачи давления и осуществлением затвердевания матрицы в этих условиях, использованием плунжера в качестве рабочего тела для подачи давления.

Метод компрессионной пропитки отличается от метода компрессионного литья тем, что пропитка и небольшая последующая выдержка производятся, как правило, в изотермических условиях. Затвердевание осуществляется обычно после снятия давления, рабочее давление сжатого газа не превышает 100 атм. Методы компрессионной пропитки используют для изготовления волокнистых высококачественных композиционных материалов, требующих жесткой фиксации параметров технологических режимов.

Использование традиционных способов – это управление структурой в традиционных процессах обработки давлением и фазовых превращений (направленное эвтектоидное превращение, направленная эвтектическая кристаллизация и создание волокнистых структур

деформированием двухфазных систем). Эти методы основаны на том, что игольчатые или пластинчатые кристаллы в сплавах, выделенные из них химическим путем, проявляют механические свойства нитевидных кристаллов, т.е. имеют прочность, близкую к теоретической. Преимущество такого подхода в совмещении операций получения волокон с операциями получения композиционных материалов. Недостаток – ограниченные в ряде случаев возможности регулирования объёмной доли упрочнителя, малая производительность, трудности получения правильной геометрии волокон.

Волокнистые структуры, называемые композиционными материалами на основе направленно закристаллизованных эвтектик, получают направленной эвтектической кристаллизацией. При выборе эвтектических композиционных материалов вначале определяется матричная основа, удовлетворяющая условиям эксплуатации по температуре плавления, плотности, взаимодействию с активными газами воздуха. Затем устанавливаются эвтектики, обеспечивающие прочность (для этого необходимо хорошее сцепление упрочняющей фазы с матрицей) и физические свойства композиционных материалов. Направленная волокнистая структура эвтектик получается при медленном вытягивании тигля из горячей зоны печи с такой скоростью, чтобы фронт кристаллизации оставался плоским. Такую же структуру можно получить, подбирая условия зонной плавки. На прочность эвтектических композиционных материалов влияет скорость кристаллизации эвтектического состава.

Стабильность структуры эвтектических композиционных материалов обеспечивается равновесием матричной и упрочняющей фазы в соответствии с диаграммой состояния, поэтому такие композиционные материалы могут работать при высоких гомологических температурах. Потеря жаропрочности этих композиционных материалов связана со сфероидизацией волокон.

Кроме повышенной прочности, жаропрочности и циклической прочности, направленно закристаллизованные эвтектики могут иметь ценные физические свойства. Например, в эвтектике Fe-FeS, содержащей 9 об. % волокон железа, можно получить коэрцитивную силу более высокую, чем у чистого железа, т.к. ориентированные ферромагнитные волокна, имеющие диаметр около 1 мкм, образуют направленную однодоменную структуру.

Эвтектические композиционные материалы с направленной структурой на основе легированной системы «Nb-Si» рассматривают-

ся в качестве перспективных высокотемпературных материалов, способных заменить монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов при производстве лопаток и других деталей перспективных газотурбинных двигателей (ГТД) с рабочей температурой до 1350°C.

Получают естественные композиты на основе системы «Nb-Si» методом направленной кристаллизации. Основными фазами композита системы «Nb-Si» являются силицид ниобия Nb_5Si_3 с гексагональной решеткой и твердый раствор ниобия с ОЦК решеткой. Параметры элементарной ячейки основных фаз постоянны по всей высоте слитка за исключением верхнего торца, что связано с изменением химического состава остаточного расплава. В процессе направленной кристаллизации по высоте слитка доля армирующей фазы силицида ниобия увеличивается с 71 до 76 % (по массе), а доля твердого раствора ниобия уменьшается соответственно с 29 до 24 % (по массе). Возрастание количества силицида ниобия до 88 % (по массе) в верхней части образца связано с недостаточным количеством матрицы ниобия в остаточном расплаве

Высокие температуры плавления «Nb-Si» высокотемпературных жаропрочных материалов на основе естественных композитов могут обеспечить повышение рабочих температур до 1350°C, а пониженная плотность (6,2...7,6 г/см³) снизить на 20 % массу ротора перспективных ГТД (по сравнению с существующими).

Первые патенты составов высокотемпературных композитов на основе ниобий-кремния предложены разработчиками США (US 5741376 – The United States of America as represented by the Secretary of the Air Force, US 5833773, US 5932033, US 5942055, US 6409848 – General Electric Company). Это сплавы системы «Nb-Ti-Cr-Al-Si» с композиционной структурой после направленной кристаллизации, содержащие помимо матрицы (твердого раствора «Nb-Si») одну или более фаз на основе Nb_5Si_3 или Nb_3Si , а также фазу Лавеса типа $Cr_2(Nb, Ti, Cr)$ и дополнительно легированные Hf. Сплавы имели хорошую высокотемпературную прочность и ползучесть.

Дальнейшие исследования показали, что путем дополнительного легирования Ta, W, Mo, Ge, Fe, Al и Sn можно улучшить служебные характеристики сплавов: сопротивление ползучести, стойкость к окислению. Улучшение свойств получено также вследствие дополнительного легирования рением и металлами платиновой группы.

Аналогичные работы велись по созданию композиционных сплавов на основе ниобий-кремния исследователями в Японии (JP

2001-226734, JP 2003-306736, JP 2004-232013 – Chokoon Zairyō Kenkyūsho), в частности для легирования дополнительно использовали до 1% ат. элементов из группы Al, Pd, Re, Os, Yr, Pt (JP 2013-028834 – UNIV HOKKAIDO).

На сегодняшний день в области технологий выплавки и направленной кристаллизации, обеспечивающих формирование естественно-композиционной структуры в сплавах на основе «ниобий-кремния» для деталей ГТД, выявлены следующие тенденции:

1) *повышение уровня жаропрочных свойств* композиционного материала системы «Nb-Si» за счет введения легирующих добавок (Hf, Cr, Al, Zr, Fe, Sn, Cz, Mo, Ta, W, B, Ge, Zn) и металлов платиновой группы (Rn, Os, Yr, Pt, Ru, Pd);

2) *совершенствование технологии направленной кристаллизации* композитов системы «Nb-Si» путем применения:

- плавки и процесса направленной кристаллизации в «холодном тигле» из медных сегментов с водяным охлаждением;
- метода «зонной плавки» в вертикальном положении заготовки с нагревом лазером и дополнительным охлаждением в жидкометаллическом охладителе, а также с индукционным нагревом и охлаждением в жидкометаллическом охладителе.

3) *создание нового способа получения высокоогнеупорных оболочковых керамических форм и керамических стержней* на основе тугоплавких оксидов и специально созданных связующих путем использования:

- новых составов на основе тугоплавких оксидов и силикатов редких металлов, наносимых на восковую модель в виде чередующихся слоев;
- коллоидного кремния и неорганики в качестве связующего;
- прокали при высокой температуре до 1500...1600°C.

4) *создание технологии литья лопаток в оболочковых многослойных керамических формах* в условиях высокотемпературной направленной кристаллизации с использованием жидкометаллического охладителя (Li, Na, Mg, Al, Ga, Cd, Yn, Sn);

5) *упрощение технологии получения лопаток при использовании метода пайки*, в том числе лазерной – для соединения частей лопатки, выполненных из сплава ниобий-кремний;

6) *повышение стойкости к окислению изделий* из композитов системы «Nb-Si» при:

- введении в сплав Al (в качестве легирующей добавки), образующего интерметаллидные фазы, содержащие алюминий;
- введении в сплав легирующих добавок: Ge, B, Fe, Sn, Al;
- легировании Ti, Hf, Cr, Al и образовании фаз Лавеса типа Cr_2M , где M – Nb, Ti, Hf;
- использовании комбинированных теплозащитных покрытий.

Высокопрочные волокна в сплаве можно получить *направленным эвтектоидным превращением*. Например, в перлитных сталях можно получить мартенситные волокна, используя неполную закалку. Закалка доэвтектоидной стали с температуры прокатки позволяет получить материал со структурой из волокон феррита и мартенсита. Получение такой структуры обеспечивает повышение предела прочности для стали 20 с 430 МПа до 1050 МПа.

Волокнистую структуру композиционных материалов можно получить деформированием двухфазных материалов, при этом одна из фаз должна быть более прочной при комнатной и повышенной температуре. Включения прочной фазы при подборе условий деформирования можно сделать вытянутыми, волокнистыми, например, сфероиды вольфрама в сплаве никеля с хромом и вольфрамом прокаткой превращаются в волокна.

В настоящее время активно исследуются композиционные материалы на основе керамической матрицы. Разработки в области керамических композиционных материалов проводят ведущие фирмы США, Германии, Франции, Китая и Японии. По сравнению с металлическими материалами керамические материалы обладают комплексом уникальных свойств и имеют ряд преимуществ: способность сохранять свойства в окислительной среде при температурах выше 1200°C, износостойкость, коррозионные свойства, малый удельный вес и низкий коэффициент теплового расширения.

Ведутся работы по исследованию работоспособности жаровых труб из композиционных материалов на основе карбида кремния. Жаровые трубы из SiC/SiC установлены в кольцевые камеры сгорания стационарных газовых турбин фирмы Solar Turbines Incorporated. Жаровые трубы были спроектированы фирмами Honeywell Advanced Composites, Inc. и B.F. Goodrich Aerospace. Жаровые трубы камеры сгорания из SiC/SiC испытаны в двигателях Centaur 50S. Многие зарубежные разработки конструкционных керамических материалов для новых двигательных установок остановили свой выбор на компози-

ционных материалах с матрицами из SiC или Si₃N₄, армированными волокнами SiC, C.

В сравнении с высокотемпературными металлическими сплавами керамические композиционные материалы SiC_{волн}/SiC (на основе матрицы SiC, армированной тканными или непрерывными волокнами SiC) имеют пониженную плотность (30...50 от плотности металлов) и термическое расширение (около 60% от ТКЛР металла). Эти керамические композиционные материалы потенциально способны работать при температурах до 1600...1650°C. Результаты зарубежных исследований выявили, что при высокотемпературных испытаниях керамические композиционные материалы SiC_{волн}/SiC на основе волокон карбида кремния и карбидокремниевой матрицы показывают наилучшие результаты.

В NASA разработаны несколько базовых систем керамических материалов SiC_{волн}/SiC для теплонагруженных деталей перспективных двигательных установок. В качестве непрерывных волокон SiC использованы волокна марки Sylramic, интерфазные защитные покрытия для волокон на основе BN с добавками кремния. При многократном применении SiC-образующего полимера для пропитки композиционного материала SiC_{волн}/BN/SiC с последующим пиролизом, несмотря на высокую остаточную пористость, удалось получить систему, которую можно использовать при температурах 1427°C.

NASA при получении изделий турбинного двигателя с помощью аддитивной технологии Binder Jetting из композиционного материала SiC/SiC использовали в качестве исходного порошка карбида кремния абразивный материал марки Carborex компании Washington Mills AS. В качестве упрочняющих волокон использовались волокна Si-TUFF SiC компании Advanced Composite Materials, LLC.

На рис. 2.5 приведены потенциальные компоненты авиационного двигателя, которые могут изготавливаться из композиционных керамических материалов.

Компания General Electric проводит разработки в области изготовления деталей газотурбинных двигателей из керамоматричных композиционных материалов, в том числе на основе матрицы из карбида кремния, упрочненной волокнами SiC (рис. 2.6).

Керамические изделия планируется использовать в таких двигателях, как LEAP, GE9X.

Целесообразность внедрения того или иного материала, как известно, решается путем сравнения его основных характеристик с ана-

логичными свойствами используемых в технике стандартных материалов.

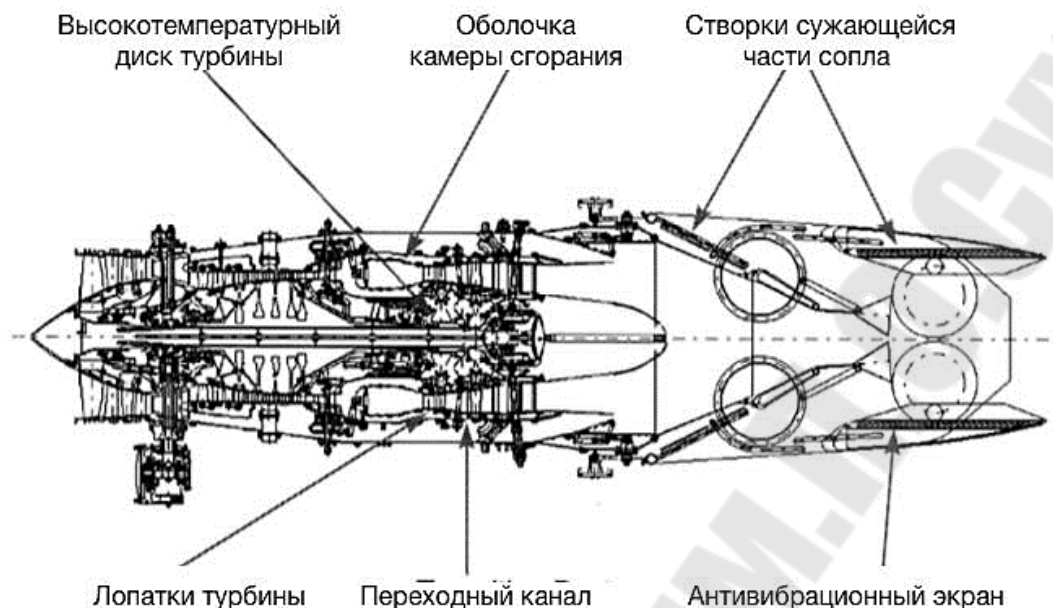


Рис. 2.5. Компоненты авиационного двигателя, которые могут изготавливаться из композиционных керамических материалов



Рис. 2.6. Ротор турбины с лопатками, изготовленными из керамического композиционного материала (GE Aviation)

Легкие композиционные материалы с алюминиевой матрицей, армированной углеродными высокопрочными и высокомодульными волокнами, хотя и обладают пределом прочности немногим выше предела прочности лучших промышленных алюминиевых сплавов, однако имеют значительно более высокий модуль упругости (140...160 ГПа вместо 70 ГПа) при меньшей плотности (2,3 вместо 2,7

г/см³). Удельная прочность углеалюминиевой композиции 35 км, а у обычных алюминиевых сплавов – менее 20 км. Удельная жесткость углеалюминиевой композиции в 2,5 раза выше, чем у стандартных сплавов (6250 вместо 2550 км). Указанный уровень свойств дал основание конструкторам проверять эти материалы в опытных конструкциях для таких высоконагруженных деталей, как корпуса, сопловые лопатки двигателей, и деталей самолетов, вертолетов, энергетических установок и др.

Необходимо иметь в виду, что композиционные материалы, так же как и традиционные сплавы, не являются универсальными. Использование их по назначению в той или иной конструкции рационально только в том случае, когда это технически обосновано и экономически целесообразно.

Дальнейшая работа в отношении материалов может быть следующей:

- некоторые комбинации металлических материалов обеспечивают хорошее протекание технологического процесса тогда, когда их смесь образует эвтектику. Существует необходимость поиска таких комбинаций, которые хорошо бы обрабатывались и позволяли получать качественные изделия;
- небольшое количество добавок зачастую позволяет изменить поведение ванны расплава, что позволяет получать более гладкую поверхность изделия;
- существенно труднее устранить неровность вертикальной поверхности, чем горизонтальной. Обработка боковой поверхности изделия после сплавления каждого слоя поможет существенно улучшить поверхность;
- изготовление порошков непосредственно из руды позволит в перспективе снизить их стоимость.

РАЗДЕЛ 3. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ С ПОМОЩЬЮ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

3.1. Титан и его сплавы

3.1.1. Общие сведения о титане

Титан, один из самых известных сплавов в Metal 3D Printing, сочетает в себе отличные механические свойства с очень низким удельным весом.

Титан — химический элемент с атомным номером 22. Принадлежит к 4-й группе периодической таблицы химических элементов (по устаревшей короткой форме периодической системы принадлежит к побочной подгруппе IV группы, или к группе IVB), находится в четвёртом периоде таблицы. Атомная масса элемента 47,867(1) а.е.м. Обозначается символом Ti. Простое вещество титан — лёгкий прочный металл серебристо-белого цвета. Обладает высокой коррозионной стойкостью.

Открытие диоксида титана (TiO_2) сделали практически одновременно и независимо друг от друга англичанин У. Грегор и немецкий химик М. Г. Клапрот. У. Грегор, исследуя состав магнитного железистого песка (Крид, Корнуолл, Англия, 1791), выделил новую «землю» (оксид) неизвестного металла, которую назвал менакеновой. В 1795 году немецкий химик Клапрот открыл в минерале рутиле новый элемент и назвал его титаном. Спустя два года Клапрот установил, что рутил и менакеновая земля — оксиды одного и того же элемента, за которым и осталось название «титан», предложенное Клапротом. Через 10 лет открытие титана состоялось в третий раз: французский учёный Л. Воклен обнаружил титан в анатазе и доказал, что рутил и анатаз — идентичные оксиды титана.

Первый образец металлического титана получил в 1825 году швед Й. Я. Берцелиус. Из-за высокой химической активности титана и сложности его очистки чистый образец Ti получили голландцы А. ван Аркел и И. де Бур в 1925 году термическим разложением паров иодида титана TiI_4 .

Титан не находил промышленного применения, пока люксембуржец Г. Кролл (англ.)русск. в 1940 году не запатентовал простой магнетермический метод восстановления металлического титана из

тетрахлорида; этот метод до настоящего времени остаётся одним из основных в промышленном получении титана.

Происхождение названия. Металл получил своё название в честь титанов, персонажей древнегреческой мифологии, детей Гея. Название элементу дал Мартин Клапрот в соответствии со своими взглядами на химическую номенклатуру в противовес французской химической школе, где элемент старались называть по его химическим свойствам. Поскольку немецкий исследователь сам отметил невозможность определения свойств нового элемента только по его оксиду, он подобрал для него имя из мифологии, по аналогии с открытым им ранее ураном.

Нахождение в природе. Титан находится на 10-м месте по распространённости в природе. Содержание в земной коре – 0,57 % по массе, в морской воде – 0,001 мг/л. В ультраосновных породах 300 г/т, в основных – 9 кг/т, в кислых 2,3 кг/т, в глинах и сланцах 4,5 кг/т. В земной коре титан почти всегда четырёхвалентен и присутствует только в кислородных соединениях. В свободном виде не встречается. Титан в условиях выветривания и осаждения имеет геохимическое сродство с Al_2O_3 . Он концентрируется в бокситах коры выветривания и в морских глинистых осадках. Перенос титана осуществляется в виде механических обломков минералов и в виде коллоидов. До 30 % TiO_2 по весу накапливается в некоторых глинах. Минералы титана устойчивы к выветриванию и образуют крупные концентрации в россыпях. Известно более 100 минералов, содержащих титан. Важнейшие из них: рутил TiO_2 , ильменит $FeTiO_3$, титаномагнетит $FeTiO_3 + Fe_3O_4$, перовскит $CaTiO_3$, титанит (сфен) $CaTiSiO_5$. Различают коренные руды титана – ильменит-титаномагнетитовые и россыпные – рутил-ильменит-цирконовые.

Месторождения. Крупные коренные месторождения титана находятся на территории ЮАР, России, Украины, Канады, США, Китая, Норвегии, Швеции, Египта, Австралии, Индии, Южной Кореи, Казахстана; россыпные месторождения имеются в Бразилии, Индии, США, Сьерра-Леоне, Австралии. В странах СНГ ведущее место по разведанным запасам титановых руд занимает РФ (58,5 %) и Украина (40,2 %). Крупнейшее месторождение в России – Ярегское.

Запасы и добыча. Основные руды: ильменит ($FeTiO_3$), рутил (TiO_2), титанит ($CaTiSiO_5$).

По данным на 2002 год, 90 % добываемого титана использовалось на производство диоксида титана TiO_2 . Мировое производство

диоксида титана составляло 4,5 млн т. в год. Подтвержденные запасы диоксида титана (без России) составляют около 800 млн т. На 2006 год, по оценке Геологической службы США, в пересчёте на диоксид титана и без учёта России, запасы ильменитовых руд составляют 603—673 млн т., а рутиловых — 49,7—52,7 млн тонн. Таким образом, при нынешних темпах добычи мировых разведанных запасов титана (без учёта России) хватит более чем на 150 лет.

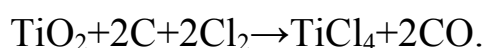
Россия обладает вторыми в мире, после Китая, запасами титана. Минерально-сырьевую базу титана России составляют 20 месторождений (из них 11 коренных и 9 россыпных), достаточно равномерно рассредоточенных по территории страны. Самое крупное из разведанных месторождений (Ярегское) находится в 25 км от города Ухта (Республика Коми). Запасы месторождения оцениваются в 2 миллиарда тонн руды со средним содержанием диоксида титана около 10 %.

Крупнейший в мире производитель титана — российская компания «ВСМПО-АВИСМА». В 2016 было произведено 196 тыс тонн титановой губки.

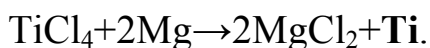
Получение. Брусок кристаллического титана (чистота 99,995 %, вес ≈ 283 г, длина ≈ 14 см, диаметр ≈ 25 мм), изготовленный на заводе «Уралредмет» иодидным методом ван Аркеля и де Бура

Как правило, исходным материалом для производства титана и его соединений служит диоксид титана со сравнительно небольшим количеством примесей. В частности, это может быть рутиловый концентрат, получаемый при обогащении титановых руд. Однако запасы рутила в мире весьма ограничены, и чаще применяют так называемый синтетический рутил или титановый шлак, получаемые при переработке ильменитовых концентратов. Для получения титанового шлака ильменитовый концентрат восстанавливают в электродуговой печи, при этом железо отделяется в металлическую фазу (чугун), а невосстановленные оксиды титана и примесей образуют шлаковую фазу. Богатый шлак перерабатывают хлоридным или серноокислотным способом.

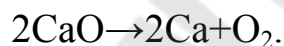
Концентрат титановых руд подвергают серноокислотной или пирометаллургической переработке. Продукт серноокислотной обработки — порошок диоксида титана TiO_2 . Пирометаллургическим методом руду спекают с коксом и обрабатывают хлором, получая пары тетрахлорида титана TiCl_4 :



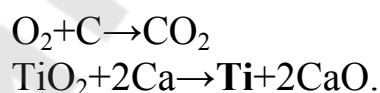
Образующиеся пары TiCl_4 при 850°C восстанавливаются магнием:



Кроме этого, в настоящее время начинает получать популярность так называемый процесс FFC Cambridge, названный по именам его разработчиков Дерека Фрэя, Тома Фартинга и Джорджа Чена из Кембриджского университета, где он был создан. Этот электрохимический процесс позволяет осуществлять прямое непрерывное восстановление титана из оксида в расплаве смеси хлорида кальция и негашёной извести (оксида кальция). В этом процессе используется электролитическая ванна, наполненная смесью хлорида кальция и извести, с графитовым расходуемым (либо нейтральным) анодом и катодом, изготовленным из подлежащего восстановлению оксида. При пропускании через ванну тока температура быстро достигает $\sim 1000 \dots 1100^\circ\text{C}$, и расплав оксида кальция разлагается на аноде на кислород и металлический кальций:



Полученный кислород окисляет анод (в случае использования графита), а кальций мигрирует в расплаве к катоду, где и восстанавливает титан из его оксида:



Образующийся оксид кальция вновь диссоциирует на кислород и металлический кальций, и процесс повторяется вплоть до полного преобразования катода в титановую губку либо истощения оксида кальция. Хлорид кальция в данном процессе используется как электролит для придания электропроводности расплаву и подвижности активным ионам кальция и кислорода. При использовании инертного анода (например, диоксида олова), вместо углекислого газа на аноде выделяется молекулярный кислород, что меньше загрязняет окружающую среду, однако процесс в таком случае становится менее стабильным, и, кроме того, в некоторых условиях более энергетически выгодным становится разложение хлорида, а не оксида кальция, что приводит к высвобождению молекулярного хлора.

Полученную титановую «губку» переплавляют и очищают. Рафинируют титан иодидным способом или электролизом, выделяя Ti из TiCl₄. Для получения титановых слитков применяют дуговую, электронно-лучевую или плазменную переработку.

Физические свойства. Титан — лёгкий серебристо-белый металл. При нормальном давлении существует в двух кристаллических модификациях: низкотемпературный α -Ti с гексагональной плотноупакованной решёткой (гексагональная сингония, пространственная группа C6hmc, параметры ячейки $a = 0,2953$ нм, $c = 0,4729$ нм, $Z = 2$) и высокотемпературный β -Ti с кубической объёмно-центрированной упаковкой (кубическая сингония, пространственная группа Im3m, параметры ячейки $a = 0,3269$ нм, $Z = 2$), температура перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$ 883 °С, теплота перехода $\Delta H = 3,8$ кДж/моль (87,4 кДж/кг). Большинство металлов при растворении в титане стабилизируют β -фазу и снижают температуру перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$. При давлении выше 9 ГПа и температуре выше 900 °С титан переходит в гексагональную фазу (ω -Ti). Плотность α -Ti и β -Ti соответственно равна 4,505 г/см³ (при 20 °С) и 4,32 г/см³ (при 900 °С). Атомная плотность α -титана $5,67 \cdot 10^{22}$ ат/см³.

Температура плавления титана при нормальном давлении равна 1670 ± 2 °С, или 1943 ± 2 К (принята в качестве одной из вторичных калибровочных точек температурной шкалы ITS-90 (англ.)русск.). Температура кипения 3287 °С. При достаточно низкой температуре (-80 °С), титан становится довольно хрупким. Молярная теплоёмкость при нормальных условиях $C_p = 25,060$ кДж/(моль·К), что соответствует удельной теплоёмкости 0,523 кДж/(кг·К). Теплота плавления 15 кДж/моль, теплота испарения 410 кДж/моль. Характеристическая дебаевская температура 430 К. Теплопроводность 21,9 Вт/(м·К) при 20 °С. Температурный коэффициент линейного расширения $9,2 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ в интервале от -120 до +860 °С. Молярная энтропия α -титана $S_0 = 30,7$ кДж/(моль·К).

Удельное электрическое сопротивление при 20 °С составляет 0,58 мкОм·м (по другим данным 0,42 мкОм·м), при 800 °С 1,80 мкОм·м. Температурный коэффициент сопротивления 0,003 К⁻¹ в диапазоне 0...20°С.

Пластичен, сваривается в инертной атмосфере. Прочностные характеристики мало зависят от температуры, однако сильно зависят от чистоты и предварительной обработки. Для технического титана твёрдость по Виккерсу составляет 790–800 МПа, модуль нормальной

упругости 103 ГПа, модуль сдвига 39,2 ГПа. У высокочистого предварительно отожжённого в вакууме титана предел текучести 140–170 МПа, относительное удлинение 55–70 %, твёрдость по Бриггеллю 716 МПа.

Имеет высокую вязкость, при механической обработке склонен к налипанию на режущий инструмент, и поэтому требуется нанесение специальных покрытий на инструмент, различных смазок.

При обычной температуре покрывается защитной пассивирующей плёнкой оксида TiO_2 , благодаря этому коррозионностоек в большинстве сред (кроме щелочной).

Температура перехода в сверхпроводящее состояние 0,387 К. При температурах выше 73 кельвин титан парамагнитен. Магнитная восприимчивость при 20 °С составляет $3,2 \cdot 10^{-6}$. Постоянная Холла α -титана равна $+1,82 \cdot 10^{-13}$.

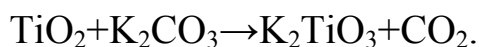
Химические свойства. Устойчив к коррозии благодаря оксидной плёнке, но при измельчении в порошок, а также в тонкой стружке или проволоке титан пирофорен. Титановая пыль имеет свойство взрываться. Температура вспышки 400 °С. Титановая стружка пожароопасна.

Титан устойчив к разбавленным растворам многих кислот и щелочей (кроме HF, H_3PO_4 и концентрированной H_2SO_4). Титан устойчив к влажному хлору и водным растворам хлора.

Легко реагирует даже со слабыми кислотами в присутствии комплексообразователей, например, с плавиковой кислотой HF он взаимодействует благодаря образованию комплексного аниона $[TiF_6]^{2-}$. Титан наиболее подвержен коррозии в органических средах, так как в присутствии воды на поверхности титанового изделия образуется плотная пассивная плёнка из оксидов и гидроксида титана. Наиболее заметное повышение коррозионной стойкости титана заметно при повышении содержания воды в агрессивной среде с 0,5 до 8,0 %, что подтверждается электрохимическими исследованиями электродных потенциалов титана в растворах кислот и щелочей в смешанных водно-органических средах.

При нагревании на воздухе до 1200 °С Ti загорается ярким белым пламенем с образованием оксидных фаз переменного состава TiO_x . Из растворов солей титана осаждается гидроксид $TiO(OH)_2 \cdot xH_2O$, осторожным прокаливанием которого получают оксид TiO_2 . Гидроксид $TiO(OH)_2 \cdot xH_2O$ и диоксид TiO_2 амфотерны.

TiO₂ взаимодействует с серной кислотой при длительном кипячении. При сплавлении с содой Na₂CO₃ или поташом K₂CO₃ оксид TiO₂ образует титанаты:



При нагревании Ti взаимодействует с галогенами (например, с хлором — при 550°C). Тетрахлорид титана TiCl₄ при обычных условиях — бесцветная жидкость, сильно дымящая на воздухе, что объясняется гидролизом TiCl₄, содержащимися в воздухе парами воды и образованием мельчайших капелек HCl и взвеси гидроксида титана.

Восстановлением TiCl₄ водородом, алюминием, кремнием, другими сильными восстановителями, получен трихлорид и дихлорид титана TiCl₃ и TiCl₂ — твёрдые вещества, обладающие сильными восстановительными свойствами. Ti взаимодействует с Br₂ и I₂.

С азотом N₂ выше 400 °C титан образует нитрид TiN_x (x = 0,58–1,00). Титан — единственный элемент, который горит в атмосфере азота.

При взаимодействии титана с углеродом образуется карбид титана TiC_x (x = 0,49–1,00).

При нагревании Ti поглощает H₂ с образованием соединения переменного состава TiH_x (x = 2,00–2,98). При нагревании эти гидриды разлагаются с выделением H₂.

Титан образует сплавы и интерметаллические соединения со многими металлами.

Использование металлического титана во многих отраслях промышленности обусловлено тем, что его прочность примерно равна прочности стали при том, что он на 45 % легче. Титан на 60 % тяжелее алюминия, но прочнее его примерно вдвое.

Титан в виде сплавов является важнейшим конструкционным материалом в авиа- и ракетостроении, в кораблестроении.

Металл применяется в химической промышленности (реакторы, трубопроводы, насосы, трубопроводная арматура), военной промышленности (бронезилеты, броня и противопожарные перегородки в авиации, корпуса подводных лодок), промышленных процессах (опреснительных установках, процессах целлюлозы и бумаги), автомобильной промышленности, сельскохозяйственной промышленности, пищевой промышленности, спортивных товарах, ювелирных изделиях, мобильных телефонах, лёгких сплавах и т. д.

Титан является физиологически инертным, благодаря чему применяется в медицине (протезы, эндопротезы, зубные имплантаты), в стоматологических и эндодонтических инструментах, украшениях для пирсинга.

Титановое литьё выполняют в вакуумных печах в графитовые формы. Также используется вакуумное литьё по выплавляемым моделям. Из-за технологических трудностей в художественном литье используется ограниченно. Первой в мировой практике монументальной литой скульптурой из титана является памятник Юрию Гагарину на площади его имени в Москве (рис. 3.1).



Рис. 3.1. Памятник Юрию Гагарину на площади его имени в Москве из титанового сплава ВТ5Л

Титан является легирующей добавкой во многих легированных сталях и большинстве спецсплавов.

Алюминиды титана являются очень стойкими к окислению и жаропрочными, что, в свою очередь, определило их использование в авиации и автомобилестроении в качестве конструкционных материалов.

Титан является одним из наиболее распространённых материалов, используемых в высоковакуумных насосах.

Самым распространённым титановым сплавом является сплав Ti6Al4V (российский аналог ВТ6), содержащий около 6 % алюминия и около 4% ванадия. По соотношению кристаллических фаз он классифицируется как ($\alpha+\beta$)-сплав. На его производство идёт до 50 % добываемого титана.

Ферротитан (сплав титана с железом, содержащий 18–25% титана) используют в чёрной металлургии для раскисления стали и удаления растворённых в ней нежелательных примесей (сера, азот, кислород).

В 1980-х годах около 60...65 % добываемого в мире титана использовалось в строительстве летательных аппаратов и ракет, 15% – в химическом машиностроении, 10% – в энергетике, 8% – в строительстве судов и для опреснителей воды.

Карбид титана, диборид титана, карбонитрид титана – важные компоненты сверхтвёрдых материалов для обработки металлов.

Нитрид титана применяется для покрытия инструментов, куполов церквей и при производстве бижутерии, так как имеет цвет, похожий на золото.

Титанат бария $BaTiO_3$, титанат свинца $PbTiO_3$ и ряд других титанатов – сегнетоэлектрики.

Тетрахлорид титана используется для иридизации стёкла и для создания дымовых завес.

В 2005 компания Titanium Corporation опубликовала следующую оценку потребления титана в мире: 60 % – краска, 20 % – пластик, 13 % – бумага, 7 % – машиностроение.

Цена титана составляет \$5,9...6,0 за килограмм, в зависимости от чистоты.

Достоинства:

- малая плотность (4500 кг/м^3) способствует уменьшению массы выпускаемых изделий;
- высокая механическая прочность. Стоит отметить, что при повышенных температурах (250-500 °C) титановые сплавы по прочности превосходят высокопрочные сплавы алюминия и магния;
- необычайно высокая коррозионная стойкость, обусловленная способностью Ti образовывать на поверхности тонкие (5–15 мкм) сплошные пленки оксида TiO_2 , прочно связанные с массой металла;
- удельная прочность (отношение прочности и плотности) лучших титановых сплавов достигает 30–35 и более, что почти вдвое превышает удельную прочность легированных сталей.

Недостатки:

- высокая стоимость производства, Ti значительно дороже железа, алюминия, меди, магния;
- активное взаимодействие при высоких температурах, особенно в жидком состоянии, со всеми газами, составляющими атмо-

сферу, в результате чего Ti и его сплавы можно плавить лишь в вакууме или в среде инертных газов;

- трудности вовлечения в производство титановых отходов;
- плохие антифрикционные свойства, обусловленные налипанием Ti на многие материалы; титан в паре с титаном вообще не может работать на трение;
- высокая склонность Ti и многих его сплавов к водородной хрупкости и солевой коррозии;
- плохая обрабатываемость резанием, аналогичная обрабатываемости нержавеющей сталей аустенитного класса;
- большая химическая активность, склонность к росту зерна при высокой температуре и фазовые превращения при сварочном цикле вызывают трудности при сварке титана.

Продукция из титана. Основными видами продукции, которые выпускает промышленность, являются листы и плиты, прутки и круги, титановые трубы, титановая проволока и нить. Вся перечисленная продукция применяется в областях, в которых предъявляются повышенные требования к массе изделий и одновременно к их коррозионной стойкости и прочностным характеристикам.

3.1.2. Марки титана и сплавов на его основе

Классификация титановых сплавов приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Основные группы титановых сплавов

Коррозионно-стойкие	Высокопрочные	Высокотемпературные
Commercialy Pure Grade 1	Ti-6Al-4V	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo
Commercialy Pure Grade 2	Ti-5Al-2,5Sn	Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo
Commercialy Pure Grade 3	Ti-2,5Cu	Ti-11Sn-5Zr-2,5Al-1Mo
Commercialy Pure Grade 4	Ti-6Al-7Nb	Ti-5,5Al-3,5Sn-3Zr-1Nb
Ti-Pd	Ti-4Al-4Mo-2Sn	
Ti-3Al-2,5V	Ti-6Al-6V-2Sn	
Ti-0,3Mo-0,8Ni	Ti-10V-2Fe-3Al	
Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo	Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	
Ti-15Mo-3Nb-0,2Si	Ti-5,5Al-3Sn-3Zr-0,5Nb	
	Ti-5Al-2Sn-4Mo-2Zr-4Cr	
	Ti-8Al-1Mo-1V	
	Ti-6Al-5Zr-0,5Mo-0,25Si	

3.1.2. Легирующие элементы и примеси в титановых сплавах

Титановые сплавы имеют достаточно высокие литейные свойства вследствие малого интервала кристаллизации и высокую жидкотекучесть, что обеспечивает получение плотных отливок. Для изготовления тонкостенных деталей из титановых сплавов применяют центробежное литье, при котором заполнение формы расплавом и его кристаллизация происходят под воздействием центробежных сил.

Сочетание высокой удельной прочности (выше, чем у большинства сталей) и коррозионной стойкости определяет главную область применения титановых сплавов: аэрокосмическая техника. Титановые сплавы применяют в авиации и ракетостроении для деталей, работающих до температур $\sim 500^\circ\text{C}$, когда алюминиевые и магниевые сплавы использовать нельзя. Другие важные области применения титана и его сплавов – химическое машиностроение и судостроение.

Технически чистый титан получают магниетермическим способом в виде титановой губки – пористого вещества серого цвета. В обозначении марки титановой губки (ГОСТ 17746–96) после букв «ТГ» следует число твердости по Бринеллю, измеренное на выплавленных из губки эталонных образцах: ТГ90, ТГ100, ТГ110, ТГ120, ТГ130, ТГ150. Чем выше твердость, тем больше примесей содержит титановая губка.

Кислород и *азот* – примеси внедрения – сильно снижают пластичность титана, но повышают прочностные характеристики, что объясняют взаимодействием растворенных атомов этих элементов с дислокациями. Азот оказывает более сильное упрочняющее действие по сравнению с кислородом потому, что энергия взаимодействия атомов азота с дислокациями в титане больше, чем атомов кислорода.

На прочностные свойства титана примесь внедрения – *углерод* – оказывает меньшее влияние, чем кислород и азот. В то же время, если концентрация углерода превышает предел растворимости (0,5 %), то углерод значительно снижает пластичность титана из-за выделения карбидов.

Водород относится к числу наиболее вредных примесей внедрения в титане и его сплавах, так как вызывает *водородную хрупкость*, которая заключается в резком снижении механических свойств. Водород сравнительно мало влияет на механические свойства металлов при статических испытаниях на растяжение со стандартными ско-

ростями деформации. О склонности титана и его сплавов к водородной хрупкости обычно судят по результатам испытаний на ударную вязкость и замедленное разрушение.

Водород расширяет область существования β -фазы и сужает область α -фазы. При температуре 300 °С происходит эвтектоидный распад β -фазы на α -фазу и гидрид титана (твердый γ -раствор на основе TiH_2). Концентрация водорода в эвтектоидной точке равна 1,33 %. Растворимость водорода в α -титане при эвтектоидной температуре довольно велика $\sim 0,18$ %, но с понижением температуры резко уменьшается и составляет $\sim 0,002$ % при комнатной температуре. Поэтому при небольшом количестве водорода в титане в структуре появляются выделения гидридной фазы, которая является причиной хрупкости. Пластинчатая форма выделений этой фазы значительно снижает ударную вязкость титана. Разрушение распространяется по поверхности раздела между гидридной фазой и матрицей. Образование и распространение трещин вдоль гидридов облегчается внутренними растягивающими напряжениями, которые возникают из-за разницы удельных объемов гидридов и основного металла, а также из-за слабого сцепления между ними.

Алюминий увеличивает растворимость водорода в α -фазе и затрудняет образование гидридной фазы, поэтому увеличение содержания алюминия в α -титановых сплавах – эффективный способ уменьшения их склонности к водородной хрупкости.

Содержание рассмотренных примесей в титане ограничивают до $\sim 0,15$ – $0,2$ % O, 0,1 % C и 0,015 % N.

Железо и кремний как примеси замещения оказывают значительно меньшее влияние на свойства титана, чем примеси внедрения. При малых концентрациях они почти не влияют на его пластичность. В ряде случаев их специально вводят в титановые сплавы как легирующие элементы для повышения жаропрочности.

Все легирующие элементы, вводимые в титановые сплавы, в зависимости от их влияния на температуру полиморфного превращения ($T_{\text{пн}}$), разделяют на три группы:

1. *α -стабилизаторы*, т. е. элементы, повышающие температуру $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения. К ним относятся алюминий, галлий, индий, углерод, кислород и азот.
2. *β -стабилизаторы*, т. е. элементы, понижающие температуру $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения. Эти элементы можно подразделить:

— на *изоморфные β - стабилизаторы* ($\beta_{\text{и}}$ -стабилизаторы). К их числу относятся ОЦК металлы – ванадий, ниобий, тантал, вольфрам и молибден. В сплавах титана с этими элементами твердый β -раствор может сохраняться до комнатной температуры, не претерпевая эвтектоидного распада;

— на *эвтектоидообразующие β -стабилизаторы* ($\beta_{\text{э}}$ -стабилизаторы). К их числу относятся кремний, хром, марганец, железо, медь, никель, кобальт и водород. В сплавах титана с этими элементами при достаточно низкой температуре происходит эвтектоидный распад β -фазы по реакции $\alpha \rightarrow \beta + \gamma$, где γ – промежуточные фазы Ti_5Si_3 , TiCr_2 , TiMn , TiFe и др.

Так как β -стабилизаторы снижают температуру полиморфного превращения, то к легированию ими жаропрочных сплавов надо относиться с осторожностью, чтобы не снижались рабочие температуры. Наличие $\beta_{\text{э}}$ -стабилизаторов в сплавах, работающих при повышенных температурах, может привести к эвтектоидному распаду β -фазы, что вызовет резкое снижение пластичности.

3. *Нейтральные упрочнители*, т. е. элементы, мало влияющие на температуру полиморфного превращения в титане, но заметно его упрочняющие. К ним относятся олово, цирконий, германий, гафний и торий.

Алюминий – важнейший легирующий элемент в титановых сплавах, стабилизирует α -фазу и присутствует в большинстве промышленных титановых сплавов в количестве от 1,5–2 % до 6–6,5 %. При более высоком содержании алюминия возможно образование промежуточной фазы α_2 (Ti_3Al , имеет ГП решетку), которая их охрупчивает и вызывает потерю термической стабильности при содержании > 6–8 % Al.

Молибден – один из основных легирующих элементов большинства титановых сплавов. Растворимость его в α -Ti не превышает 1 %, а β -стабилизирующий эффект является максимальным. Для фиксации однофазной β -структуры закалкой достаточно иметь в сплаве 11 % Mo. Его введение эффективно повышает температуру рекристаллизации, прочность сплавов при комнатной и повышенных температурах, обеспечивает интенсивное растворное упрочнение – заметно повышает модули упругости α -Ti, что означает повышение сил межатомной связи.

Легирование *хромом* обеспечивает в сплавах высокую прочность при хорошей пластичности и эффективность упрочняющей термиче-

ской обработки, но только при добавке молибдена. Это связано с тем, что в системе Ti–Cr при температуре 667 °С происходит неинвариантное эвтектоидное превращение $\beta \rightarrow \alpha + \text{TiCr}_2$ и образующееся соединение TiCr_2 снижает пластичность сплава, а вводимый молибден может затормозить эвтектоидное превращение.

Введение *олова* слабо влияет на температуру полиморфного превращения титана, но существенно повышает технологичность сплавов при холодной деформации и увеличивает эффект старения, что обусловлено упрочнением α -фазы.

Палладий и *платину* добавляют к чистому титану для повышения его стойкости в сильных коррозионных средах, в частности в минеральных кислотах.

Структура титановых сплавов, легированных α - или β -стабилизаторами и нейтральными упрочнителями, состоит из α - и β -фаз с разным их количественным соотношением. Поэтому далее будет рассмотрено формирование структуры при разных условиях кристаллизации, деформации и термической обработки.

В титане основным превращением является полиморфное $\alpha\text{-Ti} \leftrightarrow \beta\text{-Ti}$, которое происходит в соответствии с принципом структурного соответствия Данкова—Конобеевского: кристаллографические плоскости и направления плотнейшей упаковки в β - и α -фазах взаимно параллельны, что соответствует минимуму поверхностной энергии в данном объеме. В результате внутри β -зерен α -фаза образуется в виде пачек (колоний) параллельных пластин, т. е. формируется видманштеттова структура (рис. 3.2).

В иодидном титане не удается зафиксировать β -фазу при комнатной температуре даже частично, и его структура представляет собой зерна α -фазы с правильными (в случае медленного охлаждения) или зубчатыми (в случае резкого охлаждения) межзеренными границами.

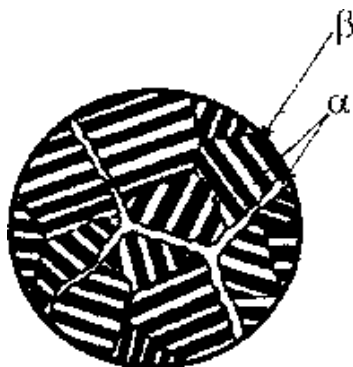


Рис. 3.2. Схема видманштеттовой структуры титановых сплавов

Наличие примесей в титане даже в небольшом количестве приводит к тому, что α -Ti при $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении в процессе медленного охлаждения образуется в форме пластин (рис. 3.3 а), а после деформации и отжига в α -области изменяется форма кристаллов α -фазы: зерна становятся полиэдрическими (рис. 3.3 б).

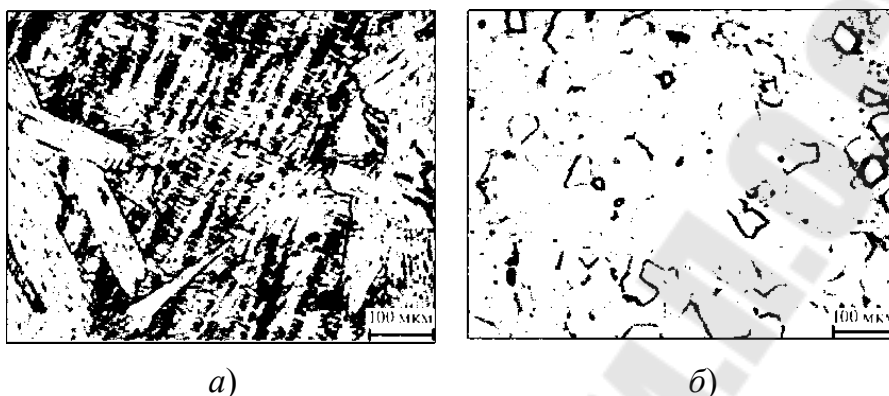


Рис. 3.3. Микроструктура сплава ВТ1-0 (технический титан) с пластинчатой α -фазой (а) и микроструктура сплава ВТ5-1 (Ti—5 % Al) с полиэдрической α -фазой (отжиг при 820 °С, 1 ч) (б)

В α -сплавах, которые по равновесным диаграммам состояния относятся к одно-фазным, практически всегда присутствует вторая фаза. Количество этой фазы увеличивается по мере повышения содержания легирующих элементов и может составлять 1—2 %. В структуре вторая фаза расположена в виде тонких прослоек по границам α -пластин (рис. 3.4) или в виде частиц на границах α -зерен.

К β -сплавам относятся не только сплавы со стабильной β -фазой при комнатной температуре, но и сплавы с метастабильной β -фазой, полученной в результате ускоренного охлаждения. В β -сплавах после рекристаллизационного отжига структура представлена зернами полиэдрической формы, размер которых зависит от состава и условий отжига сплава.

Структура ($\alpha+\beta$)-сплавов более разнообразна. Это определяется:

- наличием двух фаз (α и β) и различным их количественным соотношением;
- возможностью образования мета-стабильных фаз, являющихся продуктами незавершенного $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения;
- широким диапазоном изменения размера и формы структурных составляющих.

В настоящее время широко распространено описание структуры двухфазных титановых сплавов по форме структурных составляющих (чаще всего по форме α -фазы): пластинчатая или глобулярная.



Рис. 3.4. Пластинчатая α -фаза в сплаве VT5 (Ti – 5,1 % Al)
(отжиг при 820 °С в течение 1 ч)

Пластинчатая структура характеризуется, как правило, наличием сравнительно крупных исходных β -зерен с α -оторочкой по границам. Внутренний объем β -зерен расчленен α -пластинами, собранными в пачки (их называют также α -колониями). В пределах одной пачки α -пластины параллельны и имеют одинаковую кристаллографическую ориентировку, α -пластины могут быть разделены прослойками β -фазы.

В структуре *глобулярного типа* α -фаза имеет равноосную форму: сфероидальную, дискообразную, почти прямоугольную и т. д. Часто встречаются смешанные глобулярно-волокнистые или глобулярно-пластинчатые структуры (рис. 3.5).

Легирование технического титана α -стабилизаторами (Al, N, O) повышает температуру ($\beta \rightarrow \alpha$)-перехода, что приводит к резкому укрупнению зерен β -фазы при повышенной температуре и, как следствие, параметров образующейся из нее α -фазы – размеров α -колоний и толщины α -пластин.

Добавление β -стабилизаторов снижает температуру $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения и увеличивает количество β -фазы в сплаве, замедляет рост β -зерен, что способствует измельчению всех структурных составляющих.

Легирование нейтральными упрочнителями мало изменяет количественные характеристики структуры.

Структура титановых сплавов в литом состоянии, как и структура других сплавов, зависит от следующих факторов: перегрев расплава, скорость кристаллизации, химический состав.

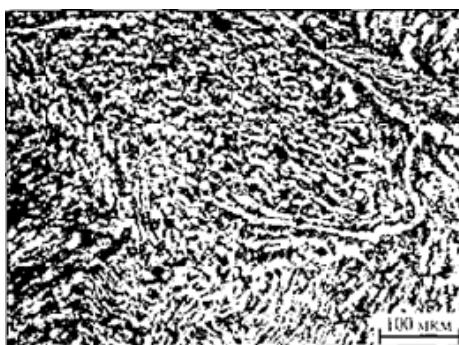


Рис. 3.5. α -фаза (светлая) глобулярного типа в смешанной структуре сплава ОТ4 (Ti — 4,2 % Al — 1,4 % Mn) (отжиг при 750 °С в течение 1 ч)

Перегрев расплава и замедленное охлаждение приводят к формированию грубозернистой структуры. Во избежание этого уменьшают перегрев и увеличивают скорость кристаллизации. Последнее реализуется при уменьшении сечения слитков и при получении гранул.

Сильное влияние на внутри зеренную структуру титановых сплавов в литом состоянии оказывает их химический состав. Микроструктура слитков технического титана, однофазных α -сплавов, а также мало- и среднелегированных ($\alpha+\beta$)-сплавов характеризуется грубопластинчатым внутризеренным строением. По мере увеличения степени легирования толщина α -пластин уменьшается при одновременном уменьшении размеров колоний пластин, имеющих одинаковую или близкую ориентировку. Аналогичный характер изменения микроструктуры слитков наблюдается и при увеличении скорости охлаждения. При высоких скоростях фиксируют мартенситную структуру (рис. 3.6). В высоко легированных титановых ($\alpha+\beta$)-сплавах присутствует дисперсная пластинчатая α -фаза.

Структура деформированных титановых сплавов в значительной степени определяется температурно-скоростными условиями деформации.

При деформации в α -области α -сплавов с пластинчатой структурой колония состоящая из α -пластин, деформируется как одно целое. При этом α -пластины изгибаются, вытягиваются вдоль направления течения металла, а горячедеформированные α -пластины имеют субзеренную структуру.

Границы субзерен часто стремятся расположиться перпендикулярно границам α -пластин, образуя так называемую бамбуковую структуру. В случае прохождения процессов рекристаллизации в

структуре на фоне извилистых α -пластин появляются новые равноосные α -зерна.

После деформации в β -области и охлаждения в реальных условиях структура α -сплавов характеризуется пластинчатым строением и почти не имеет признаков деформации. Причем строение и размер α -пластин зависят в основном не от режимов деформации в β -области, а от условий охлаждения. В некоторых случаях α -колонии сильно вытянуты в одном направлении, что, по-видимому, является следствием их роста в деформированных β -зернах. В случае протекания процессов рекристаллизации (полигонизации) растущие при охлаждении в β -области α -пластины становятся короче и тоньше.

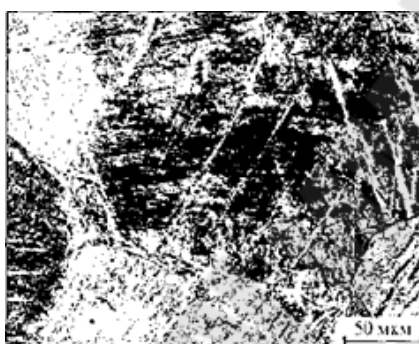


Рис. 3.6. Мартенсит в сплаве VT16 (2,8 %Al, 5 % Mo, 4,5 % V)
(закалка в воде с температуры 830 °С)

Структура двухфазных ($\alpha+\beta$)-сплавов сильно зависит от скорости охлаждения после горячей деформации как при температурах ($\alpha+\beta$)-области, так и β -области. Это связано с полиморфным превращением, в результате которого в процессе всего охлаждения происходит изменение количественного соотношения и состава фаз.

Процесс формирования структуры при деформации двухфазных сплавов может осуществляться в трех разных температурных условиях:

- целиком в однофазной β -области;
- в двухфазной ($\alpha+\beta$)-области;
- начаться в β -области, а закончиться в ($\alpha+\beta$)-области.

При отпуске и старении закаленных титановых сплавов происходит распад метастабильных фаз. Если при нагреве закаленного сплава происходит распад мартенсита, применяют термин «отпуск»; если распадаются пересыщенные растворы, обусловленные переменной и уменьшающейся с понижением температуры растворимостью, то используют термин «старение».

В титановых сплавах, как было показано выше, при закалке образуются как пересыщенные твердые растворы, обусловленные переменной растворимостью, так и мартенситные фазы, причем в структуре закаленного сплава одновременно могут быть метастабильные фазы мартенситного и немартенситного типов. Поэтому далее используется термин «старение» независимо от типа распадающихся метастабильных фаз.

Старение для упрочнения титановых сплавов обычно проводят при 450—600 °С. При более низких температурах старения в Р-фазе может образоваться метастабильная ω -фаза, сильно охрупчивающая сплав.

При старении после закалки метастабильные фазы распадаются с образованием дисперсной смеси α - и β -фаз.

При металлографических исследованиях участки структуры, претерпевшие распад, выглядят темными из-за сильно развитой межфазной поверхности (рис. 3.7).

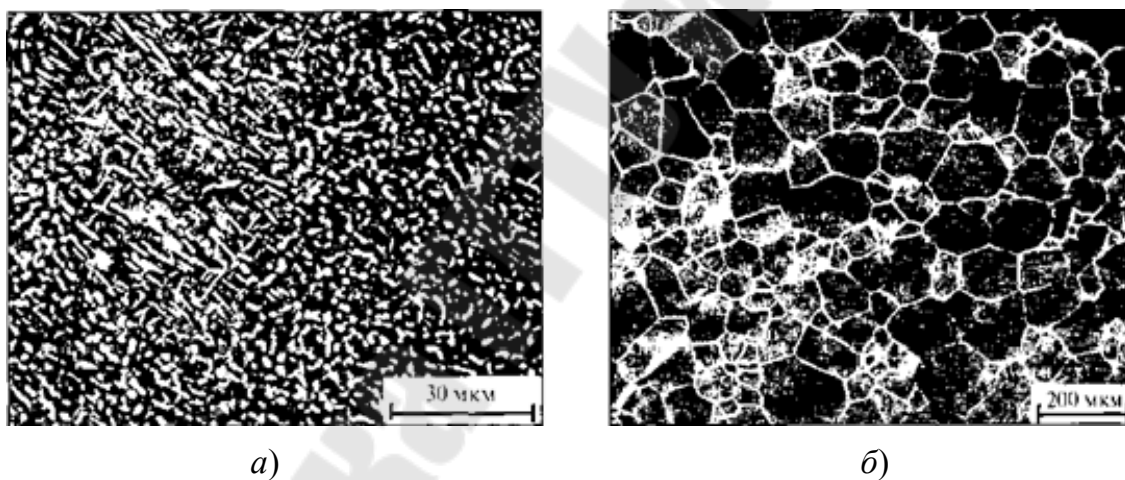


Рис. 3.7. Сплав ВТ16 (Ti - 2,8 % Al - 5 % Mo - 4,5 % V) после закалки в воде с температуры 820 °С и старения при температуре 580 °С в течение 1 ч (светлая — α -фаза, темные — дисперсные продукты распада (β_M -фазы) (а) и сплав ВТ15 после закалки в воде с температуры 790 °С и старения при температуре 480 °С, 25 ч +560 °С, 0,4 ч (б)

В системах с эвтектоидообразующими β_3 -стабилизаторами α_M -фаза, зафиксированная закалкой, распадается с выделением интерметаллидной γ -фазы. Выделению стабильной γ -фазы предшествует образование зон ГП, которые представляют собой когерентные плоские образования.

В богатых алюминием сплавах (при содержании $\sim 5\%$ Al) в пересыщенной α -фазе при старении и изотермической обработке происходят процессы упорядочения, которые начинаются на дислокациях и дефектах упаковки, в результате чего образуются когерентные эллипсоидные частицы α_2 -фазы с полностью упорядоченной структурой, разделенные неупорядоченной α -фазой.

3.1.2.2. Промышленные титановые сплавы

Состав литейных и деформируемых титановых сплавов совпадает, поэтому общепринятого деления на эти две группы нет. В настоящее время наиболее распространена классификация промышленных титановых сплавов по степени соответствия их химического состава второй критической концентрации $C_{кр}^{II}$.

Для проведения такой классификации вводится так называемый коэффициент β - стабилизации (K_β):

По величине K_β промышленные титановые сплавы разделяют на шесть групп:

- 1) α -сплавы (не содержат β -стабилизаторов, $K_\beta = 0$);
- 2) псевдо- α -сплавы ($0,09 \leq K_\beta \leq 0,25$);
- 3) $(\alpha+\beta)$ -сплавы мартенситного типа ($0,27 \leq K_\beta \leq 0,83$);
- 4) $(\alpha+\beta)$ -сплавы переходного типа ($K_\beta = 1 - 1,1$);
- 5) псевдо- β -сплавы ($1,7 < K_\beta < 2,5$);
- 6) β -сплавы ($K_\beta \geq 3$).

Согласно ГОСТ 19807—91 российские промышленные титановые сплавы обозначают буквами «АТ», «ВТ» или «ОТ», за которыми стоят одна или две цифры, указывающие на порядковый номер сплава. Если сплав используется не только как деформируемый, но и как литейный, то обозначение его марки заканчивается буквой «Л» (например, ВТ5Л, ВТ31Л, ВТ9Л и др.). В литейных сплавах допускается большее содержание примесей по сравнению с деформируемыми сплавами.

Отдельные титановые сплавы обозначают только цифрами. Марка таких сплавов состоит из четырех цифр (две первые – 42), из которых последние две цифры также обозначают порядковый номер сплава (например, 4201). Состав и механические свойства промышленных титановых сплавов разных групп приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Средний состав (ГОСТ 19807—91) и механические свойства деформируемых титановых сплавов (Б.А. Колачев)

Марка сплава	Состав, %				Механические свойства		
	Al	V	Mo	Другие элементы	σ_b , МПа	δ , %	КСУ, Дж/см ²
α-сплавы							
BT1-00	-	-	-	-	300-450	20	100
BT1-0	-	-	-	-	350-550	15	70
BT5	5,1	-	-	-	750-950	8	30
BT5-1	5,0	-	-	2,5 Sn	800-1000	8	40
Псевдо-α-сплавы							
OT4-1	1,7	-	-	1,8 Mn	550-750	12	45
BT20	6,3	1,6	1,2	2,0 Zr	950-1150	10	40
AT3	3	-	-	1,5 (Fe+Si+Cr+B)	750-900	16	70
($\alpha+\beta$)-сплавы мартенситного типа							
BT6	6,1	4,4	-	-	900-1050	8	25
BT14	4,5	1,4	3,1	-	900-1000	8	30
BT 16	2,8	4,5	5,0	-	850-950	14	50
BT9	6,9	-	3,3	1,9 Zr; 0,3 Fe	1000-1250	7	25
($\alpha+\beta$)-сплавы переходного типа							
BT22	5,2	4,7	4,7	1,3 Cr; 1,0 Si	1050-1300	8	25
BT30	-	-	11	5,5 Zr; 4,5 Sn	700-750	30	-
псевдо-β-сплавы							
BT32	3,0	8	8	1,3 Fe; 1,3 Cr	850-900	20	-
BT35	3,0	15,0	1,0	1,0 Zr; 3,0 Sn	800-900	15	-
BT19	3,0	3,5	5,5	1,0 Zr; 5,5 Cr	1000-1050	11	-
β-сплавы							
4201	-	-	33	-	800-850	18	45

α -Сплавы ($K_\beta = 0$). К их числу относятся технический титан, а также сплавы, легированные алюминием и нейтральными упрочнителями — оловом и цирконием.

Сплавы этого класса отличаются повышенной жаропрочностью, высокой термической стабильностью, отсутствием хладноломкости, хорошей свариваемостью. Эти сплавы однофазны, поэтому не возникает охрупчивания в шве и в околошовной зоне.

К недостаткам α -сплавов следует отнести их сравнительно невысокую прочность, они термически не упрочняются.

подавляющее большинство титановых сплавов содержит в качестве легирующего элемента алюминий, который повышает прочность и жаропрочность, снижает плотность и уменьшает склонность к водородной хрупкости. При содержании $Al > 5\%$ технологическая пластичность сплавов невелика. С увеличением содержания алюминия повышаются рабочие температуры α -Ti сплавов, но возникает опасность их охрупчивания в результате выделения α_2 -фазы. Сплавы этого класса склонны к водородной хрупкости.

К α -сплавам относят технически чистый нелегированный титан марок ВТ 1-00 и ВТ1-0 (сумма примесей не $> 0,9$ и $1,7\%$ соответственно).

Наиболее широко используют титан ВТ1-0, содержащий не $> 0,7\%$ Al, $0,3\%$ Fe, $0,1\%$ C, $0,2\%$ O, $0,04\%$ N и $0,01\%$ H. Его применяют для изготовления трубопроводов и емкостей для перекачки и хранения агрессивных жидкостей.

Родоначальником промышленных титановых сплавов является двойной сплав Ti–5%Al (ВТ5), который в настоящее время используют только для фасонного литья.

Из α -сплавов наиболее широко применяют для производства разнообразных полуфабрикатов (листов, прутков, штамповок) сплав ВТ5-1. Он термически не упрочняется, хорошо сваривается, отличается достаточно высокими механическими свойствами ($\sigma_B=800-1000$ МПа; $\delta = 8\%$; $KCU=40$ Дж/см²), нашел широкое применение в различных отраслях техники, включая криогенную технику. Сплав жаропрочен до температур, не превышающих 450°C .

Псевдо- α -сплавы ($0,09 \leq K_\beta \leq 0,25$). Эти сплавы содержат до $1-2,5\%$ β -стабилизаторов, а также алюминий и нейтральные упрочнители. Поэтому в их структуре в отожженном состоянии присутствует $2-6\%$ (об.) β -фазы. Небольшое количество β -фазы оказывает положительное влияние на пластичность псевдо- α -сплавов при комнатной, особенно при повышенных температурах. Поэтому эти сплавы более технологичны при обработке давлением по сравнению с α -сплавами, содержащими повышенное количество алюминия (ВТ5 и ВТ5-1). При одинаковой пластичности псевдо- α -сплавы на $10-20\%$ прочнее α -сплавов, что объясняется их более мелкозернистой и гетерогенной структурой. Псевдо- α -сплавы с повышенным содержанием алюминия ($6-7\%$) отличаются высокой жаропрочностью и используются при максимально высоких рабочих температурах ($550...600^\circ\text{C}$).

Образующаяся при закалке мартенситная α' -фаза в этих сплавах по своим механическим свойствам мало отличается от равновесной α -фазы. Поэтому псевдо- α -сплавы упрочняющей термической обработке не подвергают.

При комнатной температуре псевдо- α -сплавы имеют структуру, состоящую в основном из α -фазы. В свою очередь β -фаза металлографически при средних увеличениях не обнаруживается, что связано с малым ее количеством.

Псевдо- α -сплавы можно разделить на два типа: высокотехнологичные сплавы малой и средней прочности; высокожаропрочные сплавы.

Наиболее широкое применение в промышленности среди псевдо- α -сплавов получили сплавы ОТ4-0, ОТ4-1 и ОТ4.

В серии сплавов ОТ с повышением содержания алюминия и марганца прочность возрастает, а пластичность и технологичность ухудшаются. Сплавы этого типа применяют в отожженном состоянии для производства деталей с применением сварки, штамповки и гибки, работающих до температуры 350 °С. Сплав ОТ4-1 относится к числу наиболее технологичных. Он легко штампуется, но имеет сравнительно невысокую прочность. Основными легирующими элементами жаропрочных псевдо- α -сплавов являются алюминий, олово и цирконий. Алюминий не только повышает жаропрочность псевдо- α -сплавов, но и увеличивает растворимость изоморфных β -стабилизаторов в α - фазе, создавая дополнительные возможности растворного упрочнения этими элементами. При содержании ~ 4–6 % Al растворимость в α -фазе (при 550–800 °С) таких элементов, как ванадий, ниобий, молибден, хром, марганец, железо возрастает на 1–1,5 %. Жаропрочность псевдо- α -сплавов определяется не только их химическим составом, она также существенно зависит от их тонкой структуры. Чем стабильнее субструктура, тем при прочих равных условиях выше жаропрочность. Например, формирование полигонизованной субструктуры способствует повышению жаропрочности.

Сплав ВТ20 разрабатывали как более прочный листовой сплав по сравнению с ВТ5-1. Гарантированное временное сопротивление разрыву листов из сплава ВТ20 составляет 950 вместо 750 МПа для сплава ВТ5-1 при практически одинаковом относительном удлинении и поперечном сужении ($\delta \sim 9\%$ и $\psi \sim 27\%$). Упрочнение сплава ВТ20 обусловлено его легированием помимо алюминия цирконием и небольшими количествами молибдена и ванадия. Технологическая пла-

стичность сплава ВТ20 ниже, чем сплавов типа ОТ4 из-за большого содержания алюминия, но он хорошо деформируется в горячем состоянии и поставляется в виде листов, плит, прутков, профилей, поковок, штамповок. Листовую штамповку сплава можно проводить лишь при 800–900 °С. Сплав ВТ20 отличается высокой жаропрочностью ($\sigma = 570$ МПа). Он хорошо сваривается, прочность сварного соединения равна прочности основного металла. Сплав предназначен для изготовления изделий, работающих длительное время при температурах до 450–500 °С. Он довольно широко применяется для изготовления ответственных сварных конструкций самолетов.

В структуре сплава АТЗ при комнатной температуре присутствует α -фаза и небольшое количество Р-фазы. Данный сплав сохраняет высокую пластичность и ударную вязкость, вплоть до температур жидкого водорода. Выдержка после закалки при температуре 400 °С в течение 100 ч не приводит к существенным изменениям механических свойств. Из сплава АТЗ изготавливают детали, работающие в сложных условиях нагружения.

Единственный вид конечной термообработки α -сплавов и псевдо- α -сплавов – отжиг для снятия наклепа и уменьшения остаточных напряжений.

($\alpha + \beta$)-сплавы мартенситного типа ($0,27 \leq K_{\beta} \leq 0,83$). В отожженном состоянии эти сплавы имеют двухфазную структуру с содержанием β -фазы в количестве от 5 до 25 % (об.). После закалки с температур выше $T_{кр}$, но ниже $T_{пт}$, в этих сплавах в зависимости от природы β -стабилизаторов образуются мартенситные фазы α' или α'' . Последующее старение закаленных сплавов позволяет существенно повысить их прочность. Эффект термической обработки возрастает по мере увеличения коэффициента K_{β} , поэтому большинство двухфазных титановых сплавов мартенситного типа используют в промышленности как в отожженном, так и в термически упрочненном состоянии.

Двухфазные ($\alpha + \beta$)-сплавы условно можно разделить на две группы:

- 1) сплавы средней (ВТ6) и высокой прочности (ВТ14, ВТ16), используемые при комнатной и невысоких температурах;
- 2) жаропрочные сплавы (ВТЗ-1, ВТ8, ВТ9), используемые при температурах до 450...550 °С.

Сплавы средней и высокой прочности в зависимости от назначения используют в отожженном или термически упрочненном состоянии.

На микроструктуру отожженных сплавов сильное влияние оказывают температура отжига и скорость охлаждения с этой температуры, а в случае упрочняющей термической обработки – температура нагрева под закалку и последующего старения.

Сплав ВТ6 (международное обозначение Ti6Al4V) – это самый универсальный по применению (включая протезы в хирургии) титановый сплав, из которого получают все виды полуфабрикатов. Из сплава ВТ6 получают прутки, трубы, профили, поковки, штамповки, плиты, листы. Он сваривается всеми традиционными видами сварки, в том числе и диффузионной. При электроннолучевой сварке прочность сварного шва практически равна прочности основного материала. Сварные соединения подвергают отжигу для снятия напряжений при температурах 600–700 °С длительностью не менее часа.

Термическое упрочнение сплава ВТ6 состоит из закалки с температур 880–950 °С и старения при 450–550 °С в течение 2–8 ч, что обеспечивает некоторое повышение прочностных характеристик (на 20–30 %) при незначительном падении пластичности.

Сплав ВТ14 применяют в отожженном и термически упрочненном состоянии. Он предназначен для получения листов, прутков, профилей, поковок и штамповок. Листы из сплава ВТ14 удовлетворительно штампуются в нагретом и холодном состояниях; из листов этого сплава можно изготавливать всевозможные листовые детали. Сплав удовлетворительно сваривается всеми видами сварки и применяется для изготовления нагруженных деталей, работающих до 400 °С.

Сплав ВТ16 предназначается главным образом для изготовления крепежных деталей — болтов, винтов, заклепок и т. п. Основным видом полуфабриката, изготавливаемого из этого сплава, является прутки диаметром от 4 до 20 мм, полученный прокаткой или волочением.

Благодаря высокому содержанию α -фазы отожженный сплав ВТ16 обладает высокой пластичностью и технологичностью ($\delta = 14\%$). Он хорошо деформируется как в горячем, так и в холодном состоянии, что обусловлено не только большим количеством β -фазы, но и малым содержанием алюминия.

Закалку сплава осуществляют после нагрева до температур 780–830 °С с охлаждением в воде. Закаленный сплав ВТ16 отличается средней прочностью, малым пределом текучести и высокой пластичностью ($\sigma_b = 900$ МПа, $\sigma_{0,2} = 450-500$ МПа, $\delta = 20\%$). В результате старения при 560–580 °С он эффективно упрочняется ($\sigma_b = 1250$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1100$ МПа, $\delta = 10\%$). Сплав ВТ16 хорошо сваривается; сварные

соединения, выполненные из этого сплава, отличаются высокой пластичностью непосредственно после сварки.

Структура жаропрочных $(\alpha+\beta)$ -сплавов формируется в основном во время горячей деформации полуфабрикатов.

Глобулярная структура равноосного типа обеспечивает высокие показатели прочности, пластичности и предела выносливости при низких значениях ударной вязкости, жаропрочности и особенно вязкости разрушения. Для жаропрочных титановых сплавов наиболее желательна микроструктура корзиночного плетения, обеспечивающая оптимальное сочетание всего комплекса механических свойств. Для зернистой структуры с пластинчатым внутризерненным строением характерны более низкие пластические свойства, но более высокие значения ударной вязкости и сопротивления ползучести.

В зависимости от назначения жаропрочные $(\alpha+\beta)$ -сплавы мартенситного типа подвергают двойному или изотермическому отжигу, закалке и последующему старению, а также ВТМО, которая состоит из закалки с температуры конца горячей деформации и последующего старения.

Закалка из верхней части $(\alpha+\beta)$ -области не вызывает существенных изменений микроструктуры по сравнению с отожженным состоянием. В закаленном состоянии структура жаропрочных $(\alpha+\beta)$ -сплавов состоит из равноосных зерен или пластин α -фазы, мартенсита α' (или α'') с пластинчатым строением и остаточной метастабильной β -фазы.

После старения структура состоит из мелких равноосных зерен α -фазы на фоне дисперсных продуктов распада мартенсита α' (или α'') и β_m -фазы, отличающихся повышенной травимостью.

Широкое распространение получил жаропрочный сплав ВТ9 системы «Ti–Al–Mo–Si», который легирован цирконием, что приводит к повышению прочности почти без снижения пластичности при сохранении достаточно высокой термической стабильности. Данный сплав удовлетворительно деформируется при высоких температурах (1100–850 °С), и из него изготавливают поковки, штамповки и прутки. Сплав может работать до 500 °С.

К достоинствам сплавов $(\alpha+\beta)$ -Ti можно отнести их меньшую склонность к водородной хрупкости по сравнению с α -сплавами и псевдо- α -сплавами. С увеличением содержания β -фазы максимально допустимые концентрации водорода, свыше которых развивается водородная хрупкость, возрастают.

($\alpha+\beta$)-Сплавы переходного типа ($K_\beta = 1-1,1$) по своему химическому составу располагаются между $C_{кр}^{II}$ и $C_{кр}^{III}$. После отжига в ($\alpha+\beta$)-области и медленного охлаждения (с печью) структура этих сплавов состоит из 20–30 % (об.) α -фазы и до 80 % (об.) β -фазы. Если предшествующая деформация проводилась в ($\alpha+\beta$)-области, то отожженный полуфабрикат имеет мелкое зерно бывшей β -фазы. После деформации в β -области β -зерно оказывается более крупным. Типичным представителем сплавов переходного класса является сплав ВТ22.

Сплав ВТ22 относится к сильнолегированным высокопрочным сплавам системы «Ti-Al-V-Mo-Cr-Fe». Сплав обладает хорошей технологической пластичностью при горячей обработке давлением. Из него получают прутки, профили, трубы, поковки, штамповки, плиты. Сплав удовлетворительно сваривается сваркой плавлением, аргонодуговой сваркой, сваркой под флюсом, роликовой и точечной сваркой. После сварки необходимо проводить отжиг для улучшения комплекса механических свойств сварного соединения.

Из сплава ВТ22 могут быть изготовлены поковки и штамповки массой в несколько тонн. Дополнительное упрочнение сплава ВТ22 может быть достигнуто закалкой с температур 720–780 °С и старением при 480–600 °С в течение 4–10 ч. Сплав длительно работает до температур 350–400 °С.

Псевдо- β -сплавы ($1,7 \leq K_\beta \leq 2,5$) относятся к наиболее легированным. Содержание только β -стабилизаторов в них достигает 15–20 %. После закалки из α -области в этих сплавах фиксируется β_m -фаза, которая существенно упрочняется при последующем старении. Поскольку с увеличением содержания β -стабилизаторов температура T_m заметно снижается, то опасаться резкого укрупнения зерна β -фазы при закалке из β -области не приходится. В закаленном состоянии псевдо- β -сплавы имеют высокую пластичность.

После отжига при температурах ниже T_m помимо β -фазы в структуре присутствует небольшое количество α -фазы, расположенной по ее границам. Сплавы этого класса – ВТ32, ВТ35, ВТ19.

К достоинствам псевдо- β -сплавов следует отнести:

– сравнительно легкую обрабатываемость давлением в процессе производства полуфабрикатов. Из-за низкой температуры T_m достаточно большое, оптимальное для горячей обработки давлением количество β -фазы может быть достигнуто при невысоких температу-

рах, поэтому напряжения течения металла при горячей деформации псевдо- β -сплавов невелики;

- высокую технологическую пластичность в закаленном состоянии. Это связано с тем, что β -фаза, имеющая ОЦК решетку, по своей природе более пластична, чем гексагональная α -фаза примерно такой же степени легированности. В закаленном состоянии β -сплавы имеют невысокую прочность, большое относительное удлинение и поперечное сужение и поэтому хорошо обрабатываются давлением;

- большой эффект термического упрочнения. Это связано с большим пересыщением закаленной β -фазы, распад которой при старении обеспечивает повышение прочности сплавов в 1,5–1,7 раза;

- высокую прокаливаемость. Сплавы прокаливаются практически при всех сечениях промышленных полуфабрикатов;

- более удачное, по сравнению со сплавами других групп сочетание механических и эксплуатационных свойств: высокая прочность, удовлетворительная пластичность, вязкость разрушения, сопротивление коррозионному растрескиванию;

- высокую коррозионную стойкость, особенно при большом содержании молибдена;

- малую склонность β -титановых сплавов к водородной хрупкости.

На свойства псевдо- β -сплавов примеси внедрения оказывают большее влияние, чем на свойства α - и ($\alpha+\beta$)-сплавов. При повышенном их содержании, в частности кислорода, в структуре закаленных сплавов появляются строго ориентированные игольчатые выделения α -фазы, которые служат концентраторами напряжений. Кислород сильно ускоряет эвтектидный распад P -фазы и может быть причиной появления по границам зерен интерметаллидов, что отрицательно влияет на пластичность сплавов.

Сплав ВТ35 легирован алюминием, что облегчает преодоление технологических трудностей при литье слитков, способствует подавлению $\beta \rightarrow \omega$ -превращения, увеличивает эффект старения из-за растворного упрочнения выделяющейся при старении α -фазы, понижает плотность сплава. Варьируя режимы закалки и старения, можно получить широкий диапазон механических свойств ($\sigma_B = 1100\text{--}1400$ МПа; $\delta = 18\text{--}4\%$).

Сплав предназначен для изготовления ответственных деталей самолетостроения, длительно работающих до температур 260–300 °С.

Сплав ВТ19 достаточно технологичен как при горячей, так и при холодной обработке давлением. Этот сплав поставляется в виде поковок, штамповок, прутков, плит и листов толщиной 10–0,8 мм.

Сплав ВТ32 системы «Ti–Al–V–Mo–Cr–Fe» относится к наиболее сильно β -стабилизированным отечественным псевдо- β -сплавам, в нем β -фаза настолько стабильна, что она не распадается даже при охлаждении в выключенной печи. По стандартным механическим свойствам он не сильно отличается от сплава ВТ35.

β -Сплавы ($K_\beta \geq 3$). Сплавы на основе термодинамически стабильной β -фазы не нашли широкого применения, так как не имеют значительных преимуществ, которые бы оправдывали их производство, по сравнению с другими титановыми сплавами.

Для сплава 4201 характерно большое содержание молибдена (29–35 %). Этот сплав отличается высокой коррозионной стойкостью. В ряде случаев он заменяет тантал, коррозионностойкие никелевые сплавы и даже золото и платину. Сплав отличается высокой технологической пластичностью, хорошо сваривается всеми видами сварки. Сплав поставляют в виде плит, листов, лент, фольг, поковок, штамповок, труб и профилей.

Недостатки β -титановых сплавов:

- невысокая термическая стабильность, в результате чего их нельзя применять для длительной работы при температурах выше 350 °С;
- затруднения при сварке, обусловленные ростом зерна в околошовной зоне и ликвацией в сварном соединении;
- большой разброс механических свойств, вызванный химической неоднородностью сплавов в связи с высокой степенью их легирования и большой чувствительностью процесса старения к содержанию примесей внедрения;
- сравнительно высокая плотность (4,7–5,0 г/см³).

Для фасонного литья широко применяют титан и его сплавы: ВТ5Л, ВТ6Л и ВТ9Л, которые по составу практически совпадают с аналогичными деформируемыми сплавами. В литейных сплавах допускается большее содержание примесей по сравнению с деформируемыми сплавами.

Наиболее широко используют сплав ВТ5Л, что обусловлено его высокими литейными свойствами, простотой технологии получения из него отливок, распространенностью и недефицитностью единственного в нем легирующего элемента алюминия, удовлетворительной

пластичностью и ударной вязкостью отливок. Структура данного сплава представлена в основном пластинчатыми зернами α -фазы внутри исходного β -зерна. Сплав не склонен к образованию горячих трещин, хорошо сваривается, предназначен для фасонных отливок, длительно работающих до 400 °С.

Сплав ВТ6Л отличается более высокими прочностными характеристиками по сравнению со сплавом ВТ5Л при почти такой же пластичности. Сплав ВТ6Л хорошо сваривается. Применение этого сплава обеспечивает создание надежных сварных конструкций в сочетании с деформированными полуфабрикатами из того же сплава. Для снятия остаточных напряжений отливки подвергают 1–2 ч отжигу, предпочтительнее вакуумному, при 750 °С.

Сплав ВТ9Л является литейным вариантом жаропрочного сплава ВТ9 и предназначен для изготовления литых деталей, работающих при температурах 500–550 °С.

Ученые из Австралии и США провели успешные испытания титано-медных сплавов для трехмерной печати (рис. 3.8). Разработка найдет применение в создании медицинской техники, военных и аэрокосмических технологиях. Статья ученых опубликована в журнале Nature.



Рис. 3.8. Внешний вид изделия, напечатанного трехмерным способом из титано-медного сплава

Современные титановые сплавы в процессе трехмерной печати при охлаждении часто кристаллизуются не в самой удачной форме – в виде столбцов. Это делает их склонными к растрескиванию или образованию дефектных структур. В отличие от алюминия или других широко используемых металлов, ученые до сих пор не нашли такой

добавки для титана, которая могла бы улучшить микроструктуру материала.

Теперь ученые представили новый титановый сплав с добавлением меди, который решил проблему. По словам исследователей, им удалось добиться того, чтобы кристаллиты внутри материала росли одинаково во всех направлениях, а не в виде столбцов. Сплавы с такой микроструктурой могут выдерживать гораздо более высокие напряжения и в них будут реже образовываться дефекты.

«Титано-медные сплавы – это один из вариантов применения нашей технологии модификации материалов, – отметил один из исследователей, старший научный сотрудник Государственного объединения научных и прикладных исследований (Австралия) Марк Гибсон. – Но есть также ряд других легирующих элементов, которые, вероятно, смогут оказать аналогичные эффекты. Все это может найти применение в аэрокосмической и биомедицинской промышленности».

Авторы работы предполагают, что новое поколение сплавов может увеличить темпы роста производства и позволить производить более сложные детали с помощью 3D-печати (рис. 3.9).

Титановый сплав Ti6Al4V ELI марки 23 от SLM Solutions – это разновидность сплава Ti6Al4V марки 5 с высокой степенью чистоты, наиболее широко используемого в мире сплава на основе титана. Благодаря высокой прочности, низкой плотности и хорошей коррозионной стойкости, сплав Ti6Al4V хорошо подходит для производства деталей в аэрокосмической и автомобильной промышленности, энергетике, а также в биомедицине.

Титановый сплав TiGdII – марка титана коммерческой чистоты с прекрасной биосовместимостью и хорошими механическими свойствами. Этот сплав широко используется во множестве областей, где необходимы отличная коррозионная стойкость, прочность, пластичность и низкая плотность, – медицине, энергетике, химической и нефтехимической промышленности, аэрокосмической индустрии.

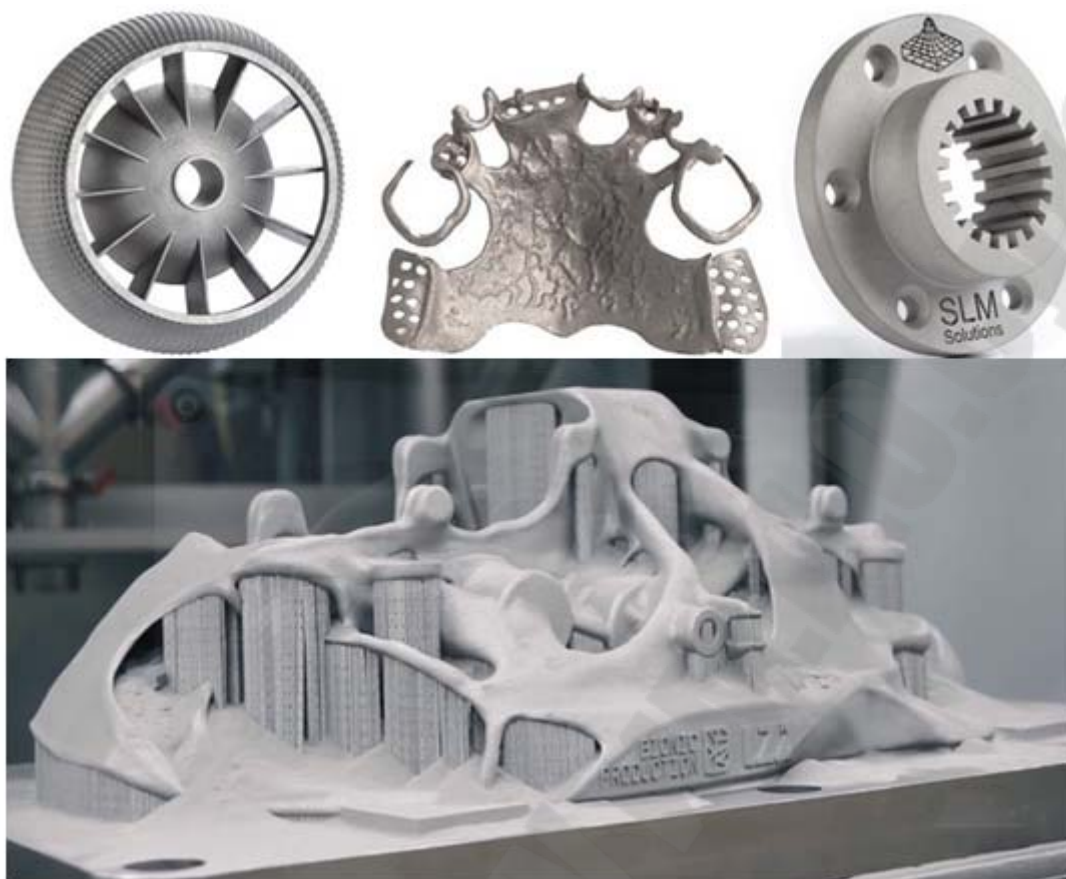


Рис. 3.9. Примеры изделий из титановых сплавов, созданные при помощи 3D-печати

Rematitan – это титановый порошковый сплав, сертифицированный для использования на профессиональных установках для 3D печати, разработанных компанией Concept Laser GmbH.

Базовая область применения данного материала – изготовление стоматологических конструкций различного типа и назначения. С его помощью можно вывести на новый уровень качества процессы производства протезов, коронок, бюгелей, имплантатов и других реставрационных изделий.

Химический состав:

Ti – 90%, Al – 6%, V – 4%

Другие элементы <1% - N, C, H, Fe, O.

Технические характеристики:

Предел текучести $\sigma_{0,2}$ - 950 МПа;

Предел прочности на разрыв σ_b - 1005 МПа;

Относительное удлинение при разрыве δ - 10 %;

Модуль упругости E – 115 ГПа;

Температура плавления – 1604...1655°C;

Плотность ρ - 4,5 г/см³;

Прочность соединения металла с керамикой (испытание на изгиб) – 25...37МПа;

Биосовместимость – не замечено появление клеточных токсичных субстанций;

Коррозионная стойкость – статичное испытание погружением в кислоту – 200 мкг/см².

Нитинол (англ. nitinol, никелид титана, название произошло от англ. nickel – никель, англ. titanium – титан, англ. Naval ordnance laboratory, сокр. NOL – Лаборатория морской артиллерии США) – интерметаллид, соединение титана и никеля, в процентном соотношении 45 % титана и 55% никеля и с равным количеством атомов каждого вещества. Название получил из сочетания формулы (NiTi) и сокращения названия места, где был разработан (Naval Ordnance Laboratory→NOL). Необычно то, что данное соединение обладает свойством памяти формы. Если деталь сложной формы подвергнуть нагреву до красного каления, то она запомнит эту форму. После остывания до комнатной температуры деталь можно деформировать, но при нагреве выше 40 °С она восстановит первоначальную форму. Такое поведение связано с тем, что, фактически, этот материал является интерметаллидом, а не классическим сплавом, и свойства исходных материалов (Ni, Ti) практически в нем не выражены. Уникальным его делает свойство, благодаря которому при закалке взаимное расположение атомов упорядочивается, что приводит к запоминанию формы.

Открытие эффекта памяти формы восходит к 1932 году, когда шведский исследователь Арне Оландер первым заметил это свойство в золото-кадмиевых сплавах. Такой же эффект обнаружен в медно-цинковых сплавах в начале 1950-х. Советские металлурги Г. В. Курдюмов и Л. Г. Хандрос в 1948 году предсказали, а в 1949 году обнаружили сплав на основе алюминиевой бронзы, наделённый способностью после значительных пластических деформаций восстанавливать первоначальную форму при нагреве до определённой температуры. В 1980 году это изобретение было признано открытием и стало известно как эффект Курдюмова (Явление термоупругого равновесия при фазовых превращениях мартенситного типа – эффект Курдюмова. Открытие №239 от 8 марта 1948 г. в части теоретического предсказания явления и 17 марта 1949 г. в части его экспериментального обнаружения). В 1962 году Уильям Бюлер вместе с Фредериком Вангом обнаружили сильный эффект памяти формы у сплава на основе нике-

ля и титана в ходе исследований в военно-морской лаборатории. Хотя и сразу было осознано потенциальное применение нитинола, реальные попытки коммерциализации сплава произошли спустя десять лет. Эта задержка возникла в значительной степени из-за чрезвычайной трудности плавления, переработки и обработки сплава.

Производство нитинола. Производство сплава – достаточно сложный процесс, состоящий из нескольких стадий: плавка, переплавка, литьё, придание необходимой формы.

Производство осложнено тем, что для получения высококачественного сплава, необходимо тщательно выверять количество первичных компонентов, а при плавлении титан легко взаимодействует с газами, из-за чего плавка проходит с использованием вакуумно-индукционного метода и вакуумно-дуговой переплавки. Так же термообработка нитинола требует высокой точности, так как длительность и температура сильно влияют на температуры фазового преобразования.

При вакуумно-индукционном методе исходный слиток готовят в графитовых печах. Это позволяет получить хорошо смешанный сплав, но при этом возникает некоторое количество соединения титана с углеродом. Вакуумно-дуговая переплавка необходима для уменьшения содержания примесей и включений, а так же обеспечения необходимой литой структуры. Далее следуют литьё для получения заготовок и придание необходимой формы заготовкам.

Физические свойства:

плотность – 6450 кг/м³;

температура плавления – 1300°С;

сверхупругость – выше стали в 20 раз;

Технические свойства:

высокая коррозионная стойкость;

внутреннее напряжение при восстановлении – 800 МПа;

допустимая деформация – 8%;

допустимое растяжение – до 12%;

предел прочности – 1000 МПа;

память формы;

Применение. Материал находит применение в медицине, в частности, для лечения пациентов с заболеваниями и травмами опорно-двигательного аппарата: воронкообразная деформация грудной клетки («грудь сапожника»), переломы позвонков. Также применяется в

стоматологии для ортодонтического лечения: металлические дуги брекет-систем сделаны из данного материала.

Основное применение титана и его сплавов.

1. Медицинское. В промышленном процессе биосовместимость титана делает металл необязательным для медицинских применений, особенно когда прямой контакт металла с тканью или костью является необходимостью. Среди металлических материалов, используемых для восстановления твердой ткани человека, модуль упругости Ti (около 80 ~ 110 GPa) является самым близким к твердым тканям человека, что может облегчить механическую неспособность металлических имплантатов и костной ткани. Поэтому титановый сплав имеет широкую перспективу в медицинской области.

В середине XX века американцы и Соединенное Королевство впервые применили чистый Ti в организмах. Чистый Ti обладает хорошей коррозионной стойкостью в физиологической среде, в основном используется для устного ремонта и замены меньших опорных деталей, но его низкая износостойкость ограничивает его применение в подшипниковых частях.

В 3D-печати механические свойства титановых сплавов Ti6Al4V(Gr5) и Ti6Al4V (Gr23) делают их популярным выбором для клинической медицины. По сравнению с чистым титаном сплав Ti6Al4V обладает высокой прочностью и хорошей технологичностью, изначально разработан для аэрокосмических применений, затем широко используется в хирургических ремонтных материалах, таких как репарация черепа, костная пластина и т.д. В течение длительного времени отечественные и зарубежные исследовательская группа сосредоточена главным образом на Ti6Al4V, но элемент Al и V может быть вреден для человеческого тела, новый бета-титановый сплав без Al и V, такой как TiZrNbSn, Ti₂₄Nb₄Zr_{7,6}Sn и т.д.

В настоящее время печать 3D применяется в ортопедической хирургии и замене костей. По данным пациентов, были распечатаны протез и вспомогательное руководство, чтобы помочь найти положение разреза, положение перфорации и глубину сверления для имитации операции. Протез, изготовленный технологией печати 3D, может регенерировать клетки ткани человека в промежутке, а индивидуальный протез - то же самое, что и первоначальная форма тела пациента, и, наконец, достигает эффекта близкой к реальной кости после операции. В июле 2015, торакальная хирургия больницы TangDu в Китае успешно выполнила 3D печатный имплантат из титана из титанового

сплава в качестве пациента с опухолью грудины, став первым в мире 3D-титановым имплантатом из титанового сплава. Стоматология отличается персонализированной настройкой, быстрой и легкой миниатюризацией, которая особенно подходит для использования металлического порошка, особенно технологии печати 3D порошка из титанового сплава. Его продукция включает зубные коронки, зубные мосты, боковые ортодонтические кронштейны, кронштейны для зубных протезов и зубные винты.

2. *Пресс-формы и инструменты.* Титановые сплавы используются для производства широкого спектра компонентов и деталей, таких как лопасти, крепежные детали, кольца, диски, ступицы и сосуды. По сравнению с традиционными методамиковки и литья, компьютерная 3D-печать с автоматическим преобразованием САПР преобразует САД в машинный код или исключает человеческие ошибки, строго контролирует размер инструментальной части, особенно для сложных деталей и сверхкомплексных изогнутых деталей. Это значительно сокращает время производства модели и плесени, улучшает точность и качество модели и сокращает время производства и стоимость.

3. *Aerospace & Aeronautics.* Производство самолетов становится более эффективным и экономически эффективным, чем когда-либо, потому что оно требует качественной техники для поднятия самолета на небо. От легких компонентов до серийного производства мы знаем, что компоненты самолетов требуют необычного прикосновения. Высокая стоимость, сложный процесс и длительный срок поставки изделий из титанового сплава, изготовленных традиционными методамиковки и литья, ограничивают их применение, особенно в аэрокосмической промышленности, где требуется настройка. «Легкий вес» и «высокая прочность» были основными задачами аэрокосмической промышленности производство и разработка оборудования, а металлические детали, изготовленные по технологии 3D, полностью соответствуют их требованиям к оборудованию.

Титановый сплав, используемый для редукторов и шатунов, - Ti6Al4V и Ti6Al4V eli. Технология печати 3D объединяет концептуальный дизайн, техническую проверку и производство и производство, что позволяет быстро реализовать мелкомасштабные инновации продукта и сократить время разработки. Общее количество материала было уменьшено на 63%. Значительное снижение веса приводит к меньшему углеродному отпечатку и меньшему использованию топ-

лива для самолетов. Тепловое напряжение было уменьшено из-за меньшего количества сыпучего материала, и могут быть изготовлены большие опорные зоны и сложные фасонные детали.

Титановые сплавы Ti6Al4V и Ti6Al4V ELI в медицине.

В 1951 году Levanthal G.C. в своей работе “Titanium: a metal for surgery” выделил титановый сплав Ti-4 Ti-6 (Ti6Al4V), как прекрасный металл для целей и задач восстановительной хирургии и ортопедии. Он считал, что у основанных на титане сплавов есть превосходящие свойства для естественной биологической фиксации протезов. У данного титанового сплава, наряду с высоким уровнем биологической совместимости и отсутствием коррозии, показатель модуля эластичности близок к модулю эластичности костной ткани человека. Но из-за недостаточной прочности изделий из чистого титана были разработаны титановые сплавы с использованием легирующих добавок, повышающих модуль упругости конечного изделия, используемого в медицине.

Титановые сплавы Ti6Al4V и Ti6Al4V ELI (ExtraLowInterstitial – супер чистый) это сплавы, сделанные с добавлением 6% алюминия и 4% ванадия. Они являются наиболее распространенными типами титана, используемого в медицине. Из-за высокой биосовместимости с человеческим телом эти сплавы титана обычно используются в медицине, а также при пирсинге. Также Ti6Al4V и Ti6Al4V ELI, известные как Grade 5 и Grade 23, являются самыми часто используемыми в медицинских целях типами титановых сплавов в США. Эти титановые сплавы за счёт своей более высокой прочности относительно других титановых сплавов типа Grade 1,2,3 и 4 обладают лучшими характеристиками и отличаются большим сопротивлением к изгибу. Это обуславливает их использование в качестве основы зубных (стоматологических или дентальных) имплантатов.

Титановый сплав Ti6Al4V ELI (ExtraLowInterstitial – супер чистый) усиленная и более чистая версия сплава Ti6Al4V. Это идеальный вариант, когда от титанового сплава нужно получить высокую прочность, отсутствие коррозии, прекрасную биосовместимость и небольшой вес. Он значительно более устойчив к такому явлению, как усталость металла, в сравнении с другими титановыми сплавами. Совокупность данных качеств сделали сплав Ti6Al4V ELI (Grade 23) одним из наиболее востребованных сплавов в медицине и стоматологии, в том числе и дентальной имплантологии.

В настоящее время титановые сплавы являются наиболее часто используемыми металлическими материалами в биомедицинских процедурах. Как правило, их используют для имплантации в целях замены или восстановления утраченных твердых тканей. Титановый сплав Ti6Al4V долгое время является основным медицинским сплавом для производства таких изделий, как искусственные коленные суставы, суставные головки, костные пластины, винты для фиксации костных тканей, протезы сердечного клапана и кардиостимуляторы.

Механические свойства порошков из титановых сплавов приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Механические свойства титановых сплавов

Марка сплава	Предел прочности на растяжение, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль упругости, ГПа
TiGrade 4	550	15	103...107
Ti6Al4V	860	10	114...120
Ti6Al4V eli	860	10	115...120

3.2. Алюминий и его сплавы для изготовления изделий методами аддитивных технологий

3.2.1. Влияние примесей и легирующих элементов на структуру и свойства алюминиевых сплавов

Алюминий имеет гранцентрированную кубическую решетку (с периодом $a=0,40496\text{нм}$ при 20°C), его температура плавления составляет $660,37^\circ\text{C}$, а плотность – $2,699\text{ г/см}^3$ (при 20°C). Значения теплопроводности и электропроводности составляют примерно $2/3$ от соответствующих значений для меди. Эти значения сильно зависят от чистоты алюминия, наклепа и температуры. У отожженного алюминия чистотой 99,9% удельная электрическая электропроводность при 273К составляет 38,2МОм/м. Алюминий отличается высокой коррозионной стойкостью на воздухе и в некоторых других средах. По объему производства и потребления ($>20\text{млн т/г}$) он является бесспорным лидером среди всех цветных металлов. Это обусловлено широкой распространенностью алюминия в земной коре – 8% (железа всего 5%) и удачным сочетанием основных эксплуатационных и технологических свойств, которыми обладают сплавы на его основе.

Значительная часть мирового производства первичного алюминия (>15%) приходится на Россию, прежде всего на алюминиевые заводы, находящиеся в Сибири и на Урале: Красноярский, Братский, Саяногорский, Новокузнецкий, Иркутский и др.

В промышленности производятся несколько марок первичного алюминия двух видов: высокой чистоты и технической чистоты (табл. 3.4). По ГОСТ11069–2001 первичный алюминий маркируется буквой «А», после которой идут цифры, определяющие содержание основного металла, а именно знаки после запятой (при этом все стандартные марки содержат не менее 99,00% Al). Таким образом, общее содержание примесей в первичном алюминии может варьироваться от 1 % (марка А0) до 0,005% (марка А995). Большая доля производства и потребления алюминия приходится на марки технической чистоты, которые существенно дешевле высокочистых.

Таблица 3.4

Химический состав стандартных марок первичного алюминия, производимого в России (ГОСТ 11069–2001)

Марка	Химический состав, %							Al, не менее
	Fe	Si	Cu	Zn	Ti	Ост.	Всего примесей	
Высокой чистоты								
A995	0,0015	0,0015	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	99,995
A99	0,003	0,003	0,002	0,003	0,002	0,001	0,01	99,99
A98	0,006	0,006	0,002	0,003	0,002	0,001	0,01	99,98
A97	0,015	0,015	0,005	0,003	0,002	0,002	0,03	99,97
A95	0,03	0,03	0,015	0,005	0,002	0,005	0,05	99,95
Технической чистоты								
A85	0,08	0,06	0,01	0,02	0,01	0,02	0,15	99,85
A8	0,12	0,10	0,01	0,04	0,02	0,02	0,20	99,80
A7	0,16	0,15	0,01	0,04	0,02	0,02	0,30	99,70
A7E	0,2	0,08	0,01	0,04	0,02	0,02	0,30	99,70
A7Э	0,2	0,1	0,01	0,03	0,02	0,03	0,30	99,70
A6	0,25	0,18	0,01	0,06	0,03	0,03	0,30	99,60
A5E	0,35	0,1	0,02	0,05	0,01	0,02	0,20	99,50
A5	0,30	0,25	0,02	0,06	0,03	0,03	0,30	99,50
A3 5	0,65 (Fe+Si)		0,05	0,1	0,02	0,03	1,00	99,35
A0	0,95 (Fe+Si)		0,05	0,1	0,02	0,03	1,00	99,00

В конечной продукции может использоваться и нелегированный алюминий технических марок (например, для производства фольги), но в большинстве случаев его легируют другими элементами, получая различные алюминиевые сплавы. Последние, как правило, содержат в

своем составе несколько элементов и примесей, их влияние на различные параметры структуры показано в табл. 3.5.

Все элементы, входящие в состав алюминиевых сплавов, можно разделить на три группы: основные легирующие элементы, малые добавки и примеси. Одни и те же элементы могут относиться к разным группам в зависимости от сплава. Например, железо в большинстве сплавов является вредной примесью, однако в малолегированных сплавах на основе системы «Al-Fe-Si» оно является основным легирующим элементом, а магний, который является главным легирующим элементом в магналиях (сплавах на основе системы «Al-Mg»), в сплавах типа 1201 (на основе системы «Al-Cu») составляет собой вредную примесь.

Таблица 3.5

Классификация легирующих элементов и примесей в промышленных алюминиевых сплавах по их влиянию на различные элементы структуры

Воздействие на структуру	Легирующие элементы и
Твердорастворное упрочнение (Al) и образование фаз-упрочнителей при старении	Cu, Mg, Si, Zn, Li, Mn
Образование нерастворимых (при отжиге) эвтектических фаз	Fe, Ni, Mn, Mg, Si, Cu, Be
Образование первичных кристаллов	Fe, Ni, Mn, Si, Zr, Cr, Ti Mn,
Образование дисперсоидов	Zr, Cr, Ti, Sc, (Si, Cu)
Микродобавки для связывания вредных примесей,	Be, Cd, Sr, Na, Ti, B

По назначению промышленные сплавы подразделяют на две группы: литейные и деформируемые. Сплавы первой группы предназначены для получения фасонных отливок, область их составов схематически показана на рис. 3.10, а. Они должны обладать хорошими литейными свойствами: высокой жидкотекучестью, малой склонностью к образованию рассеянных усадочных пустот и кристаллизационных трещин. Основными легирующими элементами в промышленных литейных алюминиевых сплавах являются: Si, Mg, реже Zn и Ni. Поскольку все они образуют с алюминием диаграммы состояния эвтектического типа, промышленные сплавы (и литейные, и деформируемые) целесообразно классифицировать по структуре на четыре группы (рис. 3.10, б):

1) сплавы типа твердых растворов (подавляющее большинство деформируемых сплавов, а также литейные на базе систем «Al-Cu» и «Al-Mg»);

2) доэвтектические сплавы (большинство силуминов – сплавов, в которых важнейшим легирующим элементом является Si, например АК7 и АК8М3, а также некоторые деформируемые сплавы, в частности АК4-1;

3) эвтектические сплавы (силумины АК12 и АК12М2);

4) заэвтектические сплавы (заэвтектические силумины, например АК18).

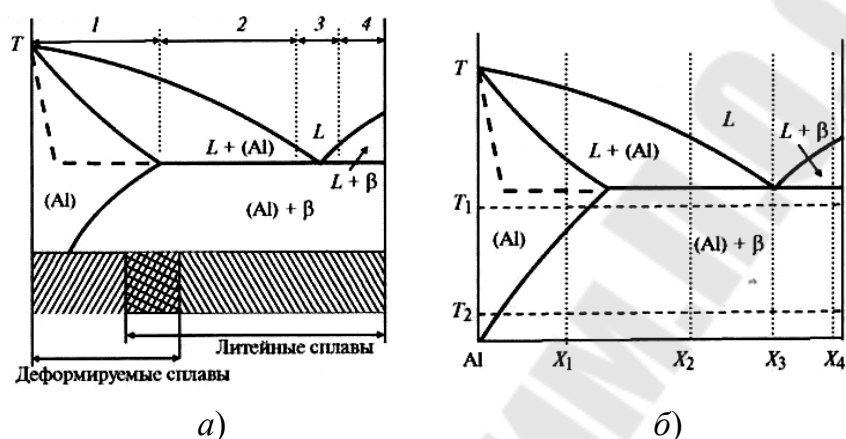


Рис. 3.10. Схема диаграммы состояния «Al–K»:

а – области составов промышленных алюминиевых сплавов и их классификация по четырем группам; б – фигуративные прямые типичных сплавов и температуры их термообработки; K – легирующий компонент

Это деление достаточно хорошо применимо к традиционным сплавам, но при рассмотрении многочисленных экспериментальных, а также некоторых промышленных сплавов к нему следует относиться осторожно. Например, при содержании примеси железа на верхнем пределе в структуре некоторых сплавов первых трех групп могут присутствовать первичные кристаллы Fe-содержащих фаз, т.е. имеет-ся основание отнести эти сплавы к четвертой группе. Характерные сплавы четырех выделенных групп показаны рис. 3.10, б, а их типичные микроструктуры в литом состоянии – на рис. 3.11.

В качестве основных легирующих элементов в подавляющем большинстве промышленных деформируемых сплавов используют, как и в литейных, тоже всего пять компонентов – магний, медь, цинк, кремний и литий. Основными легирующими элементами и в литейных, и в деформируемых сплавах их называют потому, что они вводятся в алюминий в относительно больших количествах и определяют главные особенности структуры и свойств сплавов. Второй признак является более существенным. Например, содержание магния в силу-

минах типа АК7 и АК9 составляет около 0,3 %, но это небольшое количество определяет прочностные свойства сплавов, т.е. магний является основным легирующим элементом. С другой стороны, марганец в тех же силуминах может присутствовать и в большем количестве, однако его обычно считают малой добавкой, поскольку он выполняет вспомогательную функцию, нейтрализуя отрицательное влияние железа.

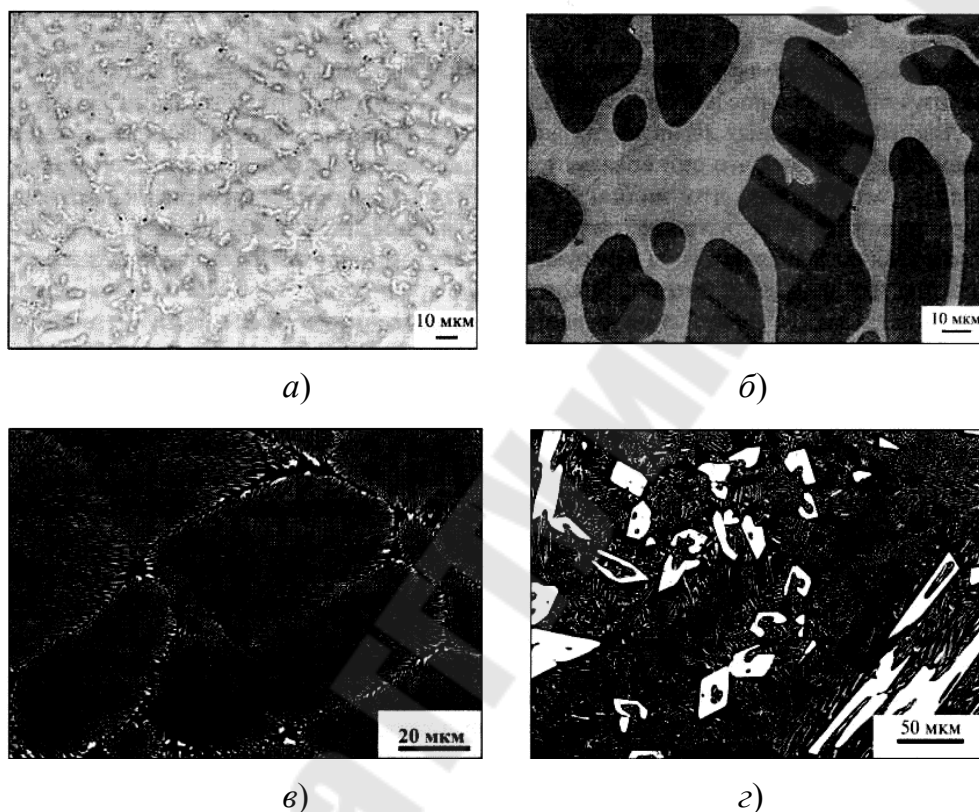


Рис. 3.11. Типичные микроструктуры (СЭМ) двойных алюминиевых сплавов в литом состоянии:
a – Al – 10 % Mg (X1); *б* – Al – 4 % Ni (X2); *в* – Al – 9,8 % Ce (X3);
г – Al – 16 % Ce (X4); (сплавы X1 – X4 указаны на рис. 3.10, б)

Введение основных легирующих элементов в больших количествах оказывается возможным потому, что они обладают значительной растворимостью в алюминии; твердом состоянии, что видно из двойных диаграмм состояния.

Первая и главная функция легирующих элементов – повысить прочность алюминия (чистый алюминий имеет слишком низкую прочность: $\sigma_{\text{в}} < 60$ МПа. Упрочнение достигается за счет образования твердого раствора, во многих системах путем дисперсионного твердения. С другой стороны, от содержания легирующих элементов за-

висят литейные свойства и пластичность сплавов, что в значительной мере определяет их технологичность и, как следствие, степень промышленного использования.

Эффект растворного упрочнения, как известно, определяется рядом факторов, главным из которых является размерный. Относительная разница атомных радиусов алюминия и легирующего элемента $[(R_{Al} - R_2)/R_{Al}] \cdot 100 \%$ максимальна в случае Mg (11,7%) и Cu (10,5%). Именно эти добавки обеспечивают максимальное растворное упрочнение ($\Delta\sigma_b / 1\% \text{ (ат.)} = 30 \dots 40 \text{ МПа}$). Сплавы системы «Al-Mg» являются мало жаропрочными и термически не упрочняемыми. Хотя их можно подвергать закалке и старению (рис. 3.12, а), прирост прочности в результате старения невелик из-за малой плотности выделений – продуктов старения. Зато магний повышает коррозионную стойкость алюминия, слабо снижает его пластичность и в результате обеспечивает такой комплекс свойств магниевых сплавов, благодаря которому эти сплавы основе двойной системы «Al-Mg» являются сегодня одними из самых широко используемых среди деформируемых алюминиевых сплавов. Как литейные, они тоже используются, но в ограниченных масштабах из-за относительно низких литейных свойств.

Медь, помимо растворного упрочнения, обеспечивает возможность существенного дисперсионного твердения в результате старения после закалки, поскольку ее растворимость в (Al) с понижением температуры существенно снижается (рис. 3.12, б).

Поэтому у сплавов «Al-Cu» можно достигнуть гораздо большей прочности (особенно пределов упругости и текучести) в более широком интервале температур, чем у магниевых сплавов. В то же время медь существенно снижает коррозионную стойкость алюминия и любых его сплавов. В этом отношении она является вредной добавкой (или примесью), и ее концентрацию нужно ограничивать. Как и магний, медь образует с алюминием широкоинтервальную фазовую диаграмму, и поэтому литейные свойства сплавов на базе системы «Al-Cu» очень низки.

Цинк является слабым растворным упрочнителем из-за малого размерного фактора и вообще не представляет большого практического интереса как единственный легирующий элемент. Но когда он вводится вместе с другими добавками, особенно с магнием и медью, то оказывает очень существенное влияние на свойства сплавов. Поэтому цинк – главный легирующий компонент высокопрочных деформируемых типа В95.

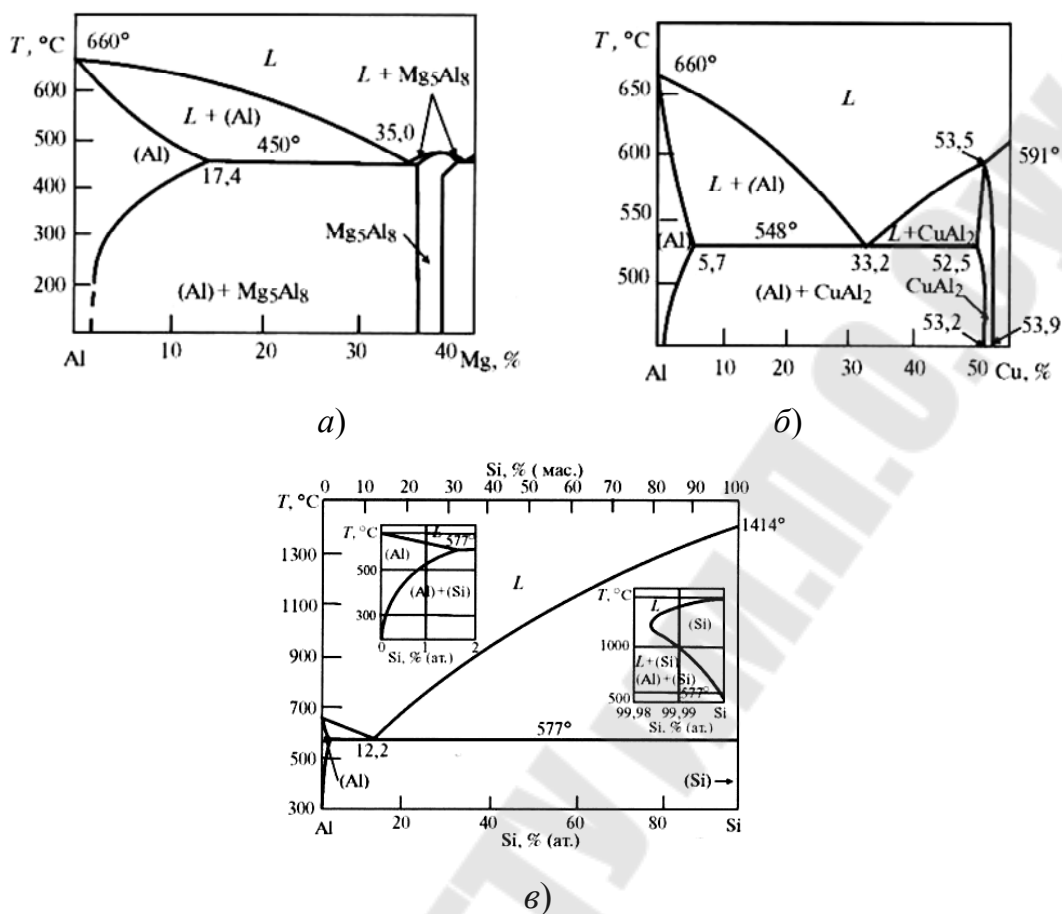


Рис. 3.12. Важнейшие двойные диаграммы на основе алюминия:
 а – «Al – Mg»; б – «Al – Cu»;
 в – «Al – Si» (расчет по программе Thermo-calc)

Двойные силумины термически не упрочняются, несмотря на переменную растворимость Si в Al (рис. 3.12, в). Введение в них магния и меди делают их восприимчивыми к закалке и старению. Следует отметить, что кремний в отличие от остальных основных компонентов вводится в сплавы не только из-за своей растворимости в алюминиевом твердом растворе, но и благодаря образованию эвтектики (Al) + (Si), определяющей многие свойства сплавов, прежде всего литейные. В связи с этим общую концентрацию кремния в сплавах целесообразно разделять на две части: первая (<1,65 %) – Si в алюминиевой матрице (в твердом растворе или в виде вторичных выделений); вторая (до 20 более) – Si в фазах кристаллизационного происхождения, прежде всего в эвтектике. Особая группа деформируемых сплавов содержит литий. Этот металл, как и цинк, сам не приводит к значительному упрочнению, но вместе с Cu и Mg позволяет достиг-

нуть (после термообработки) высоких значений σ_b и $\sigma_{0,2}$ или снижения и плотности сплава.

Помимо основных легирующих элементов, которые обычно вводят в сплавы в количестве $>1\%$, абсолютное большинство промышленных сплавов содержит еще один или несколько легирующих элементов, которые чаще выступают в качестве малых добавок. Среди них особенно часто используют переходные и редкоземельные металлы; марганец, титан, цирконий, хром, ванадий, никель, железо, церий, скандий, а также бериллий, кадмий, бор и др. Эти элементы могут образовывать с алюминием фазовые диаграммы как эвтектического (см. рис. 3.10), так и перитектического типа. В первом случае их растворимость в Al очень низка (исключение составляют Mn и Sc), а во втором – составляет десятые доли процента. При этом в условиях неравновесной кристаллизации растворимость последних может быть существенно увеличена, что можно объяснить трансформацией алюминиевого угла диаграммы состояния от перитектического типа «сигарообразному».

Наиболее часто используемой малой добавкой является *марганец*, который входит в состав большинства промышленных сплавов в количестве $0,1 \dots 1 \%$. Основная цель введения Mn и таких переходных металлов, как Ti, Zr, Cr и V, состоит в дополнительном упрочнении сплавов. Достигается это упрочнение за счет образования твердых растворов, которые в условиях неравновесной кристаллизации слитков и отливок часто оказываются аномально пересыщенными согласно метастабильному варианту диаграммы. Эти растворы распадаются при последующих технологических нагревах, а образующиеся вторичные алюминиды переходных металлов сами по себе способствуют некоторому упрочнению, особенно при повышенных температурах.

Помимо упрочнения добавки переходных металлов часто улучшают технологичность сплавов за счет измельчения зерна. Особенно эффективны в этом отношении *титан* (отдельно и вместе с бором) и *цирконий*. Добавки Zr, Cr, Mn и V повышают сопротивление различным видам коррозии. При этом следует обязательно учитывать, положительное действие перечисленных добавок может быть достигнуто только строгим соблюдении технологии. В противном случае их присутствие в сплаве может оказаться бесполезным и даже вредным. Например, если температура расплава с этими добавками, вводимыми, как правило, из лигатуры, будет слишком низка, в структуре

слитков и отливок возможно образование грубых первичных алюминидов, снижающих механические свойства.

Никель, железо, церий и большинство других переходных металлов, которые образуют эвтектику со стороны (Al), обладают малой растворимостью в твердом алюминии (максимум сотые доли процента) и не образуют пересыщенных твердых растворов даже при весьма быстрой кристаллизации. Их введение в алюминиевые сплавы всегда вызывает образование избыточных фаз кристаллизационного происхождения, которые часто снижают пластичность и коррозионную стойкость. Поэтому во многих случаях эти элементы как легирующие добавки или примеси нежелательны. Однако плавкие алюминиды, содержащие Ni, Fe и Ce, благотворно сказываются на жаропрочности, и когда это свойство оказывается определяющим, то их используют в качестве легирующих элементов. За счет высокотемпературного отжига указанным алюминидам эвтектического происхождения при определенных условиях можно придать компактную форму (подобно кремниевым частицам), и тогда их отрицательное воздействие на пластичность существенно снижается. Следует также отметить, что эти добавки, введенные даже в небольших количествах, существенно увеличивают объемную долю эвтектики и улучшают за счет этого литейные свойства.

Интересной добавкой является бериллий. Он создает на поверхности жидкого и твердого алюминия и любых его сплавов прочную оксидную пленку, предохраняющую от дальнейшего окисления. Это особенно ценно для сплавов, содержащих магний. Кроме того, бериллий является самым эффективным модификатором формы выделений железосодержащих фаз. Образуя компактные частицы сложных фаз с железом и алюминием, бериллий в значительной мере может нейтрализовать вредное влияние примеси железа на пластичность и вязкость разрушения. Однако соединения бериллия высокотоксичны, поэтому использование данного элемента в промышленных; сплавах очень ограничено.

Наиболее эффективной малой добавкой, способной существенно повысить прочностные свойства алюминиевых сплавов (в первую очередь на базе системы «Al-Cu») за счет влияния на процесс старения, является *кадмий*. Введение 0,2...0,3 % Cd приводит к изменению фазового состава продуктов старения и их диспергированию, повышая прочностные свойства сплавов системы «Al-Cu» после закалки и старения на 100...150 МПа, что реализовано в составе самого прочного стандартного (по ГОСТ 1583-93) литейного сплава АМ4,5Кд.

В последние годы в качестве добавки к деформируемым алюминиевым сплавам различных систем, в первую очередь магналиев, стал использоваться *скандий*. Как и другие переходные металлы, он образует пересыщенный алюминиевый твердый раствор при кристаллизации, который может распадаться при последующем нагреве выше 300°C. При этом, в отличие, например, от распада по марганцу, образуются очень дисперсные и когерентные матрицы выделения стабильной фазы Al_3Sc , которые сами по себе обеспечивают существенный прирост прочностных свойств. Скандий, несмотря на малое количество (0,2...0,3 %), следует считать основным легирующим элементом, так как он может вносить очень значительный вклад в упрочнение, соизмеримый с вкладом, например, нескольких процентов магния.

Среди других малых добавок следует отметить *натрий* и *стронций*, которые в количестве сотых долей процента модифицируют алюминиевокремниевую эвтектику в силуминах. Для измельчения первичных кристаллов кремния в заэвтектических силуминах используют *фосфор*.

Последней группой элементов, входящих в состав сплавов, являются примеси, которые могут попадать как из шихтовых материалов, в частности из первичного алюминия технической чистоты, так и в процессе плавки (из тиглей, инструмента, случайных загрязнений). Особенно вредными являются железо и кремний (там, где они не являются легирующими элементами), главным образом из-за образования фаз кристаллизационного происхождения с неблагоприятной морфологией, существенно снижающих механические свойства, особенно пластичность, вязкость разрушения и сопротивление усталости. В связи с этим для наиболее ответственных изделий, в части в авиации, оборонной и автомобильной промышленности, используют сплавы повышенной чистоты, что требует применения для их выплавки первичного алюминия соответствующей марки.

В конкретных сплавах не менее вредными примесями, чем Fe и Si, могут быть и элементы, обычно используемые в качестве основных компонентов. Например, во многих магналиях устанавливаются очень строгие ограничения по меди, а в жаропрочных сплавах на базе системы «Al–Cu» (типа AM5 и 1201), наоборот, допускается 0,1...0,5 % магния. В алюминиевых сплавах часто регламентируется содержание (на уровне сотых и даже тысячных долей процента) щелочных (Li, Na, K), щелочноземельных (Ca, Sr) и тяжелых легкоплавких (Pb, Sn, Bi, Sb) металлов.

Механизмы влияния легирующих элементов и примесей в алюминиевых сплавах на их свойства еще во многом неясны. Поэтому, несмотря на большой объем уже накопленного экспериментального материала, априорный расчет оптимального состава, обеспечивающего заданный комплекс свойств, пока невозможен. Подбор и разработка сплавов по-прежнему ведутся экспериментально. Для быстрого и квалифицированного решения задач надо хорошо представлять себе особенности структуры и свойств алюминиевых сплавов на всех стадиях технологической цепочки – от выплавки до конечной термической обработки готовой детали. Основной научной базой здесь являются фазовые диаграммы. Большинство промышленных сплавов являются многокомпонентными, поэтому анализ их фазового состава следует проводить по тройным или четверным диаграммам состояния, а иногда и по пятерным (прежде всего это касается силуминов). Только в самом первом приближении многокомпонентные сплавы, можно, как двойные, классифицировать по структуре (см. рис. 3.10, б).

Основные легирующие элементы используются в промышленных сплавах в различных сочетаниях и концентрациях, что позволяет выделить основные базовые системы. Например, для силуминов с добавками магния и меди базовыми являются следующие многокомпонентные системы: «Al–Mg–Si»; «Al–Si–Cu»; «Al–Si–Cu–Mg». Но поскольку концентрации этих добавок, как правило, находятся в пределах растворимости в (Al), то оценку типа структуры (см. рис. 3.10, б) можно сделать по диаграмме «Al–Si» (см. рис. 3.10), согласно которой они относятся к группам 2–4. С другой стороны, медь и магний существенно влияют на кристаллизацию сплавов, в частности: состав и температуру последней (самой легкоплавкой) эвтектики, а также на состав продуктов распада (Al). Используя только двойные диаграммы состояния, получить соответствующую информацию невозможно.

Для деформируемых сплавов следует выделить такие многокомпонентные базовые системы: «Al–Mg–Si»; «Al–Cu–Mg₂»; «Al–Zn–Mg»; «Al–Zn–Mg–Cu»; «Al–Li–Mg»; «Al–Li–Cu»; «Al–Li–Mg–Cu». Содержание легирующих элементов (в сплавах данных систем) обычно находится в пределах растворимости в (Al), т.е. они относятся к первой структурной группе (см. рис. 3.10, а). Эти сплавы отличаются большим эффектом дисперсионного упрочнения за счет выделения при старении различных фаз, что позволяет получить наиболее высокие прочностные свойства по сравнению со сплавами других систем.

3.2.2. Особенности структуры и свойств полуфабрикатов

В настоящее время исходная заготовка для получения изделий из алюминиевых сплавов в большинстве случаев получается кристаллизацией расплава. Слитки деформируемых и фасонные отливки литейных сплавов подвергают после кристаллизации различным обработкам, однако конечные свойства получаемых изделий существенно зависят от качества литого металла.

При кристаллизации слитков, отливок и сварных швов алюминиевых сплавов в большинстве случаев мы имеем дело с дендритной формой роста кристаллов. Изредка, например, при быстрой кристаллизации сплавов «Al–Mn», проявляется ячеистая форма кристаллизации, а при кристаллизации сильно легированных мелкозернистых сплавов, особенно в условиях внешнего воздействия на кристаллизующийся расплав (например, ультразвуком), – недендритная структура. Последняя характеризуется образованием слаборазветвленных дендритов, так что средние размеры зерна и дендритной ячейки практически одинаковы.

Структура литого алюминиевого сплава после дендритной кристаллизации может быть качественно и количественно оценена набором параметров (структурных характеристик), определяемых:

- 1) формой и размером (D) кристаллитов (зерен);
- 2) формой и размером дендритных ячеек (d) алюминиевого твердого раствора;
- 3) распределением легирующих элементов и примесей в алюминиевом твердом растворе;
- 4) составом и структурой частиц избыточных фаз, их объемной долей (Q_v), размерами, формой и распределением;
- 5) характеристиками субструктуры (распределением и плотностью дислокаций, размерами субзерен и дислокационных ячеек, углами их разориентировки);
- 6) количеством, размерами и распределением пор, неизбежно образующихся при затвердевании расплава.

В литом состоянии основной структурной составляющей в наиболее распространенных алюминиевых сплавах 1-й группы является первично кристаллизующийся из жидкости (Al). Его объемная доля в структуре обычно $>90\%$, на поверхности металлографического шлифа легко выявляются плоские сечения дендритов алюминиевого твердого раствора.

Известно, что зеренная структура слитков и отливок из алюминиевых сплавов в принципе может состоять из трех зон:

- 1) периферийной зоны мелких равноосных кристаллов, образующихся у стенок формы;
- 2) зоны столбчатых кристаллов;
- 3) центральной зоны равноосных кристаллов.

Современная технология литья слитков и фасонных отливок обеспечивает в большинстве случаев равноосную зеренную структуру по всему сечению. Поэтому в качестве основной количественной характеристики зеренной структуры используется средний линейный размер зерна (D).

Как правило, стремятся к получению минимальных значений D , что обеспечивает максимальные механические свойства при низких температурах. Это достигается введением в сплав добавок-модификаторов (Ti , $Ti+V$), а также технологическими приемами, в частности минимальным перегревом расплава. Эффективными способами измельчения зерна являются также ультразвуковая обработка или электромагнитное перемешивание расплава, резко увеличивающие число зародышей кристаллизации. В световом микроскопе на шлифах алюминиевых сплавов зерна обычно выявляются в поляризованном свете после оксидирования, в результате которого различные зерна имеют разный цвет или в черно-белом варианте – оттенок (рис. 3.13).

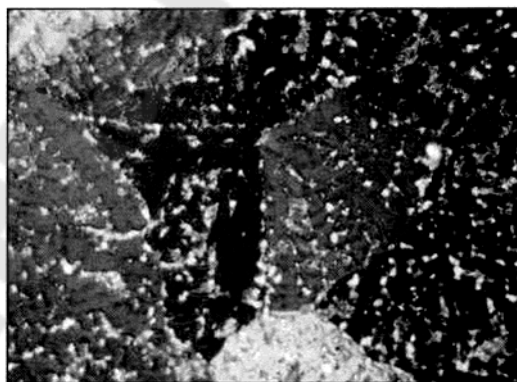


Рис. 3.13. Зерна и дендритные ячейки в слитке сплава типа В95 (оксидирование, поляризованный свет)

Внутри дендритных кристаллов (в нашем случае алюминиевого твердого раствора) в литом состоянии в световом микроскопе обычно хорошо видны дендритные ячейки, являющиеся сечением отдельных

ветвей дендритов. Размер дендритных ячеек (d) является важнейшим параметром микростроения литых сплавов.

Величина d зависит в основном от скорости кристаллизации или более просто определяемой скорости охлаждения (V_c) в процессе кристаллизации.

Прямолинейная зависимость между d и V_c в логарифмическом масштабе наблюдается от самых малых (10^{-2} К/с) до самых высоких скоростей охлаждения – 108–109 К/с. Из нее следует, что по структуре можно качественно (т. е. на глаз оценив d) определить способ литья отливки (в землю, в кокиль, под давлением) или размер слитка. Зависимость является общей для многих алюминиевых сплавов разных систем, несколько меняются только коэффициенты A и B . По ней легко рассчитать значения V_c в разных местах слитка или отливки, что часто имеет большое практическое значение.

В результате неравновесной кристаллизации развивается дендритная ликвация, которая приводит к концентрационной микронеоднородности кристаллов алюминиевого твердого раствора (Al) и выделению неравновесных избыточных фаз эвтектического и перитектического происхождения. Закономерности дендритной ликвации были рассмотрены в основном на примере алюминиевых сплавов.

Кроме относительно небольшого числа основных избыточных фаз, в промышленных алюминиевых сплавах образуется множество других, за счет наличия в их составе малых добавок и примесей. В частности, весьма многообразна номенклатура фаз, образуемых железом, кремнием и марганцем, и зависит она как от набора и концентрации этих добавок и примесей, так и от базовой системы и концентрации основных легирующих элементов.

Во всех алюминиевых сплавах образуются железосодержащие фазы, из которых наиболее часто встречаются Al_3Fe , Al_8Fe_2Si , Al_5FeSi , $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$, $Al_6(Fe,Cu,Mn)$, Al_9FeNi . Эти фазы могут кристаллизоваться первично или по эвтектическим реакциям, что в значительной мере определяет их размер и морфологию. Например, первичные кристаллы фазы $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ имеют форму компактных многогранников (рис. 3.14, *a*), а эвтектические кристаллы этой фазы обычно кристаллизуются в скелетообразной форме (рис. 3.14, *б*). Наиболее вредной для механических свойств является пластинчатая (игольчатая в плоскости шлифа) форма, которая практически всегда свойственна фазам Al_3Fe , Al_5FeSi (см. рис. 3.14, *б*) и Al_7FeCu_2 . Перитектические

реакции, которые должны протекать согласно равновесным диаграммам состояния, в реальных условиях кристаллизации в основном подавляются, что приводит к существенному изменению фазового состава по сравнению с равновесным. В литой структуре многокомпонентных сплавов, содержащих примесь железа, часто можно наблюдать сложные конгломераты фаз, идентификация которых прямыми методами бывает очень затруднительной.

При введении в алюминиевые сплавы разного количества добавок Ti, Zr и Cr обычно образуются соответствующие двойные алюминиды, в которых лишь иногда растворяются другие содержащиеся в сплаве элементы. Титан, цирконий и хром входят в состав сложных фаз, в частности, хром образует с железом и кремнием фазу $Al_{13}(Cr,Fe)_4Si_4$, что обычно является нежелательным, поскольку основной целью введения малых добавок является образование вторичных алюминидов (дисперсоидов), а не фаз кристаллизационного происхождения. Последние – это всегда хрупкие фазы, отрицательно влияющие на их низкотемпературные механические свойства и коррозионную стойкость. Наиболее важное практическое значение имеют их морфологические характеристики, общая объемная доля, форма, характер распределения в структуре.

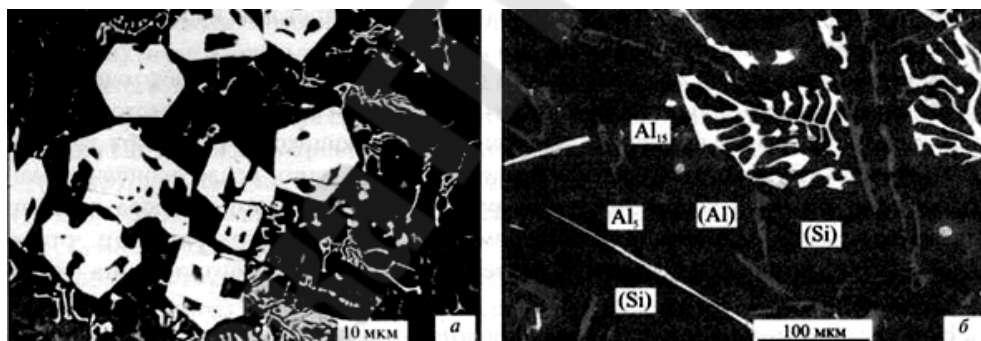


Рис. 3.14. Типичная морфология (СЭМ) Fe-содержащих фаз:
 игольчатая Al_5FeSi (Al_5), скелетообразная $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ (Al_{15}):
 а – сплав Al-3 % Fe-1 % Mn; б – сплав Al-5 % Si-1 % Fe-0,2 % Mn

В диапазоне скоростей охлаждения, который наблюдается в производственных условиях при литье, количество избыточных составляющих или несколько снижается, или практически не изменяется с повышением скорости охлаждения.

Линейные размеры включений избыточных фаз, образующихся по эвтектическим реакциям, должны определяться размером дендритных ячеек. Действительно, при кристаллизации растущие ветви

дендритов оттесняют обогащенную легирующими элементами жидкость в места контакта нескольких ветвей. Например, из жидкости эвтектического состава кристаллизуется эвтектика (как правило, выроденная), включения которой (т.е. избыточной фазы) мы и наблюдаем металлографически по границам дендритных ячеек. Из стереометрии известно, что радиусы шаров r , вписанные в пустоты между шарами большего радиуса R , линейно связаны между собой. Аналогичное соотношение должно наблюдаться между линейными размерами дендритной ячейки d и включений избыточной составляющей m , что подтверждается экспериментальными измерениями.

Избыточные фазы чаще всего образуются по эвтектическим и перитектическим реакциям, и тогда они располагаются по границам дендритных ячеек и зерен. Если же они первично кристаллизуются до начала образования дендритов алюминиевого твердого раствора, то их обнаруживают в средней части дендритных ячеек. Первичные кристаллы интерметаллидов в промышленных алюминиевых сплавах – обычно явление нежелательное, результат общего или локального «перелегирования» малорастворимыми добавками таких переходных металлов, как Ti, Zr, Cr, Mn. В качестве первичных можно рассматривать и неметаллические включения, в первую очередь оксиды (Al_2O_3 , шпинели в сплавах с магнием), которые всегда имеются в промышленных расплавах и, по крайней мере, частично (после рафинирования и фильтрации расплава) переходят в слиток или отливку.

Помимо относительно крупных частиц (порядка микрометров) избыточных фаз кристаллизационного происхождения в литых алюминиевых сплавах часто выявляются более дисперсные вторичные выделения, образующиеся в результате распада алюминиевого твердого раствора при медленном охлаждении после окончания затвердевания. Фазовый состав продуктов распада алюминиевого раствора в литых сплавах изучен слабо. Имеющиеся экспериментальные данные говорят о том, что он близок к тому, который наблюдается после высокотемпературного старения (выше $200\text{ }^\circ\text{C}$).

В сплавах 2-й группы, в которых значительная часть эвтектической составляющей является равновесной, важнейшим структурным параметром является морфология эвтектических колоний. Типичными представителями этой группы являются доэвтектические силумины, в которых основными структурными составляющими являются первичные кристаллы (Al) и колонии эвтектики (Al)+(Si), которые представляют собой бикристаллы, образовавшиеся из одного центра.

Характеристиками такой колонии являются ее размер D_e (аналогия с размером зерна) и параметр дисперсности эвтектики d_e (не путать с размером дендритной ячейки алюминиевого твердого раствора d). В качестве d_e можно использовать расстояние между ветвями второй фазы или средний поперечный размер последних. Так же, как и d , величина d_e уменьшается с ростом скорости охлаждения, но кроме этого она в отличие от первой весьма чувствительна к составу сплава. В частности, небольшие добавки натрия и стронция (сотые доли процента) в силумины способствуют формированию эвтектических колоний с дисперсным строением (величина d_e мала) даже при медленной кристаллизации в песчаной форме.

Влияние состава можно проследить, если в структуре одного многокомпонентного сплава имеются разные эвтектические колонии. Видно, что тройные эвтектики более дисперсны, чем двойные, а четверные, в свою очередь, дисперснее тройных. Например, в силуминах, содержащих медь и магний, наиболее дисперсное строение имеют колонии эвтектики $(Al)+(Si)+Al_2Cu+Al_5Cu_2Mg_8Si_6$, образовавшиеся на последнем этапе кристаллизации.

Промежуточной морфологией избыточных фаз (между вытянутыми прожилками из вырожденной эвтектики, с одной стороны, и тонкоразветвленными кристаллами в составе эвтектических колоний, с другой) является скелетная, которую часто называют «китайским шрифтом». По сути, такая морфология отвечает эвтектической колонии с недостаточно дисперсным строением (величина d_e относительно велика) и, как правило, не является морфологической особенностью конкретной фазы. Например, силицид магния (Mg_2Si), присутствующий в литой структуре многих сплавов, может иметь все три выделенных морфологических типа: 1) прожилки в силуминах типа АК7ч; 2) скелеты в сплавах типа АМг5К; 3) тонкодифференцированные кристаллы в сплавах, близких к эвтектике на квазибинарном разрезе «Al– Mg_2Si ». И другие фазы, в частности некоторые Fe-содержащие, которые в промышленных сплавах имеют, как правило, скелетную морфологию, при определенных условиях (состав, скорость охлаждения) могут входить в состав дисперсных эвтектик.

Особенности ликвации внутри эвтектических колоний изучены слабо. Литую структуру доэвтектических сплавов имеет смысл рассматривать, анализируя характеристики как первичных кристаллов (Al), так и эвтектических колоний. Сплавам типа X_3 (3-й группы) отвечает чисто эвтектическая структура. На практике в разных местах

отливки структура может быть до- и заэвтектической, что связано с различием в значениях V_c .

Особыми структурными параметрами сплавов 4-й группы (например, заэвтектических силуминов) являются размер первичных кристаллов избыточной фазы, их морфология и распределение. Если морфология в основном определяется природой фазы (например, первичные кристаллы (Si) имеют форму многогранников), то размер и распределение сильно зависят от условий кристаллизации (скорость охлаждения, перемешивание, воздействие ультразвука и т.д.). Если фаза имеет плотность существенно отличную от плотности жидкого алюминия, то первичные кристаллы могут оседать или, наоборот, всплывать, что будет приводить к их неоднородному распределению в литой структуре. Последнее, как правило, является нежелательным. В целом литая структура заэвтектических сплавов должна анализироваться с учетом ранее рассмотренных особенностей строения сплавов первых двух групп.

Субструктура (дислокационная) в литом состоянии внутри дендритных ячеек алюминиевого твердого раствора в поликристаллах промышленных сплавов изучена пока недостаточно подробно, в основном на сплавах 1-й группы. Тип дислокационной структуры в первую очередь зависит от состава сплава. По данным дифракционной электронной микроскопии, наблюдающиеся в разных сплавах разновидности дислокационной структуры можно условно разделить на четыре типа: ячеистую, субзеренную (обнаружена пока только в сплавах $>6\%Mg$), смешанную (ячеисто-субзеренную) и нерегулярную. Последняя наблюдается только в монокристаллах алюминия и характеризуется отсутствием объемных дислокационных сплетений и плоских малоугловых границ.

Тип дислокационной структуры в многокомпонентных промышленных сплавах определяется основными легирующими элементами, в относительно больших количествах содержащимися в алюминиевом твердом растворе. Другие же легирующие элементы и примеси слабо сказываются на характере субструктуры и общей плотности дислокаций в них.

Количественные характеристики дислокационной структуры (плотность дислокаций, размер ячеек и субзерен) зависят не только от состава, но и от условий кристаллизации, в первую очередь от скорости охлаждения. По мере ускорения охлаждения наблюдается увели-

чение плотности дислокаций и уменьшение линейных размеров ячеек и субзерен.

Максимальная плотность дислокаций ($\rho=10^{10}$ см⁻²) достигается в быстро закристаллизованных сплавах с субзеренной структурой. При очень малых скоростях охлаждения ($\sim 10^{-2}$ – 10^{-1} К/с) она оказывается на уровне $5 \cdot 10^8$ см⁻². В большинстве алюминиевых сплавов при используемых в промышленности условиях кристаллизации $\rho \sim 10^9$ см⁻² и относительно слабо зависит от состава и скорости охлаждения сплавов.

Средние линейные размеры дислокационных ячеек и субзерен в литых алюминиевых сплавах имеют величину порядка микрометров. Эти размеры четко коррелированы с размером дендритной ячейки и, следовательно, со скоростью кристаллизации. По мере ускорения кристаллизации происходит сближение размеров дендритной ячейки и дислокационных образований. При скоростях 10^3 – 10^4 К/с формируется структура, в которой границы дислокационных ячеек или субзерен совпадают с границами дендритных ячеек.

Последний рассматриваемый элемент структуры литых сплавов – рассеянные поры усадочного и газового происхождения. Любая пора – это несплошность и, следовательно, дефект структуры. Особенно опасны поры, заполненные водородом, так как от них нельзя избавиться даже при последующей деформации слитка.

Объемная доля и размеры пор должны быть минимальными. Обычно объемная доля пор, которая может быть интегрально оценена по плотности, составляет десятые доли % об. Если она повышается до 1% и более, значит, отливка слишком пористая. Линейные размеры пор соизмеримы с размерами эвтектических включений и определяются скоростью кристаллизации (размером дендритной ячейки).

После литья слитки и отливки из большинства алюминиевых сплавов подвергают гомогенизационному отжигу, который для литейных сплавов совмещен с изотермической выдержкой перед закалкой. Его задача – устранение последствий дендритной ликвации, улучшение технологической пластичности слитков при обработке давлением и повышение конечных свойств фасонных отливок или деформированных полуфабрикатов.

Во время гомогенизационного отжига алюминиевых сплавов идут следующие основные процессы:

- 1) растворение неравновесного избытка фаз кристаллизационного происхождения;

- 2) устранение внутрикристаллитной ликвации легирующих элементов;
- 3) изменение зеренной и дислокационной структуры алюминиевого твердого раствора;
- 4) распад алюминиевого раствора во время изотермической выдержки с образованием алюминидов переходных металлов (в сплавах, содержащих такие добавки);
- 5) распад алюминиевого раствора по основным легирующим элементам при охлаждении после изотермической выдержки;
- 6) изменение морфологии фаз кристаллизационного происхождения, нерастворимых в твердом растворе (фрагментация и сфероидизация);
- 7) развитие вторичной пористости.

В литых алюминиевых сплавах растворяются при гомогенизации, как правило, избыточные фазы, образованные основными легирующими элементами. Интерметаллиды, образуемые малыми добавками и примесями, почти совсем не растворяются и мало меняют свою морфологию.

Внутрикристаллитная ликвация основных легирующих элементов практически полностью устраняется в результате гомогенизационного отжига по используемым в промышленности режимам. В то же время ликвация Mn, Cr и других переходных металлов сохраняется почти на том же уровне, что в литом состоянии. Слабое выравнивание концентраций этих металлов при гомогенизации литых алюминиевых сплавов связано с относительно низкими значениями их коэффициентов диффузии при используемых температурах отжига.

Видно, что у основных легирующих элементов они на несколько порядков больше, и того времени отжига, которое используется на практике (часы, десятки часов), оказывается вполне достаточно для выравнивания их концентрации, а ликвация Mn, Cr, Fe не успевает за это время существенно измениться.

Изменение зеренной структуры литых алюминиевых сплавов при гомогенизации зависит от состава и определяется исходной структурой. В малолегированных сплавах с низким содержанием примесей отжиг приводит к заметному (иногда на порядок) росту зерна в результате собирательной рекристаллизации. Этот эффект укрупнения зерна усиливается по мере повышения температуры гомогенизации.

В большинстве промышленных сплавов, приготовленных из технического алюминия, когда границы зерен заблокированы нерастворившимися включениями избыточных фаз, миграция границ затруднена, и размер зерна при гомогенизации практически не меняется. В сплавах с повышенным содержанием магния (>45%), которые в литом состоянии имеют полигонизованную структуру, наблюдается необычный эффект измельчения зерна.

Поскольку гомогенизационный отжиг проводится при очень высоких гомологических температурах, то естественно, что он сопровождается совершенствованием дислокационной структуры, сформированной при кристаллизации и охлаждении отливок или слитков. Совершенствование дислокационной структуры выражается в ее перестройке с образованием более стабильных дислокационных конфигураций и снижении плотности дислокаций в 5...10 раз, т. е. не превышает одного порядка.

Распад алюминиевого раствора, пересыщенного легирующими элементами при неравновесной кристаллизации, может протекать как во время изотермической выдержки при гомогенизационном отжиге, так и в процессе достаточно медленного охлаждения после ее окончания.

Особенно важное практическое значение имеет распад пересыщенного алюминиевого твердого раствора во время изотермической выдержки в сплавах, содержащих такие переходные металлы, как марганец, титан, цирконий. Продукты этого распада (дисперсоиды) сохраняются в структуре при любых последующих обработках гомогенизированных слитков. Это связано с уже отмечавшейся малой скоростью диффузии переходных металлов в алюминии и сохранением их внутрикристаллитной ликвации после гомогенизационного отжига по используемым на практике режимам. Кроме того, переходные металлы способны растворяться в алюминиевом растворе при реальных скоростях неравновесной кристаллизации в количествах, существенно превышающих их равновесную предельную растворимость при эвтектической или перитектической температуре, что увеличивает объемную долю твердого раствора с концентрациями, располагающимися при температуре гомогенизации в гетерофазных областях соответствующих фазовых диаграмм.

Наиболее часто в промышленных сплавах присутствуют дисперсоиды, содержащие Mn, Zr, Ti и Cr. Фазовый состав вторичных марганцовистых выделений весьма сложен и различен в разных по составу

сплавах, при этом их размеры достаточно велики (рис. 3.15, *a*). Гораздо проще обстоит дело с распадом алюминиевого раствора по цирконию. При наличии в составе сплава $>0,1\%$ этой добавки, вне зависимости от содержания других легирующих элементов, при гомогенизации образуются дисперсные сферические выделения метастабильной фазы Al_3Zr , когерентные матрице, диаметром 10...15 нм (рис. 3.15, *б*).

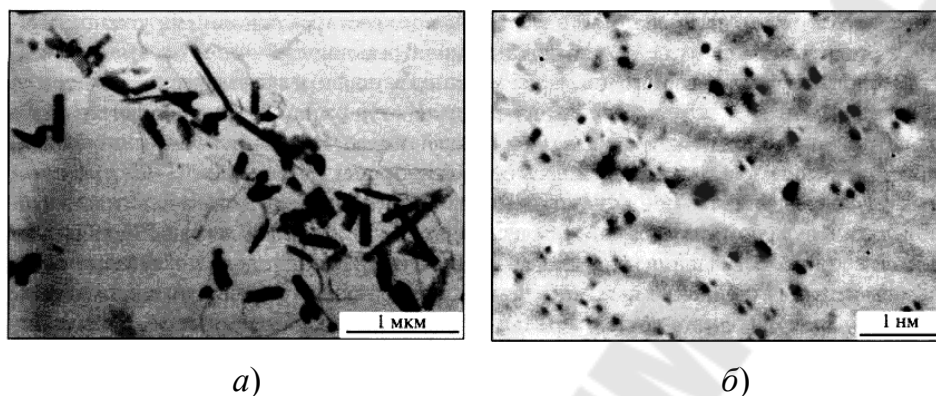


Рис. 3.15. Вторичные алюминиды $Al_{20}Mn_3Cu_2$ (*a*) и Al_3Zr (*б*), образовавшиеся при гомогенизационном отжиге (ПЭМ)

Аналогично происходит распад твердого раствора, содержащего скандий. Основное отличие состоит в том, что упрочняющая фаза Al_3Sc является равновесной. Следует отметить, что добавку скандия (обычно 0,2...0,3 %), как правило, вводят вместе с цирконием, что позволяет добиться сочетания высокой плотности распределения дисперсоидов и их термической стабильности при нагреве.

Распад алюминиевого твердого раствора при гомогенизационном отжиге с образованием титаносодержащих выделений также проходит качественно одинаково в различных сплавах. Распад хорошо заметен при электронно-микроскопическом анализе, если содержание титана в сплаве превышает 0,08...0,1 %. В отличие от циркония титан весьма неоднородно распределяется по сечению дендритных ячеек. Его вторичные алюминиды сосредоточены в основном в середине дендритных ячеек. Титаносодержащие выделения имеют сферическую форму с диаметром 30...50 нм.

Отливки из литейных алюминиевых сплавов после изотермической выдержки при температуре гомогенизации закалывают в воде. В процессе закалки распад алюминиевого раствора, пересыщенного основными легирующими элементами, практически не идет. Слитки же деформируемых сплавов в заводской практике охлаждают после отжига со значительно меньшими скоростями, и этот распад успевает

в той или иной мере проходить. Образующиеся вторичные выделения основных фаз-упрочнителей являются структурным элементом гомогенизированного слитка.

Полнота распада алюминиевого раствора в процессе охлаждения после гомогенизационного отжига зависит от скорости охлаждения (на практике – в первую очередь от размера слитка), легированности алюминиевого раствора основными компонентами, концентрации примесей и добавок переходных металлов.

В процессе непрерывного охлаждения слитка после изотермической выдержки сплав проходит весь возможный интервал температур распада алюминиевого раствора. В результате в структуре медленно охлажденного гомогенизированного слитка можно наблюдать весь или почти весь возможный спектр выделений – от равновесных фаз, образующихся при высоких температурах (например, β -фаза в магнелиях, S- и θ -фазы в дуралюминах, фаза Mg_2Si в сплавах «Al–Mg–Si–Fe»), до зон ГП, образующихся в конце охлаждения. Практическое значение имеют только достаточно крупные выделения стабильных фаз, не успевающие полностью раствориться при нагреве слитков перед деформацией. Все остальные выделения, образованные основными легирующими элементами, успевают раствориться уже при кратковременном нагреве слитков под горячую деформацию.

Повышения технологической пластичности слитков деформируемых алюминиевых сплавов после гомогенизации иногда можно добиться дополнительным гетерогенизирующим отжигом, который следует проводить при температуре минимальной устойчивости твердого раствора основных легирующих элементов в алюминии. В этом случае достигается максимальное обеднение алюминиевого твердого раствора и образование достаточно крупных вторичных выделений основных фаз-упрочнителей. При нагреве слитков под горячую деформацию эти выделения не успевают полностью растворяться и благодаря пониженной легированности алюминиевого твердого раствора деформируемость таких гетерогенных по структуре слитков оказывается более высокой, чем у слитков, гомогенизированных по обычной технологии.

Например, для слитков сплава Д16 рекомендуется следующий режим термической обработки: гомогенизация при 490 °С в течение 6 ч, охлаждение в печи до 350–375 °С, затем изотермическая выдержка в течение 3 ч (гетерогенизирующий отжиг) и охлаждение на воздухе.

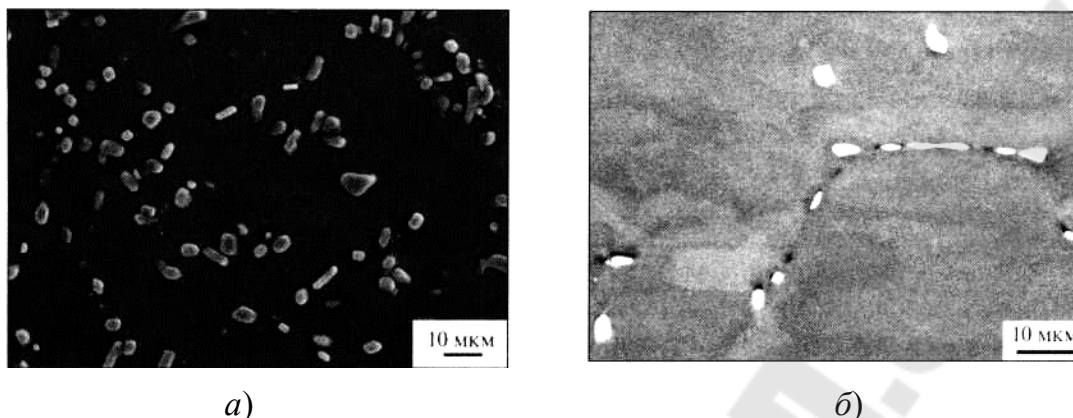
Такая обработка позволяет резко повысить предельно допустимую скорость горячего прессования.

Для сплавов 2–4 групп с большим количеством эвтектики, прежде всего силуминов, важнейшим процессом при гомогенизационном отжиге является сфероидизация частиц эвтектических фаз. Как уже отмечалось, почти все избыточные фазы в алюминиевых сплавах являются хрупкими, поэтому они снижают показатели пластичности, вязкости разрушения, сопротивления усталости и других структурно-чувствительных свойств. Степень их вредного влияния в значительной мере зависит от морфологии. Наиболее предпочтительной формой является глобулярная, но поскольку получить такую форму частиц в литом состоянии удается очень редко, используют сфероидизирующую термообработку. В большинстве случаев она совмещена с гомогенизационным отжигом (нагревом под закалку – для литейных сплавов).

При этом следует иметь в виду, что для получения наилучшего эффекта целесообразно проводить сфероидизирующий отжиг вблизи равновесного солидуса, в том числе используя двухступенчатый нагрев (1-я ступень – ниже неравновесного солидуса; 2-я ступень – ниже равновесного солидуса). Для большинства промышленных сплавов температура равновесного солидуса составляет 500–550 °С, поэтому температура 2-ой ступени не может превышать указанный диапазон. Интенсивность процессов фрагментации эвтектических непрерывных кристаллов и последующей сфероидизации зависит от дисперсности литой структуры: чем меньше размер ветвей кристаллов избыточной фазы внутри эвтектической колонии, тем быстрее будут проходить эти процессы. В частности, в силуминах, полученных литьем в кокиль, можно получить почти сферические частицы кремниевой фазы (рис. 3.16, *a*). В медленно охлажденных отливках тех же силуминов морфология частиц S) меняется незначительно.

Частицы фаз, содержащие малорастворимые в Al элементы и имеющие иглообразную морфологию, как правило, остаются неизменными даже после длительных нагревов вблизи равновесного солидуса. В связи с этим использование сфероидизирующей термообработки для устранения их вредного влияния не дает никакого эффекта. Примером могут служить частицы фазы Al_5FeSi (рис. 3.16, *a*), резко снижающие механические свойства силуминов. Если Fe-содержащие фазы эвтектического происхождения имеют в литом состоянии дисперсную морфологию, а температура отжига велика (>550 °С), то они,

как и кремниевая фаза, обнаруживают способность к сфероидизации. Примером является фаза Al_8Fe_2Si в сплавах типа АД31 (рис. 3.16, б).



а) б)
Рис. 3.16. Глобулярные включения эвтектических фаз после гомогенизационного отжига (СЭМ):
а – (Si) в сплаве АК8М3ч; б – Al_8Fe_2Si в сплаве 6063

Еще один процесс, идущий при гомогенизационном отжиге литых сплавов, – это развитие пор (образование новых и рост новых и старых пор, образовавшихся при кристаллизации). Рост пор при высокотемпературном отжиге происходит за счет стока вакансий. Особенно сильно увеличивается пористость при высокотемпературной гомогенизации выше неравновесного солидуса. Предполагается, что в результате оплавления неравновесных эвтектик водород из пересыщенного твердого раствора диффундирует в эти микрообъемы расплава. После их рассасывания при отжиге остаются поры, заполненные газом под большим давлением. Отсюда боязнь высокотемпературной гомогенизации, связанной с частичным оплавлением отливки или слитка. Предотвратить такое оплавление можно путем медленного или ступенчатого нагрева, во время которого наиболее легкоплавкие составляющие успевают раствориться в твердом состоянии. Способы полного предотвращения развития вторичной пористости при гомогенизации пока не разработаны. Почти полного устранения пористости в отливках можно добиться отжигом в газостатах в условиях всестороннего газового давления, обеспечивающего «заварку» пор за счет пластической деформации микрообъемов сплава, окружающих микронесплошности. Однако для алюминиевых сплавов этот дорогостоящий способ применяется редко.

3.2.3. Промышленные литейные алюминиевые сплавы

Типичные концентрации легирующих элементов в промышленных литейных алюминиевых сплавах отражены в табл. 3.6. Промышленные литейные алюминиевые сплавы согласно ГОСТ 1583-93 маркируют буквой А, за которой следуют буквы, обозначающие легирующий элемент: К – Si, М – Cu, Мг – Mg, Ц – Zn, Н – Ni, Кд – Cd. Цифры после обозначения элемента указывают среднее его содержание. Если концентрация элемента не превышает 1,5 %, то после его обозначения цифры не проставляют. Буквы *ч* или *пч* в конце марки (чистый, повышенной чистоты) указывают на пониженное содержание примесей.

Для повышения пластичности литейные алюминиевые сплавы подвергают закалке, а для повышения прочности, кроме того, и старению. Эти состояния обозначают по ГОСТ 1583–93 как Т4 и Т6 (Т5, Т7) соответственно (табл. 3.7).

Из основных легирующих элементов только кремний способен обеспечить хорошую технологичность при литье, необходимую для получения фасонных отливок. Это достигается за счет узкого эффективного интервала кристаллизации (между температурой начала усадки и неравновесным солидусом) и образования в силуминах значительного количества эвтектической составляющей.

Таблица 3.6

Химический и фазовый составы промышленных литейных сплавов (без учета малых добавок и примесей)

№	Базовая система	Содержание, %				Фазовый состав эвтектик	Фазы-упрочнители*	T _E , °C
		Si	Mg	Cu	Zn			
1	Al-Si	4,5-13	–	–	–	(Al)+(Si)	–	577
2	Al-Si-Mg	6-11	0,1-0,6	–	–	(Al)+(Si)+Mg ₂ Si (β)	β', β''	555
3	Al-Si-Cu	7-13	–	1,5-5	–	(Al)+(Si)+Al ₂ Cu(θ)	θ', θ''	525
4	Al-Si-Cu-Mg	4-23	0,2-1,1	0,5-8	–	(Al)+(Si)+Al ₂ Cu+Al ₅ Cu ₇ Mg ₈ Si ₆ (Q)	θ', θ'', β', β'', S (Al ₂ CuMg)	505
5	Al-Si-Cu-Mg-Zn	6-10	0,1-0,5	0,3-1,5	5-12	(Al)+(Si)+Al ₂ Cu+Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ (Q)	θ', θ'', β', β'', S (Al ₂ CuMg)	505
6	Al-Cu	–	–	3,5-11	–	(Al)+Al ₂ Cu	θ', θ''	548
7	Al-Mg	–	2,5-12	–	–	(Al)+Al ₈ Mg ₅	–	450
8	Al-Mg-Zn	–	0,5-2,4	–	2,5-6,5	(Al)+MgZn ₂ (η)+Al ₃ Mg ₂ Zn (T)	η, η' T'	475
9	Al-Zn-Mg-Cu	–	1,5-2,5	0,4-1,5	5-8	(Al)+M+T (Al,Cu,Mg,Zn)	η, η'	470 475

*Фазы, образующиеся при старении после закалки.

Таблица 3.7

**Обозначение видов термообработки для литейных
алюминиевых сплавов**

Вид термообработки	Обозначение по ГОСТ 1583–93
Без термообработки	–
Искусственное старение после литья (без закалки)	T1
Отиг	T2
Закалка (плюс естественное старение)	T4
Закалка и неполное искусственное старение	T5
Закалка и старение на максимальную прочность	T6
Закалка и стабилизирующий отпуск	T7
Закалка и смягчающий отпуск	T8

В сплавах систем «Al–Cu» и «Al–Mg» тоже можно получить много эвтектики, но при таких больших их концентрациях, когда сплавы уже оказываются хрупкими и малопрочными.

Высокими литейными свойствами обладают так называемые церумины – сплавы, содержащие в качестве основного легирующего компонента церий. Однако из-за сравнительно высокой стоимости церия они не нашли широкого применения. Перспективной эвтектикообразующей добавкой является никель.

Силумины (сплавы на базе системы «Al–Si») являются наиболее широко используемыми литейными алюминиевыми сплавами. Они принадлежат согласно выше рассмотренной классификации к группам 2-4. Характерной структурной составляющей силуминов является эвтектика Al+Si, которая относится к аномальным, что затрудняет выявление эвтектических колоний в световом микроскопе.

Структура доэвтектических силуминов состоит из светлых первичных кристаллов Al в дендритной форме и пестрой эвтектики (рис. 3.17, а). Овальные участки первичных кристаллов являются сечениями ветвей дендритов плоскостью шлифа.

В заэвтектических силуминах серые первичные кристаллы кремния имеют форму многогранников и четко выделяются на фоне остальных частиц (рис. 3.17, б). Для повышения механических свойств силумины, предназначенные в первую очередь для литья в землю модифицируют сотыми долями процента натрия или стронция. Под действием этих модификаторов кремний в эвтектике кристаллизуется в форме сильно разветвленного скелета с тонкими ветвями волокнистой формы, что можно наблюдать при просмотре сильно трав-

ленных шлифов. Сечения этих ветвей в плоскости шлифа имеют глобулярный или точечный вид. После нагрева под закалку происходит фрагментация этих разветвленных скелетов на отдельные глобулярные или вытянутые включения, что приводит к повышению пластичности.

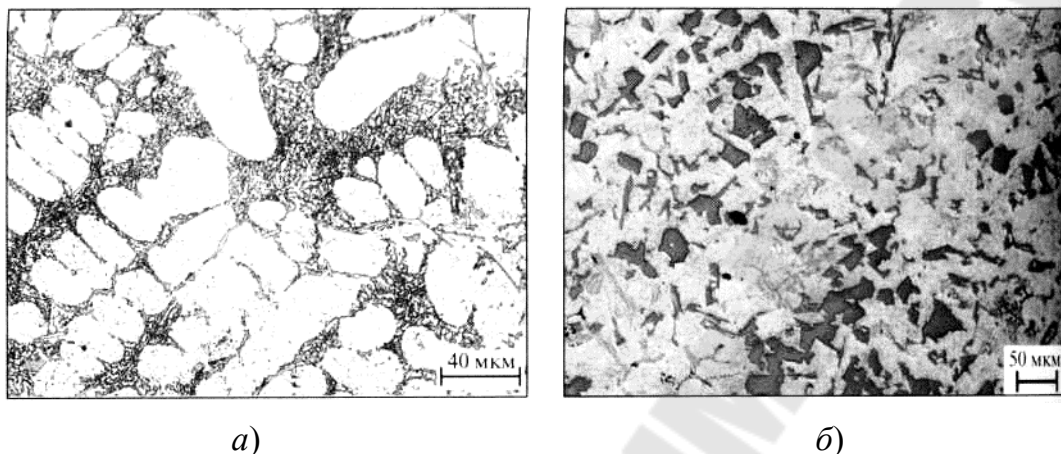


Рис. 3.17. Структура доэвтектического силумина АК7ч (а) и заэвтектического силумина FM 135 (Al – 13 % Si + (Cu, Mg, Ni)) (б)

Наиболее вредной примесью в силуминах является железо, так как оно образует хрупкое соединение Al_5FeSi , как это следует из диаграммы состояния «Al–Si–Fe». Это соединение кристаллизуется в виде тонких пластин, которые действуют как концентраторы напряжений и тем самым резко снижают пластичность. Чем больше железа в силумине, тем длиннее эти пластины. Для повышения пластичности в силумины вводят марганец (0,2...0,6%), который связывает железо в фазу $(Fe,Mn)_3Si_2Al_{15}$, кристаллизующуюся в скелетообразной форме. Иногда эта скелетная фаза похожа на иероглифы, такую структурную составляющую называют «китайский шрифт». Более компактные скелетные кристаллы меньше охрупчивают силумины по сравнению с тонкими пластинами.

Сплав АК12 является единственным промышленным силумином, принадлежащим к двойной системе «Al–Si» (без добавок других элементов). Он содержит 10..13 % Si и в немодифицированном состоянии по структуре может быть доэвтектическим, чисто эвтектическим и заэвтектическим. Натрий смещает эвтектическую точку в сторону больших концентраций кремния так, что модифицированный силумин АК12 по структуре всегда является доэвтектическим сплавом и состоит из точечной эвтектики Al+Si и небольшого количества

первичных кристаллов Al. Силумин АК12 после литья под давлением имеет $\sigma_b > 160$ МПа и $\delta > 1\%$. Упрочняющей термической обработке сплав АК12 не подвергают, так как ее эффект незначителен. Основным способом повышения его механических свойств (при литье в песчаные формы) – модифицирование.

Добавки меди и магния в силумины позволяют проводить упрочняющую термическую обработку, так как эти элементы образуют при старении фазы-упрочнители Mg_2Si и $CuAl_2$, что вытекает из диаграмм «Al–Si–Mg» и «Al–Si–Cu». Типичным представителем «безмедистых» термически упрочняемых силуминов являются промышленные сплавы типа АК7ч, которые применяют для отливки крупных деталей и деталей сложной конфигурации, подвергаемых сварке. Они содержат 6...8% Si и 0,2...0,4% Mg и до 1% Fe. В литом состоянии структура модифицированного силумина АК7ч содержит две основные структурные составляющие – первичные кристаллы Al и эвтектику «Al+Si» (см. рис. 3.17, а). Силицид магния входит в состав тройной эвтектики $Al+Si+Mg_2Si$, количество которой мало из-за небольшого содержания магния в сплаве. Эту эвтектику можно идентифицировать по черным скелетным кристаллам Mg_2Si . При нагреве под закалку (530–540°C) силицид магния полностью переходит в Al, а кремний из эвтектики, частично растворяясь в алюминии, принимает глобулярную форму. Если силумин загрязнен железом, то хорошо видны иглы Al_5FeSi , не переходящие в твердый раствор при нагреве под закалку. Упрочнение при старении достигается за счет образования фаз β' и β'' , которые являются метастабильными модификациями силицида магния.

Отлитый в песчаную форму модифицированный, термически обработанный (режим Т6) сплав АК7ч имеет $\sigma_b > 230$ МПа и $\delta > 1\%$. При низком содержании железа (АК7пч) и литье в кокиль механические свойства существенно повышаются ($\sigma_b \geq 300$ МПа и $\delta \geq 3\%$). Гарантируемые свойства сплавов типа АК7 сильно зависят от допустимого уровня примесей и широты диапазона по концентрации магнию.

Для анализа фазового состава медьсодержащих силуминов следует воспользоваться диаграммой «Al–Si–Cu», на которой видно отсутствие новых фаз, кроме Al_2Cu и Si из двойных систем. Структура литых сплавов этой группы отличается от двойных силуминов наличием прожилок фазы Al_2Cu , которые располагаются по границам дендритных ячеек в составе колоний тройной эвтектики $Al+Si+Al_2Cu$, протекающей при температуре 525°C. В большинстве промышленных

силуминов концентрация меди не превышает 4%, т. е. при нагреве под закалку все ее количество переходит в Al и структура приобретает вид, показанный на рис. 3.16, а. Упрочнение при старении достигается за счет образования метастабильных модификаций фазы Al_2Cu (θ' и θ''). Многие «медистые» силумины (AK5M, AK8M3, AK9M2 и др.) содержат также добавку магния в количестве до 1 % (чаще до 0,6%), что может привести к появлению в структуре силицида магния, а также четверного соединения $Al_4Cu_2Mg_8Si_5$ (Q). В литом состоянии эти фазы присутствуют в виде неравновесной эвтектики, при нагреве под закалку в основном переходят в Al, а при старении выделяются в виде фаз-упрочнителей.

Отдельную группу представляют так называемые поршневые силумины, которые должны обладать высокой жаропрочностью и низким коэффициентом термического расширения. Как правило, это сильнолегированные сплавы, которые по микроструктуре соответствуют четвертой группе. В силуминах типа АК12ММгН основной структурной составляющей является многофазная эвтектика, а в заэвтектических силуминах (например, FM135) фаза Si в виде многогранников. Поршневые сплавы обычно используют в литом состоянии или по режиму T1, их пластичность мала ($\delta < 0,5$ %).

В высокопрочных литейных алюминиевых сплавах основной структурной составляющей является твердый раствор Al. В отличие от силуминов эти сплавы по составу находятся около левой границы заштрихованной области литейных сплавов. Они расположены в области составов, типичных для деформируемых сплавов. Именно здесь максимален эффект упрочнения при закалке и старении. Из-за малого количества эвтектики высокопрочные литейные алюминиевые сплавы значительно уступают по литейным свойствам силуминам. Широкий интервал их кристаллизации приводит к образованию усадочной рыхлости. Промышленные сплавы этой группы относятся к системам «Al–Cu» и «Al–Mg» (рис. 3.12, а), часто с малыми добавками других элементов. Из-за высокой чувствительности механических и коррозионных свойств к примесям железа и кремния эти сплавы, как правило, имеют очень жесткие требования к чистоте (до 0,05 %).

Сплав AM5 содержит ~5% Cu и до 1% Mn. Это наиболее классический пример сплавов первой группы, так как по концентрации меди он располагается вблизи точки предельной растворимости. Из-за хрупкости второй фазы (Al_2Cu) сплавы системы Al–Cu в литом состоянии не используют. После полной термообработки (режим T6)

в них достигается достаточно высокая прочность (σ_b до 400 МПа, а при наличии малых добавок до 500 МПа) при удовлетворительной пластичности. Для работы при повышенных температурах (до 300 °С) сплавы типа АМ5 термообрабатывают по режиму Т7. Из-за низких литейных свойств сплавы системы «Al-Cu» имеют ограниченное применение.

Сплавы типа АМг10 содержат ~10% Mg и малые добавки 0,1% Ti, 0,1% Zn и 0,1% Be. По составу он находится левее точки предельной растворимости магния в алюминии (17,4%). В литом состоянии структура сплава состоит из первичных зерен Al и неравновесной эвтектики, которая вырождена в Р-фазу (Al_8Mg_5). Светлые, хорошо очерченные кристаллы β -фазы из эвтектики расположены по границам дендритных ячеек Al. Из-за хрупкости β -фазы литые сплавы с такой структурой малопластичны. При нагреве под закалку р-фаза полностью переходит в твердый раствор, поэтому закаленные сплавы отличаются высокой пластичностью. Сплав АМг10 после закалки (режим Т4) имеет $\sigma_b > 320$ МПа и $\delta > 12$ %.

Его литейные свойства несколько лучше, чем у Al-Cu для сплавов, однако существенно хуже, чем у силуминов. Сплав АМг6Л отличается от предыдущего меньшим содержанием магния (~6 %), он пластичнее и имеет более высокую коррозионную стойкость. Этот сплав в отличие от АМг10 может использоваться не только в закаленном (режим Т4), но и в литом состоянии.

3.2.4. Алюминиевые сплавы для 3D-печати

Наиболее распространенными алюминиевыми сплавами для получения изделий с помощью методов аддитивных технологий являются AlSi10Mg, AlSi12-A, AlSi7Mg0,6, AlSi9Cu3 и др.

Сплав **AlSi10Mg-0403** является аналогом алюминиевого сплава (аналог АК9ч). Он состоит из алюминиевой основы, легированной кремнием с массовой долей до 10 %, небольшим количеством магния и железа и другими незначительными элементами (табл. 3.8). Наличие в составе кремния делает сплав тверже и прочнее, чем чистый алюминий благодаря формированию соединения Mg_2Si .

Таблица 3.8

Химический состав сплава AlSi10Mg-0403, масс.%

Al	Si	Mg	Fe	Cu	Mn	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti
			не более							
основа	9,0-11,0	0,2-0,45	0,55	0,05	0,45	0,05	0,10	0,05	0,05	0,15

Из-за естественного образования оксидного слоя на поверхности сплава материал имеет высокую коррозионную стойкость, которую можно улучшить путем химического анодирования.

Технические характеристики, предъявляемые при печати на 3D-принтере:

Минимальная рекомендуемая толщина слоя – 30мкм;

Минимальная толщина стенки 0,3...0,4мм;

Шероховатость поверхности:

– после построения Ra15...19 мкм, Rz96...115 мкм;

– после дробеструйной обработки Ra7...10 мкм, Rz50...60 мкм;

Объемная скорость построения – 4,8 мм³/с.

Объемная скорость – это скорость построения лазерного сканирования. Общая скорость построения зависит от средней объемной скорости, времени смены слоя и других факторов, например начальные установки. Механическая стабильность зависит от геометрии детали (высоты стенки и т.п.) и применения.

В связи с используемым методом послойного построения, структура поверхности зависит от её ориентации. Например, на криволинейных поверхностях будут проявляться ступеньки. Значения также зависят от метода измерения.

Приведенные значения соответствуют горизонтальным поверхностям и вертикальным стенкам.

Физические и химические свойства деталей:

Предел прочности $\sigma_B=405...445$ МПа;

Предел текучести $\sigma_{0,2}=230...275$ МПа;

Модуль упругости $\sigma_y=65...70$ МПа;

Относительное удлинение при разрыве $\delta=7...11\%$;

Твердость 112...120 HBW;

Усталостная прочность 93...97 МПа.

Твердость измерена по методу Бринелля согласно DIN EN ISO 6506-1. Значение твердости может изменяться в зависимости от того,

как были подготовлены образцы. Тест на усталостную прочность проводился при частоте 50Гц, R=-1, измерения останавливались при достижении цикла в 5 миллионов циклов без разрушения. Термическая обработка: старение производилось в течение 2 часов при 300°C.

Алюминиевый сплав **AlSi12-A** – это легированный порошок (аналог российской силумина марки АК12) на основе алюминия AlSi12-A LMF. Разработан и протестирован специально для использования в системах TruPrint. Детали, выполненные из данного порошка, по своему составу соответствуют устойчивому к коррозии алюминиевому сплаву 3.2582 (АМг4.5). По химическому составу такие детали отвечают требованиям стандарта DIN EN 1706 и даже превосходят их по прочности и твердости. Данный сплав не является термически упрочняемым. Химический состав приведен в табл. 3.9.

Таблица 3.9

Химический состав сплава AlSi12-A, масс.%

Al	Si	Mn	Cu	Zr	Mg	Zn	Ti	остальных примесей
		не более						
84,3-90	10-13	0,5	0,6	0,1	0,1	0,3	0,1	2,7

Этот сплав обладает низким удельным весом, высокой прочностью при литье в кокиль и под давление (157 МПа), достаточной твердостью, высокой термостойкостью, но низкой пластичностью (относительное удлинение не более 3%).

Этот сплав плохо обрабатывается резанием и давлением (прокатка), но для него характерна повышенная жидкотекучесть. Ввиду этого, он чрезвычайно востребован в производстве различных деталей, которые способны работать при температуре до 200 градусов. Для их получения используют разнообразные методы: объемная печать, а также литье под давлением, в песок и в металлические формы. В дальнейшем из отливок изготавливают детали для бытовой техники, горно-металлургической, авиастроительной, машиностроительной отраслей промышленности.

Сплав используется для изготовления картеров, поршней, блоков цилиндров, мясорубок, теплообменников, корпусов насосов, трубопроводной арматуры, переходников и др. сложнопрофильных деталей. На рис. 3.18 приведен внешний вид поршня ДВС из сплава

AlSi12-A, полученный при помощи объемной печати и дорабатываемый лазерным лучом.

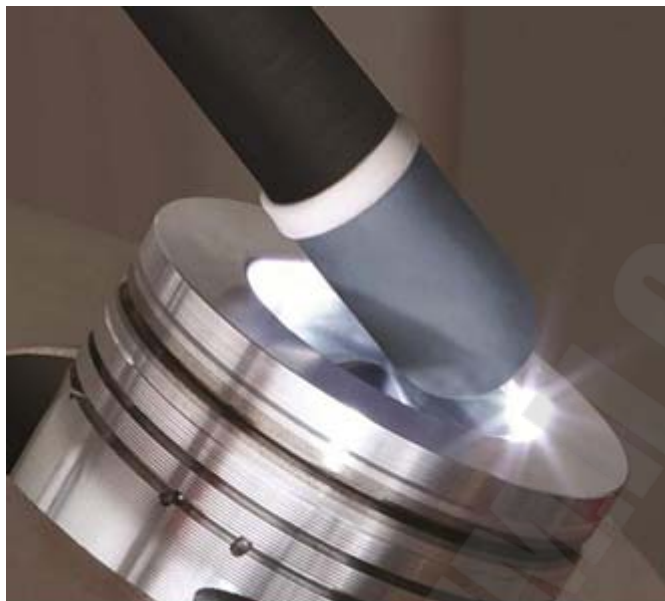


Рис. 3.18. Поршень ДВС из сплава AlSi12-A

Основные области применения данного сплава: авиация и космонавтика, машиностроение (серийное производство автомобилей).

Силумин АК12, имеющий в маркировке букву «П» и содержащий минимальные доли свинца, цинка, бериллия и мышьяка, может использоваться при изготовлении металлической посуды. Например, из него получают прочные и легкие казаны, сковородки, утятницы, формы для запекания и другие изделия пищевого назначения.

Кроме этого, сплав АК12 активно применяют в ювелирном деле. Он хорошо сваривается, что важно при сборке бижутерии, а также полируется и шлифуется в виду своей малой пористости, образуя блестящую и ровную поверхность без изъянов. Если требуется, проводят анодирование ювелирных изделий, окрашивая образующийся на их поверхности оксидный слой в разнообразные цвета. При пониженных температурах прозрачная пленка окислов приобретает золотистый оттенок (под цвет натурального золота).

AlSi7Mg0,6 (российский аналог **АК7ч** или **АЛ9**) – сплав на основе алюминия, который часто используется в тех случаях, когда в число требований входят отличная теплопроводность, хорошая коррозионная стойкость и устойчивость к деформации. Применяется в автомобильной и аэрокосмической отрасли, для прототипирования, а также в научных исследованиях. Сплав обладает неплохой прочно-

стью 225МПа, малой усадкой (1%), но низкой пластичностью (1...4%). Химический состав этого сплава приведен в табл. 3.10.

Таблица 3.10

Химический состав сплава AlSi7Mg0,6, масс.%

Al	Si	Mg	Fe	Cu	Mn	Be	Zn	Pb	Sn	Остальных примесей
89,6-93,8	6-8	0,2-0,4	1,5	0,2	0,5	0,1	0,10	0,05	0,01	2

AlSi9Cu3 (российский аналог АК8М3) – сплав на основе алюминия, кремния и меди, который отличается низкой плотностью, хорошей высокотемпературной прочностью и коррозионной стойкостью. Прекрасно подходит для технологии SLM. Сплав применяется для изготовления силовых и герметичных деталей, работающих при температурах до +250 °С. По сравнению со сплавом AlSi7Mg0,6 он имеет повышенный предел прочности порядка 390 МПа и относительное удлинение достигает 5 %. Химический состав этого сплава приведен в табл. 3.11.

Таблица 3.11

Химический состав сплава AlSi9Cu3, масс.%

Al	Si	Mg	Ti	Cu	B	Be	Zn	Fe	Zr	Cd	Остальных примесей
85,4-89,65	7-8,5	0,2-0,45	0,1-0,25	2,5-3,5	0,005-0,01	0,05-0,25	0,5-1	0,4	0,15	0,15	0,6

3.3. Металлические сплавы со специальными свойствами

Эксплуатационные факторы, отвечающие за продолжительность работы любого узла или механизма, имеют первостепенное значение перед технологическими или экономическими требованиями. Для того чтобы обеспечить работоспособность конкретных машин и приборов, материал должен иметь высокую конструкционную прочность.

Конструкционной прочностью называется комплекс механических свойств, обеспечивающих надежную и длительную работу материала в условиях эксплуатации.

Требуемые значения механических свойств материала для конкретного изделия зависят не только от силовых факторов, но и от воздействия на него рабочей среды и температуры.

Различная среда – жидкая, газообразная, ионизированная, радиационная, – в которой работает материал, оказывает существенное и преимущественно отрицательное влияние на его механические свойства, снижая работоспособность деталей. В частности, рабочая среда может вызывать повреждение поверхности вследствие коррозионного растрескивания, окисления и образования окалина, а также изменение химического состава поверхностного слоя в результате насыщения нежелательными элементами (например, водородом, вызывающим охрупчивание). Кроме того, возможны разбухание и местное разрушение материала под действием ионизационного и радиационного облучения. Для того чтобы противостоять рабочей среде, материал должен обладать не только механическими, но и определенными физико-химическими свойствами: стойкостью к электрохимической коррозии, жаростойкостью (окалиностойкостью), радиационной стойкостью, влагостойкостью, способностью работать в условиях вакуума, низких отрицательных температур и др.

Температурный диапазон работы современных материалов очень широк – от -269 до 1000 °С, а в отдельных случаях и до 2500 °С. Для обеспечения работоспособности при высокой температуре от материала требуется жаропрочность, а при низкой температуре – хладостойкость.

Из озвученного выше можно отметить наиболее распространенные материалы, работающие в особых условиях: коррозионностойкие, теплостойкие, жаростойкие и жаропрочные сплавы

3.3.1. Коррозионностойкие сплавы

Среди коррозионностойким металлических материалов можно выделить: стали и цветные сплавы.

Коррозией металлов называют самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой. Коррозионностойкими называют металлы и сплавы, в которых процесс коррозии

развивается с малой скоростью. Отмечают два вида коррозии: электрохимическую и химическую.

Конструкционные материалы при эксплуатации в коррозионной среде должны обладать также высокой коррозионной стойкостью. Процессу коррозии наиболее подвержены металлы и сплавы, что объясняется их большой химической активностью и высокой электропроводимостью. Металлические сплавы представляют собой двух- или многокомпонентные системы, обладающие стойкостью против общей или локальных видов коррозии, в том числе межкристаллитной, точечной, коррозионного растрескивания и др. (ГОСТ 9.908-85). Основой промышленных коррозионно-стойких сплавов являются железо (стали), титан, никель, медь, алюминий; в отдельных случаях применяют тугоплавкие и благородные металлы.

Коррозионностойкие стали. Это так называемые атмосферокоррозионностойкие низколегированные стали и собственно коррозионностойкие стали, применяемые для изготовления оборудования, работающего в контакте с агрессивными средами в химической промышленности и других отраслях техники.

Атмосферокоррозионно-стойкие представляют собой низколегированные стали (10ХНДП, 10ХДП, 10ХСНД, 15ХСНД и др.), содержащие медь, фосфор, хром, иногда мышьяк. Толщина металлоконструкций из этих сталей за 20-30 лет работы снижается в 2-3 раза меньше, чем толщина конструкций из обычных углеродистой и низколегированной сталей. Более высокая стойкость на первом периоде работы достигается образованием поверхностных пленок, содержащих оксиды хрома и фосфида, а при продолжительных сроках – накоплением на поверхности благородного металла – меди. Для атмосферокоррозионно-стойких сталей характерна хорошая адгезия лакокрасочных покрытий, что в свою очередь продляет в 1,5-2,0 раза срок службы искусственных покрытий.

Коррозионностойкие стали представляют собой большую группу высоколегированных материалов, включающих шесть структурных классов: аустенитный, ферритный, аустенитно-ферритный, мартенситный, аустенитно-мартенситный, ферритно-мартенситный (ГОСТ 5632-72); при этом независимо от класса стали содержат не менее 13 % Cr. При достижении данной концентрации хрома в сплавах на основе железа скачкообразно возрастает электрохимический потенциал и сталь переходит в категорию коррозионно-стойких. Важнейшим свойством КС сталей является наличие области пас-

сивного состояния в определенном диапазоне потенциалов. Пассивация определяется как резкое уменьшение скорости коррозии вследствие торможения анодной реакции ионизации металла при образовании на его поверхности фазовых или адсорбционных слоев.

Причиной пассивности коррозионно-стойких сталей является образование на их поверхности химически стойкой пленки гидратированного оксида хрома и оксида хрома шпинельного типа.

Стали аустенитного класса по масштабам использования – наиболее важный класс коррозионностойких сталей. Их преимущества кроме коррозионной стойкости – высокая пластичность и вязкость. Эти стали имеют хорошую свариваемость и литейные свойства. Оптимальной термической обработкой для всех аустенитных сталей является закалка с 1050-1150 °С, после которой механические свойства характеризуются максимальной пластичностью и вязкостью, невысокими прочностью и твердостью. При холодной пластической деформации аустенитные стали интенсивно наклепываются. После деформирования на 70 % σ_b увеличивается в 2-3 раза, $\sigma_{0,2}$ – в 5-6 раз, а пластичность сохраняется на уровне $\delta = 8...12$ %. Недостатком аустенитных сталей является склонность к межкристаллитной коррозии, коррозионному растрескиванию и точечной коррозии.

Введение 2...3 % Мо уменьшает шероховатость поверхности и повышает структурную и химическую однородность. Особую группу образуют безникелевые аустенитные стали 05X18 A120, 05X21A120, 05X24A120, содержащие 18-24 % Cr и 1,0-1,3 % N. По уровню предела текучести эти стали в 3-4 раза превосходят закаленную хромоникелевую сталь 08X18H10.

Для уменьшения склонности к межкристаллитной коррозии аустенитные стали дополнительно легируют титаном и ниобием или уменьшают в них содержание углерода ниже 0,1 %. Коррозионное растрескивание появляется в результате одновременного действия активной среды и растягивающих напряжений. Аустенитные стали, содержащие более 30-40 % Ni, стойки к этому виду коррозии. Стойкость против питтинговой коррозии повышают дополнительным легированием.

Стали ферритного класса 08X13, 12X17, 08X17T, 15X25T, 15X28 содержат 0,08-0,15 % C и 15-30 % Cr. Они уступают аустенитным сталям по всему комплексу механических свойств за исключением сопротивления коррозионному растрескиванию. После нагрева выше 1000-1100 °С эти стали охрупчиваются, что затрудняет сварку.

Для частичного уменьшения хрупкости сварные соединения необходимо подвергать отжигу при температуре 750-800 °С с ускоренным охлаждением, чтобы не допустить охрупчивание. После высокотемпературного нагрева ферритные стали подвержены межкристаллитной коррозии. Существенного улучшения стойкости ферритных сталей к местным видам коррозии добиваются путем применения современных методов очистки от атомов внедрения и серы.

Стали мартенситного класса 20X13, 30X13, 40X13, 50X13 20X17H2, 95X18 в отожженном состоянии имеют удовлетворительную стойкость против коррозии, но их прочность невысока. Прочность увеличивается после закалки и отпуска. Закалку проводят с 1050–1100 °С для растворения карбида хрома. Максимальное сопротивление коррозии стали имеют после низкого отпуска (200-400 °С), пониженное, но тем не менее достаточно высокое – после высокого отпуска (400-600 °С).

Мартенситные стали используют для деталей и инструментов, подвергающихся воздействию слабоагрессивных сред: воды, влажного воздуха, разбавленных растворов кислот и солей. Азотсодержащие мартенситные стали типа 05X16H4AB упрочняют закалкой с 1000 °С. Отпуск при 400 °С вызывает дисперсионное твердение вследствие выделения мелких и равномерно распределенных нитридов. В отличие от карбидов они выводят из раствора меньше хрома, поэтому сталь 05X16H4AB при высокой прочности ($\sigma_b = 1500$ МПа; $\sigma_{0,2} = 1365$ МПа) и пластичности ($\delta = 20$ %) обладает высокой коррозионной стойкостью.

Стали аустенитно-ферритного класса 08X22H6T, 08X21H6M6T, 08X18Г8H2T имеют практически равное содержание аустенита и феррита, которое обеспечивается закалкой с 1000-1100 °С. Они дешевле аустенитных, прочнее их в 1,5-2 раза, менее склонны к коррозионному растрескиванию.

Стали аустенитно-мартенситного класса 07X16H16, 09X15H9Ю, 08X17H5M3 по сравнению со сталями аустенитного класса имеют более высокую прочность, которая достигается сложной термической обработкой, включающей закалку для получения аустенита, обработку холодом при -70 °С для превращения аустенита в мартенсит и старения мартенсита при 350-500 °С. Обработка холодом может быть заменена пластическим деформированием, во время которого значительная часть аустенита превращается в мартенсит.

К сталям КС примыкают сплавы на железоникелевой основе 06ХН28МДТ, 03ХН28МДТ, 06ХН28МТ (ГОСТ 5632-72), отличающиеся высокой стойкостью в серной и фосфорной кислотах, а также в ряде других агрессивных сред.

Мартенситно-старяющиеся стали 08Х15Н5Д2Т, 03Х12Н10Д2ТБ, 03Х11Н10М2Т и др. сочетают коррозионную стойкость с высоким уровнем механических и технологических свойств.

Коррозионную стойкость сталей и сплавов обычно оценивают по десятибалльной шкале (табл. 3.12).

Таблица 3.12

Шкала коррозионной стойкости металлов

Группа стабильности	Скорость коррозии, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	< 0,001	1
Весьма стойкие	0,001-0,005	2
	0,005-0,010	3
Стойкие	0,01-0,05	4
	0,05-0,1	5
Понижено стойкие	0,1-0,5	6
	0,5-1,0	7
Малостойкие	1,0-5,0	8
	5,0-10	9
Нестойкие	> 10	10

Коррозионно-стойкие металлы и сплавы. Титан принадлежит к активно пассивирующимся металлам, что обуславливает его высокую стойкость практически во всех природных средах: атмосфере (в том числе промышленной и морской), грунте, пресной и морской воде. Легирование титана позволяет создавать сплавы с высокой стойкостью в весьма агрессивных средах: царской водке, азотной кислоте, многих органических кислотах, влажном хлоре и др. Титан является перспективным материалом для изготовления костных имплантантов и других изделий, к которым предъявляют требования высокой стойкости в физиологических средах.

Для титана и его сплавов характерна малая склонность к контактной, питтинговой и щелевой коррозии. Для повышения коррозионной стойкости в зависимости от поставленной задачи могут быть использованы молибден, цирконий, ванадий, тантал, марганец. Повышение коррозионной стойкости может быть достигнуто и с помощью так называемого катодного легирования, т. е. введением меди,

вольфрама, молибдена, никеля, рения, рутения, платины, палладия, роль которых заключается в увеличении наклона катодных поляризационных кривых, что приводит к созданию самопассивирующихся сплавов.

Для повышения прочности сплавы титана часто легируют алюминием, влияние которого на коррозионную стойкость в принципе негативно, но в количественном отношении невелико (не более 7 %).

Алюминий принадлежит к металлам, имеющим большую склонность к пассивации; в нейтральных, слабокислых, слабощелочных водных растворах ($\text{pH} = 4,5 \dots 8,5$) алюминий обладает способностью к самопассивации. Поверхность алюминия в пассивном состоянии покрыта защитной пленкой толщиной 5-100 нм, состоящей из байерита $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Коррозионная стойкость алюминия зависит от чистоты по ряду элементов (медь, железо, никель); алюминий чувствителен к присутствию в среде галоидных анионов Cl^- , F^- , Br^- , I^- , разрушающих пассивную пленку, что приводит в первую очередь к питтинговой коррозии, например, в морской воде.

Алюминий широко используют для металлоконструкций, работающих в атмосферных условиях (кроме морской), в химической промышленности, бытовой и криогенной технике.

Алюминий высокой чистоты имеет очень высокую коррозионную стойкость в азотной кислоте и используется для ее хранения и транспортирования; в уксусной кислоте; атмосферах, содержащих сероводород, сернистый ангидрид, пары серы.

Легирование алюминия осуществляют с целью повышения прочности при комнатной и повышенных температурах, жаростойкости, что в зависимости от вида и степени легирования, как правило, приводит к снижению коррозионной стойкости. Например, распространенные деформируемые термически упрочняемые алюминиевые сплавы – дуралюмины (3,5...5,5 % Cu и небольшие добавки Mg и Mn) Д16, Д19, Д20, имея низкую стойкость к общей коррозии, склонны к расслаивающей и межкристаллитной коррозии. Поэтому в авиационной промышленности листы из них плакируют алюминием А5, А6 или коррозионно-стойким алюминиевым сплавом АД35. Другим эффективным методом повышения стойкости дисперсионно-упрочняющихся алюминиевых сплавов к межкристаллитной и расслаивающей коррозии является ступенчатое старение, после которого

состав твердого раствора у границ и внутри зерен незначительно отличается.

Среди деформируемых сплавов алюминия, приближающихся по коррозионной стойкости к чистому алюминию, можно назвать сплавы, содержащие 1-2 % Mn (АМц) и 1-3 % Mg (АМг2), которые имеют $\sigma_b=90...250$ МПа и хорошо свариваются, а также сплавы АД31, АД33 системы «Al-Mg-Si».

К литейным сплавам алюминия, обладающим достаточно высокой коррозионной стойкостью, относятся силумины (до 14 % Si) и магналии (до 10 % Mg). Силумины успешно применяют в виде литых изделий, работающих в атмосферных условиях и морской воде; еще более высокой стойкостью в морской воде обладает магналий АМг, содержащий 10 % Mg.

При конструировании металлоизделий с использованием деталей из алюминия и его сплавов необходимо учитывать их склонность к питтингу, коррозионному растрескиванию, контактной коррозии. Для обеспечения высокого сопротивления коррозионному растрескиванию внутризеренные выделения должны быть достаточно крупными, а их поверхностная доля высокой; распределение элементов в приграничных зонах и внутри зерна должно быть однородным. Для сплавов систем «Al-Cu», «Al-Cu-Mg» и «Al-Cu-Mg-Si» такое состояние, достигаемое при искусственном старении, одновременно характеризуется и максимумом прочности; для сплавов систем «Al-Zn-Mg» и «Al-Zn-Mg-Cu» - пониженной (в сравнении с максимальной), а для сплавов системы «Al-Mg» - низкой прочностью. Для сплавов трех последних систем такое состояние называется перестаренным и достигается старением по двухступенчатому режиму.

Сплавы алюминия применяют в качестве расходных анодов для катодной защиты морских сооружений и судов. Для этих целей используют протекторы из сплавов на основе «Al-Zn-Mg» и «Al-Zn-Hg». Покрытия из алюминия, нанесенные на стальную поверхность плазменным и изотермическим методами, также играют роль расходных анодных покрытий и широко используются для защиты стационарных морских конструкций и судов.

Повышенная коррозионная стойкость меди связана с ее высокой термодинамической стабильностью, в то время как способность к пассивации у меди выражена слабо. Медь устойчива против коррозии на воздухе, в нейтральных сульфатных и слабощелочных растворах, в пресной, горячей и холодной воде, деаэрированных горячих и хо-

лодных разбавленных растворах серной, фосфорной и уксусной кислот. Медь достаточно стойка в морской воде. В окислительных средах – в HNO_3 , горячей концентрированной H_2SO_4 , растворах KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – медь неустойчива.

Для латуней характерны два вида коррозионного повреждения – обесцинкование и коррозионное растрескивание. Склонность к обоим видам повреждений увеличивается с повышением содержания цинка. Явление обесцинкования заключается в избирательной коррозии в связи со значительно более высокой электрохимической активностью атомов цинка по сравнению с атомами меди.

Для снижения склонности к обесцинкованию применяют легирование небольшими количествами фосфора, сурьмы, мышьяка (сотые доли). Наиболее широкое распространение в морских условиях получили так называемая адмиралтейская латунь (70 % Cu, 29 % Zn, 1 % Sn) и алюминиевая латунь (75 % Cu, 23 % Zn, 2 % Al).

Коррозионное растрескивание проявляется при наличии в металлоизделии внутренних или внешних растягивающих напряжений. Под действием растягивающих напряжений происходит раскрытие трещины и ускоренное разрушение материала по плоскостям, обогащенным цинком. Скорость развития коррозионного растрескивания усиливается при наличии в атмосфере аммиака, сернистого ангидрида, а в растворах аммиака – аммониевых и ртутных солей. Коррозионное растрескивание, обусловленное наличием внутренних напряжений, предупреждается отжигом при 250-300 °С в течение нескольких часов. Цинк повышает стойкость латуни, если в растворе или атмосфере присутствуют сернистые соединения (SO_2 , H_2S).

Бронзы можно рассматривать как коррозионно-стойкие материалы. Оловянная бронза (8-10 % Sn) обладает хорошей стойкостью в разбавленных неокислительных, а также в органических кислотах. Алюминиевые бронзы (9-10 % Al) более стойки, чем оловянные, в том числе в органических кислотах, соляной кислоте, морской воде. Кремнистые бронзы (до 15 % Si) являются хорошими кислотостойкими материалами.

Бронзы широко используют для изготовления подшипников скольжения, деталей насосов и арматуры для подачи агрессивных жидкостей.

Чистый никель относительно редко применяют в качестве коррозионно-стойкого конструкционного материала, несмотря на то, что он проявляет высокую коррозионную стойкость в атмосферных ус-

ловиях, неокисляющих кислотах: соляной (до 15 %), серной (до 70 %), растворах многих солей, морской воде. Никель способен переходить в пассивное состояние. Вместе с тем использование никеля рациональнее в сплавах на его основе, так как с помощью легирования можно добиться значительного повышения коррозионной стойкости материала.

Промышленные коррозионно-стойкие сплавы в основном относятся к следующим системам: Ni-Mo, Ni-Cr-Mo, Ni-Cu.

Сплавы системы Ni-Mo обычно содержат 17-32 % Mo и обладают высокой коррозионной стойкостью во всех неокислительных минеральных и органических кислотах (соляной, серной, фосфорной, уксусной, муравьиной и др.) всех концентраций до 70 °С. Эти сплавы имеют высокую коррозионную стойкость в щелочах и морской воде. Типичным представителем сплавов этой системы является сплав Н70МФВ-ВИ, имеющий после оптимальной термической обработки (закалка с 1070 °С в воде) структуру α -твердого раствора (ГЦК решетка) и частиц карбида типа $Me_{12}C$. Сварные соединения сплава Н70МФВ-ВИ стойки против межкристаллитной и ножевой коррозии.

Сплавы бинарной системы Ni-Cr содержат 15–50 % Cr. Их применяют в основном как жаростойкие, жаропрочные, реже как кислотостойкие сплавы. Сплавы Х15Н20, Х20Н20 в связи с присутствием в них значительного количества хрома по поведению в окислительных средах аналогичны коррозионно-стойким сталям, например стойки в азотной кислоте. По сравнению со сплавами системы Ni-Mo они имеют несколько меньшую стойкость в неокислительных кислотах.

Типичным представителем является отечественный свариваемый сплав ХН58В (39-41 % Cr; 0,5-1,5 % W; < 0,03 % C). Термическая обработка ХН58В состоит в закалке с 1070 °С в воде, после чего он имеет структуру γ -твердого раствора с отдельными выделениями карбонитридов хрома в объеме зерен. Сплав применяют в химической промышленности для изготовления сварной аппаратуры, а также травильных ванн с азотно-фторидными растворами. Для ХН58В характерна высокая стойкость в смеси азотной и плавиковой кислот, в концентрированных растворах кипящей азотной кислоты, в 30-70 %-ной уксусной кислоте при температуре кипения.

Сплав ХН65МВУ применяют в химической промышленности для изготовления сварных аппаратов, теплообменников, реакторов и оборудования для производства уксусной кислоты, эпоксидных смол, сложных органических соединений, этилбензола, стирола и др.

3.3.2. Теплостойкие сплавы

Теплостойкими называют материалы, способные работать в нагруженном состоянии при температурах до 600 °С в течение определенного времени. Наиболее распространенным в современной технике жаропрочным материалом являются *жаропрочные стали*, что объясняется их невысокой стоимостью и хорошими технологическими свойствами. По масштабам применения они занимают ведущее место при температурах 500-750 °С; при температурах ниже 450 °С целесообразно использовать обычные конструкционные стали.

Для изготовления деталей, работающих в нагруженном состоянии при температурах до 600°С в течение длительного времени, применяют главным образом стали на основе α -Fe (перлитные, мартенситные и др.) и их классифицируют как теплостойкие (теплоустойчивые) стали. При температурах выше 600°С в основном используют жаропрочные аустенитные стали.

Теплостойкие стали подразделяют на низколегированные и среднелегированные перлитного и мартенситного класса (ГОСТ 20072-74), а также высоколегированные хромистые стали (ГОСТ 5632-72).

Перлитные стали предназначены для длительной эксплуатации при 450-580 °С. Применяют их в основном в котлотурбостроении для изготовления паропроводных и пароперегревательных труб. Так как они характеризуются продолжительными сроками службы (сотни тысяч часов), то их не подвергают упрочняющей термической обработке и применяют в отожженном или нормализованном и отпущенном состоянии (иногда вообще без термической обработки). Необходимая теплостойкость перлитных сталей достигается комплексным легированием хромом, молибденом, ванадием, ниобием; содержание каждого из этих элементов не превышает 1 % (мас.), за исключением хрома, содержание которого для повышения жаростойкости доводят до 2,5-3,0 % (мас.). Это низкоуглеродистые стали (0,08-0,15 %, иногда до 0,2-0,3 % С).

Перлитные стали пластичны в холодном состоянии, удовлетворительно обрабатываются резанием и свариваются. По теплопроводности и тепловому расширению они близки к обычным конструкционным сталям.

Критерием жаропрочности перлитных сталей является предел ползучести с допустимой деформацией 1 % за 10000 или 100000 ч. По

характеристикам жаропрочности эти стали при 550-600 °С существенно уступают аустенитным жаропрочным сталям. Однако при невысоких рабочих температурах перлитные стали благодаря высокой стабильности структуры оказываются в числе немногих конструкционных материалов, способных в течение длительного времени сопротивляться ползучести и сохранять достаточную пластичность (не охрупчиваться), которая характеризует надежность работы конструкции в условиях возможного образования внутренних и внешних дефектов.

Наиболее широкое применение при 550-600°С нашла сталь 12Х1МФ, которую применяют на всех мощных электростанциях для изготовления пароперегревателей, коллекторов, паропроводов и т.п. Стали 25Х2М1Ф и 20Х3МВФ отличаются повышенной жаропрочностью в интервале 500-550°С. Сталь 12Х2МВ8ФБ имеет наиболее высокие показатели жаропрочности при 600-650 °С, приближающие ее к высоколегированным аустенитным сталям. В отличие от последних она не содержит никеля, имеет высокую теплопроводность, меньший коэффициент термического расширения и не склонна к разрушению в зоне сварного шва.

Состав низколегированных сталей перлитного класса стабилизировался и новых путей его принципиального изменения пока не найдено. Значительное улучшение свойств достигнуто совершенствованием технологии производства и применением микролегирования.

Мартенситные стали предназначены для изделий, работающих при температурах 450-600 °С. Они отличаются от перлитных сталей повышенной жаростойкостью в атмосфере пара или топочных газов.

Критерием жаропрочности мартенситных сталей является предел ползучести с допустимой деформацией 0,1 % за 10000 ч или 1 % за 100000 ч. По уровню жаропрочности они не намного превосходят перлитные стали.

Хром, который повышает жаростойкость и жаропрочность, присутствует во всех сталях, предназначенных для длительной эксплуатации при высоких температурах в различных средах: на воздухе, в продуктах сгорания угля, природного газа или мазута с различными агрессивными добавками ванадия, серы и др. В зависимости от содержания хрома высокохромистые стали на основе α -Fe подразделяют на три группы: мартенситные (5-10 % Cr), мартенситно-ферритные (10-13 % Cr) и ферритные (> 13 % Cr). Наиболее высокую жаропрочность имеют стали, содержащие 10-13 % Cr, самую низкую – стали, в которых > 13 % Cr (их применяют в основном как жаростойкие). Для

обеспечения высоких, стабильных в процессе длительной службы механических свойств эти стали дополнительно легируют вольфрамом, молибденом, ванадием.

К высоколегированным мартенситным сталям, содержащим до 10 % Cr, в первую очередь относятся *сильхромы* – среднеуглеродистые стали (до 0,4 % C) с кремнием (до 3 % Si). Они характеризуются повышенной жаростойкостью в среде выхлопных газов и используются для изготовления клапанов двигателей внутреннего сгорания.

Жаропрочность сильхромов позволяет применять их при температурах не выше 600-650 °С; при более тяжелых условиях эксплуатации клапаны мощных двигателей изготавливают из аустенитных сталей. Сильхромы не содержат дорогих и дефицитных легирующих элементов. Технологические свойства их хуже, чем свойства перлитных сталей; особенно затруднена сварка, требуется предварительный подогрев и последующая термическая обработка.

Наибольшее распространение в промышленности среди высоколегированных жаропрочных сталей получили высокохромистые стали, содержащие 10-13 % Cr. Для повышения сопротивления ползучести в состав сталей дополнительно вводят молибден, вольфрам, ванадий, ниобий, титан. При таком высоком содержании хрома и других ферритообразующих элементов и низком содержании углерода стали становятся мартенситно-ферритными. Количество феррита невелико, поэтому по характеристикам жаропрочности они близки к мартенситным. Упрочнение этих сталей обеспечивается созданием мартенситно-ферритной основы и выделением различных карбидов (типа $Me_{23}C_6$ и MeC) и фаз Лавеса Fe_2W . При длительной эксплуатации их можно применять до 600-650 °С. Используют эти стали в термически упрочненном состоянии после закалки (или нормализации) и старения (высокого отпуска).

Основным свойством высокохромистых сталей является высокое сопротивление газовой коррозии, что выгодно отличает их от никельсодержащих сталей в условиях применения высокотемпературных мазутов. Благодаря высокому содержанию легирующих элементов стали глубоко прокаливаются даже при нормализации (до 120...200 мм) и поэтому более пригодны для деталей крупных сечений, чем перлитные стали.

Наименее легированные хромистые стали 12X13 и 20X13 применяют для лопаток паровых турбин, работающих длительное время при 480-500°С. Одной из причин использования этих сталей для ло-

патока является их высокая демпфирующая способность. Сталь 15X11МФ отличается пониженным содержанием хрома, но дополнительно легирована молибденом и ванадием, которые всегда используют при комплексном легировании. Максимальная температура для длительной службы этой стали 550-580 °С. Для легирования стали 12X13 также используют в небольшом количестве никель (0,5-3 %). Комплексно-легированные хромистые стали содержат молибден, вольфрам, ванадий, ниобий и бор (например, сталь 18X12ВМФР).

К теплостойким сталям можно также отнести некоторые аустенитные стали, для которых максимальная рабочая температура при длительной эксплуатации составляет 600 °С и ниже. Они обладают более высокой жаростойкостью и используются для более нагруженных деталей. Химический состав этих сталей регламентирован ГОСТ 5632-72 и является обязательным для других стандартов, установленных для конкретных видов продукции: прутков, листов, труб, проволоки, штанг и ленты. Каждым из этих стандартов определена номенклатура марок стали и установлены требования по сортаменту, качеству поверхности, макроструктуре, механическим свойствам и термической обработке.

Профили для паровых турбин поставляют по ГОСТ 19442-74 в виде горячекатаных и холоднотянутых фасонных прутков - для лопаток и в виде холоднокатаных и холоднотянутых круглых и полукруглых прутков - для деталей (связей) лопаток для работы при температурах до 580 С. Согласно ГОСТ 18968-73, поставляют профили горячекатаные и кованные: круглые (до 150 мм), квадратные (до 220 мм) и полосы (толщиной до 80 мм и шириной до 150 мм).

Жаропрочные цветные сплавы на основе титана, алюминия и магния можно применять как теплостойкие. Указанные материалы, несмотря на более высокую стоимость, используют в тех случаях, когда нельзя применять стали вследствие большой массы. Однако они менее жаропрочны и используются при следующих температурах: сплавы магния – до 300-350°С, сплавы алюминия – до 350-400 °С (за исключением САП, их можно применять до 500 °С), сплавы титана – до 500-600 °С. К недостаткам магниевых сплавов можно отнести их низкую технологичность при плавке, литье, обработке давлением и термообработке, а также недостаточную коррозионную стойкость и жаропрочность по сравнению с алюминиевыми сплавами.

Алюминиевые сплавы более прочные и имеют хорошие технологические свойства. Высокие тепло- и электропроводность позволяют использовать их в качестве проводниковых материалов. Жаропрочные алюминиевые сплавы широко применяют в различных отраслях промышленности, в том числе в авиационной и ракетной технике.

3.3.3. Жаростойкие металлические сплавы

Конструкционные металлические материалы в процессе обработки и эксплуатации при нагреве в коррозионно-активных средах подвергаются химической коррозии и разрушению.

Химическая коррозия развивается в сухих газах или жидких неэлектролитах. В большинстве случаев это кислородсодержащие газы: сухой воздух, углекислый газ, сухой водяной пар и чистый кислород. Известны также сернистая и сероводородная коррозии.

Движущей силой химической коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов в газовых средах при определенных давлении, температуре, активности газовой среды.

Способность металла сопротивляться коррозионному воздействию газа при высоких температурах называют *жаростойкостью*.

Чаще всего поверхность металла окисляется. При невысоких температурах (около 20...25 °С) на поверхности металла образуются тонкие оксидные пленки, называемые природными. Несмотря на малую толщину (3...10 нм), они обладают очень хорошими защитными свойствами. Эти невидимые глазом плотные пленки покрывают поверхность металла сплошным слоем. Кристаллическая решетка таких оксидов подобна решетке металла. Однако большинство РЗМ окисляется при 20...25 °С целиком, и природные оксидные пленки эти металлы от окисления не защищают.

В табл. 3.13 приведена сравнительная оценка жаростойкости чистых металлов.

Жаростойкость чистых металлов

Металл	Жаростойкость	Определяющий фактор
Mg	Очень плохая	Рыхлые оксиды
Nb, Ta, Mo, W, Ti, Zr	Плохая	Плотные оксиды с плохими защитными свойствами
Cu, Fe, Ni, Co	Удовлетворительная	Плотные оксиды с большой дефектностью
Al, Zn, Sn, Pb, Cr, Mn, Be	Хорошая	Плотные оксиды с хорошими защитными свойствами
Ag, Au, Pt	Отличная	Малое химическое сродство к кислороду

При разработке жаростойких сплавов основным необходимым требованием ко всем легирующим элементам является большее химическое сродство их к кислороду, чем основы. Согласно существующим теориям можно выделить три принципа жаростойкого легирования.

1. Ионы легирующего элемента входят в кристаллическую решетку оксида основного металла, уменьшая его дефектность и соответственно скорость диффузии, и образуется легированный оксид. Этим объясняется повышенная жаростойкость низколегированных сталей и сплавов.

2. Легирующий компонент образует собственный оксид, обладающий лучшими защитными свойствами, чем оксид основного металла. Этим объясняется хорошая жаростойкость высоколегированных сталей и сплавов.

3. Легирующий элемент с основным металлом образует двойной оксид с кристаллической решеткой типа шпинеля, обладающий повышенными защитными свойствами. На жаростойких сплавах обнаружены двойные оксиды-шпинели: FeOCr_2O_3 , FeOAl_2O_3 , NiOFe_2O_3 , NiOCr_2O_3 , NiOAl_2O_3 и др. С этим связана высокая жаростойкость высоколегированных сталей и сплавов.

Основные жаростойкие сплавы созданы на основе железа и никеля. Химический состав высоколегированных сталей и сплавов не железной, железоникелевой и никелевой основах, предназначенных для работы в коррозионно-активных средах и при высоких температурах, приведен в ГОСТ 5632-72. Согласно этому стандарту, жаро-

стойкие (окалиностойкие) сплавы относятся к группе II и характеризуются как стали и сплавы, обладающие стойкостью против химического разрушения поверхности в газовых средах при температурах выше 550 °С и работающие в ненагруженном или слабонагруженном состоянии. Жаропрочные стали и сплавы, отнесенные к группе III, также должны обладать достаточной жаростойкостью.

При выборе марки стали или сплава необходимо знать рабочую температуру, механические напряжения, допустимую по конструктивным соображениям деформацию, срок службы и режим работы детали, состав окружающей среды.

Жаростойкость сталей и сплавов на основе железа и никеля повышают легированием в основном хромом, алюминием и кремнием, которые могут образовывать плотные оксиды Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 . Наибольшее распространение в качестве легирующего элемента получил хром. Высокими защитными свойствами отличаются двойные оксиды-шпинели $FeOCr_2O_3$ и $NiOCr_2O_3$, которые образуются в высокохромистых сплавах.

Из жаростойких наиболее широкое применение нашли хромистые стали (15X5, 15X6CЮ). Стали, содержащие 5-6 % Cr, обладают достаточно высокой жаростойкостью до 600-650 °С, а стали с 14-15 % Cr – до 800 °С. При более высоких температурах требуется применять стали с более высоким содержанием хрома (12X17, 15X28). Недостатком высокохромистых сталей является склонность к росту ферритного зерна. Для предотвращения охрупчивания при длительных нагревах сталь дополнительно легируют *титаном* – сильным карбидообразующим элементом (08X17T, 15X25T, 08X18T1). Стали без титана применяют для деталей, работающих при высоких температурах в отсутствие больших нагрузок, например для нагревателей.

Дополнительное легирование хромистых сталей *алюминием* и *кремнием* повышает их жаростойкость. В качестве жаростойких применяют легированные кремнием хромистые стали – сильхромы (40X9C2, 40X10C2M6, 30X13H7C2), которые широко используют в автостроении. Однако содержание алюминия и кремния в отличие от хрома в сталях ограничено, так как эти элементы ухудшают их технологические свойства. Этот недостаток исключается при совместном легировании *хромом* и *алюминием*.

Легирование *никелем* улучшает технологические и прочностные свойства хромоникелевых аустенитных сталей, но значительно удорожает их. Стали и сплавы с никелем необходимо применять только в

тех случаях, когда требуется повышенная жаропрочность и пластичность. Разработаны жаростойкие хромомарганцевые стали, легированные алюминием, которые можно использовать как жаростойкие до 900-950 °С; они имеют высокие механические свойства и хорошую технологичность. В сплавах системы «Fe-Ni-Cr», предназначенных для работы до 1050 °С, марганец может лишь частично заменить никель (до 10 %). Следует выделить сплав ХН45Ю, который обладает лучшими свойствами, чем сплавы на основе никеля. Это единственный сплав, который работает при 1350 °С (до 100 ч). Стали ХН35ЮС, 10Х18Н18Ю, 10Х10Н20ЮС содержат еще меньшее количество никеля, но их можно эксплуатировать до 1200 °С (первую) и 1100 °С (две последние). Сплавы системы «Fe-Ni-Co-Cr» являются высокожаростойкими, но легирование кобальтом (до 40 %) связано в основном с необходимостью повышения жаропрочности.

Никель обладает более высокой жаростойкостью в окислительных средах, чем железо, так как его единственный оксид NiO менее дефектный, чем оксид FeO. Высокая жаростойкость нихромов (сплав никеля с хромом) объясняется прежде всего образованием шпинели NiOCr₂O₃. Жаростойкие сплавы на никелевой основе имеют в основном структуру твердых растворов, мало упрочняются термической обработкой и обладают невысокой прочностью и жаропрочностью, но хорошей технологичностью. Нихромы имеют высокое удельное электрическое сопротивление, поэтому их используют в качестве материала для нагревателей электропечей, а также для изготовления камер сгорания, газопроводов и деталей газотурбинных установок.

Никелевый сплав, содержащий 20 % Cr – основа большинства жаростойких никелевых сплавов, в которых содержание углерода ограничено 0,1 % (мас.). Марганец уменьшает жаростойкость этих сплавов. Кремний с этой целью также не используют, так как он снижает технологичность сплава. Для создания высокожаростойких никелевых сплавов используют алюминий. Лучший жаростойкий никелевый сплав – Х20Н80ЮЗ.

Жаростойкие сплавы на основе никеля в окислительных средах (парах воды, кислороде, синтетическом аммиаке) более стойки, чем сплавы на основе железа. Однако в серосодержащих средах никель нестойк к газовой коррозии. Присутствие серы снижает температуру применения никелевых сплавов в окислительных средах до 550°С, а в восстановительных – до 260 °С.

3.3.4. Жаропрочные материалы

Жаропрочностью называется способность материала длительное время сопротивляться деформированию и разрушению, когда рабочие температуры деталей превышают $0,3t_{пл}$. Многие детали современных паросиловых установок, металлургических печей, двигателей внутреннего сгорания, газовых турбин и других машин нагреваются до высоких температур и несут большие нагрузки.

Решающее значение при выборе материала имеют температура, длительность работы под нагрузкой и действующие напряжения.

Нагрев ослабляет межатомные связи, при высоких температурах уменьшаются модули упругости, временное сопротивление, предел текучести, твердость. Чем ниже $t_{пл}$ основы сплава, тем ниже оказываются его допустимые рабочие температуры.

Жаропрочные материалы на основе металлической матрицы подразделяются на: стали и цветные сплавы.

Жаропрочные стали. Состав, режимы термической обработки, свойства аустенитных сталей регламентированы ГОСТ 5632-72. Общим признаком для всех этих сталей является сохранение в условиях службы устойчивой аустенитной структуры. В зависимости от химического состава аустенитные стали по структурному признаку могут быть разделены на три группы: гомогенные, с карбидным и карбидно-интерметаллидным упрочнением.

К группе гомогенных аустенитных сталей относятся главным образом низкоуглеродистые хромоникелевые стали, дополнительно легированные более тугоплавкими элементами. Гомогенные аустенитные стали используют преимущественно в энергомашиностроении для изготовления труб паронагревателей и паропроводов, арматуры установок сверхвысоких параметров; они рассчитаны на длительную (до 10^5 ч) эксплуатацию при $650-700$ °С. Характерными для этих сталей являются высокие технологические свойства: такие, как способность к горячей пластической деформации, прошиваемость при изготовлении цельнотянутых труб, свариваемость и др. Эти цели достигаются повышением содержания никеля (отношение $Ni/Cr > 1$) при низком содержании углерода ($0,06-0,012$ %) и повышенном отношении $(Ti, Nb)/C > 10$), что исключает возможность образования при эксплуатации карбидных фаз типа $Me_{23}C_6$, охрупчивающих стали. Дополнительное легирование сплавов вольфрамом (до $2-3$ %) и молибденом (до $2,5$ %) способствует повышению жаропрочности.

Базовым для гомогенных аустенитных сталей является состав стали 10X18H9T.

Дополнительное легирование молибденом увеличивает жаропрочные свойства стали. Бор и редкоземельные элементы положительно влияют на жаропрочные и технологические свойства этих сталей.

Структура и механические свойства сталей в значительной степени зависят от термической обработки, условий старения. При низкотемпературном старении (500-600 °С) твердение сталей протекает крайне медленно, но с образованием большого количества карбидной фазы высокой дисперсности. При длительных выдержках старения существенно снижаются характеристики пластичности сталей. С целью получения наиболее выгодных свойств для этих сталей используют старение при температурах на 100...150 °С выше рабочей температуры или двойное старение (низкотемпературное и высокотемпературное).

В целях предотвращения коробления и растрескивания изделий при термической обработке не следует допускать вылеживания сталей между операциями двойного старения.

Из аустенитных сталей с карбидным упрочнением наиболее простой является сталь 40X14H14B2M. Основное ее назначение – выхлопные клапаны авиационных и автомобильных двигателей, крепежные детали. Сталь 31X19H9MBГ при более низком содержании никеля дополнительно легирована вольфрамом, титаном, ниобием и, кроме того, содержит марганец. С целью повышения пластичности сталь переплавляют методом электрошлакового переплава. Еще более низкое содержание никеля имеют стали 40X15M7Г7Ф2М и 37X12H8Г8МФБ, которые могут быть использованы до 800 °С.

Длительная прочность и сопротивление усталости сталей в значительной степени зависят от однородности и размера зерна. В этой связи не рекомендуется перегревать стали выше 1160 °С и заканчивать деформацию ниже 1000 °С с тем, чтобы при нагреве под закалку получить равномерную мелкозернистую структуру.

Широко применяются стали с невысоким содержанием никеля (7–8%). К числу последних относится сталь 40X15H7ГФ2МС. Однако вследствие ограниченной жаростойкости при температурах выше 750 °С ее целесообразно алитировать. Сталь 37X12H8Г8МФБ легирована значительным количеством карбидообразующих элементов при ограниченном содержании никеля. Ее применяют для изготовления круп-

ных деталей – турбинных дисков, бандажных колец и пр. Оптимальным вариантом термической обработки является закалка и двойное старение.

Аустенитные стали и сплавы с карбидно-интерметаллидным упрочнением имеют ограниченное содержание углерода; большинство их свариваемые стали. Вследствие ограничения по углероду для получения устойчивого γ -твердого раствора стали и сплавы должны содержать значительное количество никеля, сбалансированное с содержанием элементов, стабилизирующих структуру феррита.

Стали 08X16H13M2Б, 09X14H16Б упрочнены вследствие легирования твердого раствора, наличия после закалки карбонитрида ниобия и дополнительных карбидов ниобия, выделяющихся при старении. Для них характерно отношение $Cr/Ni < 1$. Стали 09X14H19B2БР, 09X14H19B2БР1 имеют в своем составе значительное количество вольфрама. Основными упрочняющими фазами являются карбонитрид $Nb(C,N)$ и фаза Лавеса Fe_2W . Повышение содержания бора приводит к некоторому изменению характеристики фазового состава. Бор влияет на растворенный вольфрам. Если в стали 09X14H19B2БР количество фазы Лавеса не превышает 2 %, то в стали 09X14H19B2БР1 она выделяется в количестве 5 %, причем, весьма медленно.

Простейшим жаропрочным сплавом на основе железа является сплав ХН32Т, применяемый для длительной службы при 850°C. Ограниченное содержание углерода приводит к тому, что при длительной службе в сплаве образуется небольшое количество карбидов хрома, которое не охрупчивает сплав. Именно поэтому при длительном старении (10000 ч и выше) при 700-800 °С ударная вязкость сплава не опускается ниже 1 МДж/м.

Из дисперсионно-упрочняемых сплавов самым жаропрочным является сплав ХН35ВТЮ. Сплав подвергают двойной закалке. Цель первого нагрева – вырастить зерно определенного размера и перевести γ' -фазу в твердый раствор. Закалку сплава проводят путем охлаждения на воздухе; при этом часть γ' -фазы выделяется. При нагреве под вторую закалку небольшая часть γ' -фазы остается нерастворенной; кроме того, не переходят в твердый раствор и карбиды хрома.

При 1050 °С вторая фаза укрупняется. При охлаждении на воздухе при повторной закалке и последующем старении γ' -фаза выделяется в виде дисперсных включений размером 20,0...50,0 нм. В результате упрочнений сплав наряду с мелкими включениями имеет определенный объем укрупненных выделений. Такая структура по-

зволяет получить высокую прочность и необходимый запас пластичности. Если двойную закалку не делать, то прочность и жаропрочность будут несколько выше, чем при двойной закалке, но тогда сплав не будет иметь запаса пластичности и будет проявлять высокую чувствительность к надрезу.

Если температура эксплуатации сплава не максимальна (750 °С), а снижена до 600-650 °С, то необходимый уровень пластичности может быть получен в результате измельчения зерна. В этом случае штампованную деталь с мелким зерном подвергают старению при 750 С в течение 16 ч. Такая обработка заметно повышает пластичность и прочность сплава при умеренных температурах (550-650 °С). Однако когда от сплава требуется жаропрочность и пластичность при длительной службе при более высоких (вплоть до 750 °С) температурах, оптимальное сочетание свойств обеспечивают двойная закалка и старение.

Жаропрочные сплавы. Чистый никель имеет низкую длительную прочность порядка 40 МПа при 800°С за 100 ч. Повышение свойств достигается путем комплексного легирования, в результате которого образуются многофазные сплавы, отвечающие требованиям современного машиностроения. Хром, кобальт, молибден, вольфрам, ванадий, гафний упрочняют твердый раствор, основу сплава. Кроме того, хром играет активную роль в защите сплавов от окисления; молибден, вольфрам, ванадий образуют в сочетании с хромом упрочняющие сплав карбидные фазы Me_7C_3 , $Me_{23}C_6$, Me_6C .

Алюминий, титан, ниобий и тантал помимо упрочнения твердого раствора образуют с никелем интерметаллидное соединение сложного состава, например, типа $(Ni, Co)_3 (Al, Ti, Nb, Ta)$; кроме того, карбидообразующие элементы этой группы образуют карбиды типа MeC .

Углерод, бор, цирконий, а также лантан, церий, неодим, которые вводят в количествах, не превышающих десятые и сотые доли процента, образуют фазы внедрения, упрочняют границы зерен вследствие образования сегрегаций по границам зерен, рафинируют металл от примесей.

Эффективными упрочнителями сплавов являются трудно растворимые оксиды типа ThO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 .

Повышенное количество карбидов, вызванное в первую очередь большим содержанием углерода, отрицательно сказывается на пластичности сплавов. Поэтому в деформируемых сплавах предельное

содержание углерода в отдельных композициях составляет 0,12 %, чаще всего 0,08 %. Однако содержание углерода ниже 0,03 % также нежелательно, так как долговечность сплавов и длительная пластичность снижаются. Для большинства сплавов на основе никеля содержание углерода колеблется в пределах 0,03-0,08 %.

Самым простым по составу из дисперсионно-твердеющих никелевых сплавов является сплав ХН77ТЮ. Более высокожаропрочный сплав ХН77ТЮР отличается от него присадкой бора в количестве 0,005-0,008 %. После закалки сплав обладает относительно невысокой прочностью, но весьма высокой пластичностью. Высокая пластичность сплава в закаленном состоянии позволяет проводить сварку, а также операции пластической деформации в холодном состоянии. Максимальную жаропрочность сплав приобретает после старения при 700 °С. Введение бора увеличивает длительную прочность сплава ХН77ТЮ. Этот эффект был затем широко использован при создании жаропрочных сплавов на основе никеля.

Последующие разновидности сплава ХН77ТЮР отличаются от него более высоким содержанием титана, алюминия и дополнительным введением ниобия, что повышает количество γ' -фазы, выделяющейся при старении.

С целью упрочнения твердого раствора в сплавы вводят молибден, вольфрам, ниобий. Чтобы сохранить удовлетворительную пластичность сплавов, в них снижают содержание хрома. Однако уменьшение его количества ниже 15 % влечет за собой снижение сопротивления окислению. Поэтому сплавы с низким содержанием хрома требуют защиты от газовой коррозии.

При горячей деформации высоколегированных жаропрочных сплавов имеются следующие особенности: 1) малая пластичность при всех температурах; 2) высокое сопротивление деформации, включая и однофазную область твердого раствора; 3) узкий температурный интервал деформации; 4) высокая чувствительность к перегреву (нагрев выше определенной температуры приводит к катастрофическому снижению пластичности). Комплексно-легированный сплав с интерметаллидным упрочнением ХН70ВМТЮ сочетает высокую жаропрочность с достаточной пластичностью и вязкостью.

К тугоплавким относят металлы, имеющие температуру плавления выше 2000 °С. По комплексу свойств и доступности для практического применения важное значение имеют вольфрам, молибден, ниобий, тантал.

Вольфрам и молибден охрупчиваются при незначительном содержании примесей. Особенно снижает характеристики пластичности и повышает температуру перехода в хрупкое состояние кислород. В технически чистом молибдене, содержащем 0,02 % O_2 , температура перехода в хрупкое состояние составляет 300 °С. При уменьшении концентрации кислорода до 0,0001 % молибден оказывается пластичным до -196 °С.

Тантал и ниобий выгодно отличаются от вольфрама и молибдена высокими показателями пластичности, технологичности, низкими температурами перехода в хрупкое состояние. Ниобий вакуумно-дуговой плавки – наиболее распространенного способа получения полупласта – имеет температуру перехода в хрупкое состояние -185 °С. Вследствие высокой пластичности ниобий и тантал хорошо обрабатываются давлением и свариваются аргодуговой или электронно-лучевой сваркой в вакууме. Точечную сварку листов толщиной менее 0,5 мм можно проводить на воздухе.

Тантал и ниобий применяют в химическом машиностроении, электронике, вакуумной технике, металлургии и других областях. Исключительно высокая химическая стойкость в агрессивных средах позволяет применять тантал и ниобий для изготовления кислотоупорной аппаратуры.

Общим недостатком тугоплавких металлов является низкая жаростойкость, исключающая возможность использования их в качестве жаропрочных материалов без специальных защитных покрытий. Успешно в качестве жаропрочных материалов тугоплавкие металлы могут работать в вакууме и в атмосфере инертных газов. При легировании тугоплавких металлов жаропрочность ниобия и тантала повышается, а технологические свойства молибдена и вольфрама улучшаются.

Основные виды продукции из тугоплавких металлов и сплавов регламентированы техническими условиями, в соответствии с которыми выпускают полосы, пластины, проволоку, трубы, фольгу и пр.

Наиболее изучены жаропрочные и сравнительно технологичные ниобиевые сплавы, предназначенные для работы при 1100-1300 °С. Жаропрочные танталовые сплавы применяют при 1300-1500 °С, однако они более дефицитны и дороги в связи с повышенной стоимостью тантала. Из тугоплавких металлов VIA группы наибольшее внимание уделяется молибдену. Металлы этой группы предназначены для работы при 1250-1450 °С. Сплавы на основе вольфрама в качестве

жаропрочных конструкционных материалов могут работать выше 1650 °С.

Нелегированный вольфрам обладает недостаточной технологической пластичностью и имеет высокую температуру перехода из пластического состояния в хрупкое. Разработка жаропрочных сплавов вольфрама преследует в основном две цели – повышение технологической и низкотемпературной пластичности, а также его жаропрочности.

Наиболее полно исследованы сплавы вольфрама с молибденом. В США освоено промышленное производство сплавов вольфрама с 15 и 20 % Мо.

Молибден существенно измельчает зерно вольфрама уже при содержании его около 2 %. Увеличение содержания молибдена до 25-20 % повышает жаропрочность сплавов при 1500-1700 °С. Заметно возрастают характеристики жаропрочности вольфрама при введении 2–3 % Ni или Ta. Высокопрочный деформируемый сплав ВВ-2 системы Nb-W рекомендуется для работы при температурах выше 1700 °С. Предел длительной прочности этого сплава при 1500 °С за 50, 100 и 500 ч испытания составляет соответственно 70, 60 и 50 МПа, а его временное сопротивление при 1650 °С и 1 925 °С составляет 350 МПа и 120 МПа соответственно.

Легирование рением наряду с увеличением жаропрочности существенно снижает температуру перехода в хрупкое состояние, повышает технологическую пластичность вольфрама.

Существенно повышает температуру рекристаллизации вольфрама и его жаропрочные свойства, стабилизирует структуру легирования дисперсными частицами ThO₂.

Перспективными оказались сплавы вольфрама с добавками циркония, гафния, ниобия, бора и углерода. Временное сопротивление этих сплавов в 3–5 раз превышает временное сопротивление нелегированного вольфрама и достигает 548 МПа при 1699 °С, 148 МПа при 2482 °С и 46 МПа при 2760 °С.

При разработке жаропрочных сплавов на основе молибдена преследуют в основном две цели: улучшить характеристики жаропрочности и повысить низкотемпературную и технологическую пластичность. В большинстве случаев (за исключением сплавов, легированных рением), увеличение содержания легирующих элементов, повышающих жаропрочность (W, C и др.), приводит к заметному снижению характеристик пластичности.

Жаропрочные сплавы на основе молибдена можно разделить на три основные группы.

1. Низкоуглеродистые (0,004-0,05 % С) низколегированные (0,07-0,5 % Ti или Zr) сплавы молибдена. В эту группу могут быть включены сплавы Mo + 0,5Ti, TZM, ЦМ-2А, ВМ-1 и ВМ-2. Эти сплавы характеризуются хорошими технологическими свойствами. Из них изготавливают ленты, полосы и другие полуфабрикаты в соответствии с техническими условиями.

2. Низколегированные высокоуглеродистые (до 0,25-0,5 % С) сплавы молибдена. По сравнению со сплавами первой группы они обладают более высокой жаропрочностью, в них несколько увеличено содержание тантала и циркония (до 0,5 %). Упрочнение достигается в основном благодаря процессам карбидообразования. Представителями этой группы являются сплавы TZС и ВМ-3. Применение высокоуглеродистых сплавов осложняется их плохой технологичностью, высокой температурой перехода в хрупкое состояние.

3. Высоколегированные молибденовые сплавы. Эти сплавы имеют высокие жаропрочные свойства и могут длительное время работать при температурах до 2000 °С. Сплавы с 25–50 % W могут работать при температурах 1500-2500 °С. Хорошим сочетанием прочностных и технологических свойств обладает сплав, легированный 47-50 % Re. Этот сплав выпускают по техническим условиям в виде проволоки, ленты, полосы. Порог хрупкости сплава МР-47ВП ниже -247 °С.

Чистый ниобий, обладая высокой пластичностью и технологичностью, имеет ограниченную жаропрочность. Предел сточасовой длительной прочности при 1100 и 1200 °С составляет соответственно 50 и 30 МПа. Легирование существенным образом повышает жаропрочные свойства, но при этом снижаются характеристики пластичности и технологичность.

Основами высокожаропрочных сплавов являются системы «Nb-Mo», «Nb-W-Mo» при содержании до 10–20 % W и Mo. Указанные основы дополнительно легируют цирконием или гафнием. Жаропрочные и окалиностойкие сплавы создают на основе системы «Nb-W-Ti» или «Nb-Mo-Ti» при содержании до 20 % Mo или W и до 10 % Ti. Еще одна группа сплавов с умеренно жаропрочными и достаточно технологичными свойствами - низколегированные ниобиевые сплавы, содержащие 1-7 % Zr или титан.

Вследствие дефицитности тантала они находят применение в областях, не допускающих применение других материалов. Это прежде всего электронная промышленность, медицина и химическая промышленность. В соответствии с ТУ 48-05-Г-139-71 выпускают сплавы тантала, содержащие 4-21 % W.

К жаропрочным сплавам на основе меди в зависимости от области применения предъявляют различные, часто трудно совместимые в одном материале требования: высокую жаростойкость, электро- и теплопроводность, износостойкость при высоких температурах. Это, как правило, сплавы меди, легированные небольшими присадками тугоплавких компонентов. Жаропрочные медные сплавы по составу или типу обработки подразделяют на две группы: деформационно-упрочняемые и дисперсионно-твердеющие сплавы. Причем сплавы второй группы существенно превосходят по свойствам сплавы первой группы, особенно когда между закалкой и старением их подвергают холодной деформации. К первой группе относятся сплавы, например, систем «Cu-Ag», «Cu-Cd», «Cu-Mg», ко второй – сплавы на основе систем «Cu-Cr», «Cu-Zr», «Cu-Be».

Большинство жаропрочных медных сплавов - это сплавы на основе системы «Cu-Cr». Хромовые бронзы не склонны к коррозии под напряжением. Их жаростойкость в среднем на 15-20 % выше, чем у меди, а коррозионная стойкость в большинстве случаев аналогична коррозионной стойкости меди. Обрабатываемость резанием большинства хромовых бронз составляет в среднем 20 % от обрабатываемости латуни ЛС63-3.

3.3.5. Хладостойкие материалы

Хладостойкими называют материалы, сохраняющие достаточную вязкость при низких температурах от 0 до -269 °С. Воздействию низких температур подвергаются стальные металлоконструкции (полотно железных дорог, трубы газо- и нефтепроводов, мосты и др.), строительные машины, автомобили, вагоны в северных районах страны, охлаждаемые до температур климатического холода (-60 °С); обшивка самолетов, детали ракет и космических аппаратов, охлаждаемые от 0°С до температуры жидкого кислорода (-183 °С); специальное оборудование физики низких температур, детали, узлы и трубопроводы холодильной и криогенной техники, которые исполь-

зуются для получения, хранения и транспортировки сжиженных газов, охлаждаемых вплоть до температур жидкого гелия $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Понижение температуры эксплуатации сопровождается увеличением статической и циклической прочности, снижением пластичности и вязкости, повышением склонности к хрупкому разрушению. Важнейшее требование, определяющее пригодность материала для низкотемпературной службы, – отсутствие хладноломкости. Хладноломкость характерна для железа, стали, металлов и сплавов с/ОЦК и ГП решетками. Для надежной работы материала необходимо обеспечить температурный запас вязкости. Это достигается тогда, когда порог хладноломкости материала расположен ниже температуры его эксплуатации. Необходимый температурный запас вязкости зависит от факторов, влияющих на склонность к хрупкому разрушению (наличия концентраторов напряжений, скорости нагружения, размеров детали). Чем больше температурный запас вязкости, тем меньше опасность хрупкого разрушения материала, выше его эксплуатационная надежность.

Металлы и сплавы с ГЦК решеткой, а также титан и его сплавы с ГПУ решеткой не имеют порога хладноломкости; при охлаждении ударная вязкость у них уменьшается монотонно. Хладостойкость таких материалов оценивается температурой, при которой ударная вязкость составляет не менее $0,3\text{ МДж/м}^2$ ($t_{\text{KCU}} = 0,3$).

Кроме критериев хладостойкости (t_{50} и $t_{\text{KCU}} = 0,3$) основанием для выбора материала служат также показатели прочности ($\sigma_{\text{в}}$, $\sigma_{0,2}$), физические и технологические свойства, совместимость с окружающей средой, стоимость материала. Важным критерием хладостойкости является вязкость разрушения K_{1c} в условиях плоской деформации.

Из физических свойств материала наиболее важны тепловое расширение, теплопроводность, теплоемкость. Чем меньше тепловое расширение материала, тем ниже термические напряжения в деталях и конструкциях при термоциклировании. От теплоемкости и теплопроводности зависит быстрота захолаживания материала при термоциклировании. При особо низких температурах, начиная от температуры жидкого азота ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$), теплопроводность и теплоемкость уменьшаются более чем в 10 раз. Изменение этих свойств неодинаково влияет на быстроту захолаживания материалов при термоциклировании. Чем меньше теплоемкость и больше теплопроводность, тем

легче захлаживается криогенное оборудование и быстрее выходит на рабочий режим.

Наиболее важные технологические свойства – свариваемость и пластичность. Сварку широко применяют в производстве конструкций и герметичной криогенной аппаратуры. Пластичность необходима для изготовления тонких листов и тонкостенных элементов, менее склонных к хрупкому разрушению, чем массивные детали.

Совместимость с окружающей средой определяется взаимодействием материала с кислородом и водородом – наиболее распространенными средами в криогенной технике. В контакте с кислородом возможно воспламенение материалов (титана, алюминия и их сплавов). Водород растворяется во многих металлах и вызывает охрупчивание сталей с ОЦК решеткой и сплавов на основе титана.

Хладостойкие материалы подразделяют на следующие основные группы: низкоуглеродистые стали с ОЦК и ГЦК структурой, алюминий и его сплавы (АМц, АМг, АМг5 и др.), титан и его сплавы (ВТ1, ВТ5, ОТ4 и др.). Среднеуглеродистые улучшаемые, а также мартенситно-старяющие стали используют ограниченно, когда к отдельным деталям холодильного оборудования предъявляются требования повышенной прочности и твердости.

Применение находят стали с ОЦК и ГЦК решетками.

Стали с ОЦК решеткой используют главным образом для работы в условиях климатического холода. Температурная граница их применения ограничивается порогом хладноломкости, который в зависимости от металлургического качества стали и ее структуры изменяется от 0 до -60°C . Эффективными мерами снижения порога хладноломкости и повышения надежности работы являются уменьшение содержания углерода, создание мелкозернистой структуры (размер зерен 10...20 мкм), понижение содержания вредных примесей и их нейтрализация добавками редкоземельных металлов, а также ванадия, ниобия, титана, легирование никелем и применение термического улучшения.

Наибольшее распространение получили низкоуглеродистые стали, так как с увеличением содержания углерода повышается порог хладноломкости и ухудшается свариваемость стали.

Стали обыкновенного качества – спокойные, полуспокойные и кипящие – применяют для разнообразных изделий, включая сосуды, работающие под давлением. Минимальная рабочая температура этих сталей без специальной обработки для низкотемпературной службы

ограничивается $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, а у кипящих сталей находится в пределах от 0 до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, так как у них порог хладноломкости на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше, чем у таких же спокойных сталей.

Комплексом мер, включающих улучшение металлургического качества, измельчение зерна и микролегирование, удастся снизить допустимую температуру эксплуатации этих дешевых сталей до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Хотя стоимость стали при этом увеличивается, но она все же ниже стоимости легированных сталей. При использовании сталей при температурах ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ необходима обработка конструкции деталей – устранение опасных концентраторов, использование тонкостенных элементов, в которых облегчены температурные деформации. Для крупных конструкций используют свариваемые низколегированные стали повышенной прочности 09Г2С, 14Г2АФ и др. Кроме низкоуглеродистых используют среднеуглеродистые улучшаемые и пружинные стали (45, 40Х, 65Г, 60С2А). Для них установлена минимальная рабочая температура $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Стали с никелем имеют лучшую хладостойкость; стали 12ХН3А и 18Х2Н4МА после термического улучшения используют до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Никелевые стали 0Н6 и 0Н9 вдвое дешевле аустенитных. Это преимущество в сочетании с комплексом свойств определило их применение для изготовления крупных стационарных изотермических резервуаров вместимостью до десятков тысяч кубических метров для хранения и перевозки сжиженных газов. Внутренняя металлическая оболочка таких резервуаров эксплуатируется при температурах, близких к точке кипения сжиженного газа при атмосферном давлении: $-104\text{ }^{\circ}\text{C}$ для этилена, $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$ для метана, $-165\text{ }^{\circ}\text{C}$ для природного газа, $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$ для кислорода. Никелевые стали нестойки против атмосферной коррозии, в необходимых случаях криогенную аппаратуру из этих сталей защищают покрытиями.

Никелевые стали 0Н6 и 0Н9 содержат $< 0,1\text{ } \%$ С и по хладостойкости приближаются к аустенитным. Оптимальные свойства никелевых сталей обеспечивают термообработкой: двойной нормализацией при $930\text{ }^{\circ}\text{C}$, а затем при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующим отпуском при $570\text{--}590\text{ }^{\circ}\text{C}$ или закалкой от $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ и отпуском при $580\text{ }^{\circ}\text{C}$. Первая нормализация необходима для гомогенизации твердого раствора, вторая с последующим отпуском – для получения структуры мелкозернистого феррита. По сравнению с нормализацией закалка и отпуск увеличивают вязкость стали. Сталь 0Н6 используют до $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, а 0Н9 – до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. В структуре термически обработанной стали 0Н9 помимо феррита сохраняется $10\text{--}15\text{ } \%$ остаточного аустенита в виде тонких прослоек.

Задачей термической обработки, а также дополнительного легирования марганцем (1–2 %), молибденом (~ 0,4 %), ниобием, хромом, медью в разных сочетаниях является обеспечение устойчивости остаточного аустенита: он не должен превращаться в мартенсит ни при охлаждении, ни при деформировании сталей.

По сравнению с аустенитными сталями никелевые стали прочнее, у них вдвое больше предел текучести и вполне удовлетворительная ударная вязкость, в 3–4 раза лучше теплопроводность, а термическое расширение на 30 % меньше, чем у аустенитных сталей. Никелевые стали хорошо свариваются, их сварные соединения не нуждаются в термической обработке.

Использование литейных сталей в условиях климатического холода экономически целесообразно при обеспечении надежности и долговечности отливок. Качество литого металла по сравнению с прокатом или поковками ниже из-за ликвации, более крупного зерна, а также разнородности в различных частях отливки, наличия пор и раковин. При отрицательных температурах вредное влияние этих факторов усиливается.

Недостатки литой структуры уменьшены и хладостойкость обеспечена у группы литейных хладостойких сталей (ГОСТ 21357-87). Оптимизация химического состава этих сталей выразилась в ограничении содержания углерода (не более 0,08 ... 0,20 %), комплексном легировании сталей Ni, Mn, Cr и малыми добавками V, Nb и Ti, уменьшении содержания вредных примесей S и P (до 0,02 % каждого), а также Pb, Sn, Zn, Sb, Bi. При изготовлении отливок используют модифицирование редкоземельными металлами, Ca и Ba для измельчения зерна, нейтрализации вредных примесей и получения округлых частиц неметаллических включений.

Отливки подвергают термической обработке. Как правило, это нормализация с последующим высоким отпуском или улучшение – закалка в воде и высокий отпуск. Нормализация является наиболее пригодной термообработкой для крупных отливок массой от 10 т и выше и толщиной стенок 200 мм и более.

Критериями выбора стали по механическим свойствам являются $\sigma_{0.2}$ и δ_{10} , определенные при -25°C , а также KCV при -60°C . Считается, что сталь сохраняет удовлетворительную пластичность при $\delta = 10...15\%$. Низкоуглеродистые литейные хладостойкие стали после нормализации или улучшения этому критерию удовлетворяют. Исключением является использование отливок в термически обработан-

ном состоянии после закалки и низкого отпуска для повышения износостойкости. В таком состоянии стали имеют пониженную пластичность и минимальную вязкость разрушения ($K_{Ic} = 55 \dots 75 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ против $100 - 125 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ после нормализации).

Низкоуглеродистые литейные стали, особенно 08Г2ДНФЛ, 12ГФЛ и 20ХГСФЛ, используют в сварно-литых конструкциях; их сварные соединения не нуждаются в термической обработке.

Аустенитные стали с РЦК решеткой сохраняют высокую пластичность и вязкость ниже $-196 \text{ }^\circ\text{C}$. Переход аустенита в мартенсит при низких температурах нежелателен: возникают напряжения, появляется склонность к хрупкому разрушению. Стабильность аустенита обеспечивают повышением содержания аустенитообразующих элементов (Ni, N, Mn) свыше 15 %. Недостаток аустенитных сталей – низкий предел текучести. Наряду с 12Х18Н10Т применяют более прочные хромомарганцевые стали (03Х13АГ19) и специальные дисперсионно-твердеющие стали (10Х11Н23Т3МР, 10Х11Н20Т3Р).

Износостойкими и вязкими являются аустенитные стали 110Г13Л и 110Г13ХБРЛ. После закалки в воде с $1050 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ стали имеют следующие свойства: $\sigma_b = 750 \dots 800 \text{ МПа}$, $\sigma_{0,2} = 480 \text{ МПа}$, $\delta = 20 \dots 25\%$, $KCV = 500 \dots 700 \text{ кДж/м}^2$. Отпуск после закалки не проводят. Закаленное состояние при нагреве устойчиво до $300 \text{ }^\circ\text{C}$, при более высоких температурах из аустенита выделяются карбиды и сталь охрупчивается. По этой причине обе стали практически не используют для сварно-литых конструкций. Охрупчивание сварного участка из-за выделения карбидов может быть устранено повторной закалкой, которая не всегда возможна.

В криогенной технике аустенитные стали 12Х18Н10ТЛ, 10Х14П4Н4ТЛ, 07Х13АГ19Л применяют несмотря на понижение вязкости из-за фазового превращения части аустенита в мартенсит. Аустенитные литейные стали 08Х8Г28Л и 07Х8Г28НЗФЛ сохраняют структуру аустенита при охлаждении до $-253 \text{ }^\circ\text{C}$. Литейные аустенитные стали используют для отливки корпусов вентиля и другой арматуры систем перекачки и транспортировки сжиженных газов.

Инвар 36Н (36 % Ni, остальное Fe) отличается малым тепловым расширением и стабильной ГЦК решеткой. В изделиях из инвара при изменении температуры возникают малые термические напряжения, в конструкциях не требуются компенсаторы деформации. Применение инвара ограничивается недостаточной коррозионной стойкостью и высокой стоимостью.

Мартенситно-стареющие стали используют для изготовления деталей холодильных машин (подпятники, валики, клапаны и др.), когда необходимы повышенная прочность и высокая твердость.

Алюминий и его сплавы, не имея порога хладноломкости, остаются вязкими при $-253... - 269$ °С. При охлаждении σ_v у них повышается на 35–60 %, $\sigma_{0,2}$ – на 15...25 %, а ударная вязкость монотонно уменьшается до 0,2...0,5 МДж/м². Вязкость разрушения K_{Ic} практически не уменьшается, а значит, алюминиевые сплавы при охлаждении менее чувствительны к надрезам, чем при 25 °С. Из-за большого теплового расширения (значительной теплопроводности) алюминия при жестком закреплении элементов конструкций в них неизбежны значительные термические напряжения. Для их уменьшения применяют компенсаторы деформации или отдельные части конструкции (например, горловины криостатов) изготавливают из материалов с меньшей теплопроводностью, например из аустенитных сталей или пластмасс.

При низких температурах (от -253 до -269 °С) чаще всего используют алюминий и термически неупрочняемые свариваемые сплавы АМц, АМг2, АМг5. Для несвариваемых изделий, работающих при температурах до -253 °С, применяют термически упрочняемые сплавы Д16, АК6, АК8, а также литейные сплавы.

Титан и его сплавы не охрупчиваются при температурах от -196 до -269 °С и из-за большой удельной прочности используются в космической технике. Широко применяют технически чистый титан и его однофазные сплавы ВТ5-1, ОТ4. Они пластичны, легко свариваются и после сварки не требуется термическая обработка соединений. Более прочные, но менее пластичные сплавы ВТ3-1 и ВТ6 с двухфазной ($\alpha + \beta$) - структурой применяют при температурах до -196 °С. Эти сплавы свариваются хуже, чем однофазные, и для их сварных соединений необходим отжиг.

Медь и ее сплавы пластичны, не имеют порога хладноломкости. Кроме того, вязкость разрушения у них при охлаждении повышается. Их применяют для трубных конструкций, крепежных деталей, сварных корпусов, работающих при температурах до -269 °С. Из-за более высокой стоимости по сравнению с алюминием медь и ее сплавы все больше заменяют сплавами алюминия.

3.3.6. Металлические сплавы со специальными свойствами для технологий аддитивного синтеза

Наиболее распространенными металлическими сплавами со специальными свойствами для 3D-печати являются сплавы на основе железа. К ним относятся коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные сплавы StainlessSteel 316L, StainlessSteel GP1, StainlessSteel PH1, MaragingSteel MS1 и др.

StainlessSteel 316L (российский аналог 03X16H15M3). Этот сплав идеально подходит для создания изделий бытового потребительского назначения (часы, украшения, оправы для очков, функциональные изделия, аксессуары), применения в автотранспортной и отраслевой промышленности, применение в аэрокосмической промышленности, при создании турбин. Изделия, выращенные при помощи 3D-печати из материала StainlessSteel 316L, могут подвергаться постобработке: обдувка дробью, полировка и т.д. Химический состав сплава StainlessSteel 316L приведен в табл. 3.14.

Таблица 3.14

Химический состав сплава StainlessSteel 316L, масс.%

Fe	Cr	Mo	Ni	C	Cu	Mn	P	Si	N
				не более					
основа	17-19	2,25-3	13-15	0,03	0,5	2,0	0,025	0,75	0,1

Технические характеристики.

Достижимая точность печати:

- на маленьких деталях $\pm 20 \dots 50$ мкм;
- на больших деталях $\pm 0,2\%$;
- минимальная толщина стенки $0,3 \dots 0,4$ мм;
- толщина слоя 20 мкм.

Шероховатость поверхности:

- после выращивания Ra 13 ± 5 мкм; Rz 80 ± 20 мкм;
- после дробеструйной обработки 5 ± 2 мкм; Rz 30 ± 10 мкм;
- после полировки Rz < 1 мкм;

Скорость выращивания $2 \text{ мм}^3/\text{с}$ ($7,2 \text{ см}^3/\text{ч}$).

Удельная плотность при стандартных параметрах печати примерно 100%. Плотность при стандартных параметрах минимум $7,9 \text{ г}/\text{см}^3$

Механические свойства деталей. Предел прочности на разрыв 540...640 МПа, предел текучести 470...530 МПа, модуль упругости 180...185 ГПа, относительное удлинение 40...50 %

StainlessSteel GP1 – это легированная нержавеющая сталь в виде порошка. Ее состав попадает под классификацию США – 17-4 и европейскую – 1.4542. Этот вид стали отличается высокой коррозионной устойчивостью и механическими свойствами, в частности пластичностью, и применяется в инженерных целях.

Этот материал отлично подходит для 3D-печати прототипов, мелкой серии изделий, запасных частей и различных индивидуальных изделий. При 3D-печати со стандартными настройками толщина слоя равна 20 мкм. Также 3D-принтер позволяет менять настройки печати в режиме Skin&Core для варьирования толщин внешних и внутренних частей и ускорения процесса 3D-печати.

При использовании стандартных настроек механические свойства одинаковы во всех частях изделия.

Детали, выращенные на 3D-принтере из StainlessSteel GP1, можно подвергать различной финишной обработке: на электроэрозионном станке, дробеструйной обработке, полировке и т.д..

Применяется сплав StainlessSteel GP1:

- ✓ для решения инженерных задач: создание функциональных прототипов, индивидуализированных изделий, запасных частей;
- ✓ изготовления изделий с высокой устойчивостью к коррозии;
- ✓ изготовления деталей с повышенной жесткостью и пластичностью.

Химический состав сплава StainlessSteel GP1 приведен в табл. 3.15.

Таблица 3.15

Химический состав сплава StainlessSteel GP1, масс. %

Fe	Cr	Cu	Ni	C	Mo	Mn	Si	Nb
				не более				
основа	15-17.5	3-5	3-5	0.07	0.5	1	1	0.45

Технические характеристики.

Достижимая точность печати $\pm 20 \dots 50$ мкм, минимальная толщина стенки 0,3...0,4 мм, толщина слоя 20 мкм. Шероховатость поверхности после дробеструйной обработки 2,5...4,5 мкм; Rz 15...40 мкм.

Скорость выращивания 2 мм³/с (7,2 см³/ч).

Удельная плотность при стандартных параметрах печати примерно 100 %. Плотность при стандартных параметрах минимум 7,8 г/см³.

Механические свойства деталей. Предел прочности на разрыв 980...1050 МПа, предел текучести 500...540 МПа, модуль упругости 170 ГПа, относительное удлинение 25 %, твердость после выращивания 230 HV.

На рис. 3.19 показан внешний вид детали, выращенной из стали StainlessSteel GP1.

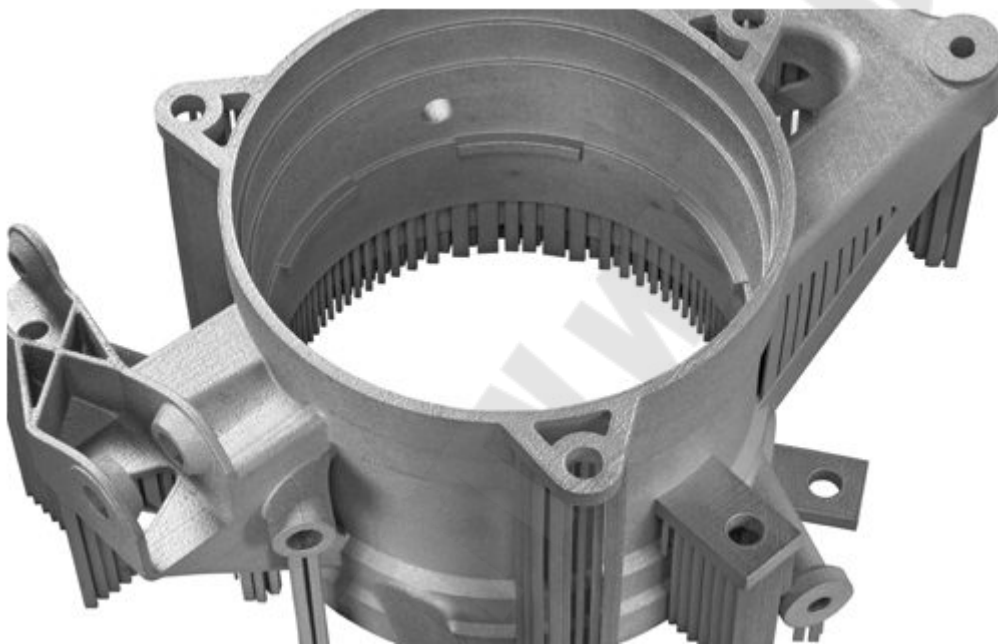


Рис. 3.19. Внешний вид детали, выращенной из стали StainlessSteel GP1

Нержавеющая сталь ***StainlessSteel PH1***. Машины серии EOSINT M, работающие по технологии Direct Metal Laser Sintering, или прямого лазерного спекания металлов (DLMS), используют различные виды металлов, однако основным и наиболее универсальным является нержавеющая сталь PH1. В исходном состоянии это мелкий порошок, который под действием мощного лазера превратится в полноценную сталь по стандарту DIN 1.4540 или UNS S15500.

Нержавеющая сталь PH1 характеризуется хорошей коррозионной стойкостью и отличными механическими характеристиками. Более того, путем дополнительной термической обработки достигается еще более высокая прочность (так называемого явление термического старения при 1038 °C). Материал прочно обосновался в таких облас-

тях как медицина, самолетостроение, прототипирование деталей. На рис. 3.20 показаны поверхности деталей после печати и после финишной обработки.

Детали, изготовленные из нержавеющей стали PH1, могут быть впоследствии обработаны на механических, пескоструйных и электроэрозионных станках, сварены, отполированы или покрыты другим материалом.

Химический состав сплава StainlessSteel PH1 приведен в табл. 3.16.



Рис. 3.20. Детали до и после финишной обработки

Таблица 3.16

Химический состав сплава StainlessSteel PH1, масс.%

Fe	Cr	Cu	Ni	Nb+Ta	C	P	Mn	Si	S
					не более				
основа	15	3,5	4,5	0,3	0,07	0,04	1	1	0,03

Механические свойства деталей. Предел прочности на разрыв 1380 МПа, предел текучести 1275 МПа, модуль упругости 200 ГПа, относительное удлинение 10 %, твердость после выращивания 445 HV.

EOS MaragingSteel MS1 – это легированная ультра-прочная сталь в виде мелкой пудры. Эта сталь обладает очень хорошими механическими свойствами и поддается термообработке при помощи упрочнения старением. Благодаря этому изделие имеет отличные по-

казатели по жесткости и прочности. Этот материал подходит для применения в сфере инструментальной оснастки. Например, для литья под давлением, литья из легких металлических сплавов, штамповки, экструзии и так далее. MaragingSteel MS1 также подходит для создания изделий с высокими прочностными характеристиками, например, для аэрокосмической промышленности и других изделий, работающих при температурах до 400 °С.

Стандартные параметры 3D-печати металлом MaragingSteel MS1 применяют полное плавление по всей геометрии изделия, обычная толщина слоя в этом режиме 40 мкм, но также можно использовать режим “Skin&Core”, чтобы увеличить скорость выращивания. При 3D-печати со стандартными параметрами механические свойства распределяются по изделию однородно. Детали, напечатанные из металла MaragingSteel MS1, легко поддаются механической обработке, их прочность может быть увеличена путем упрочнения при старении в течение 6 часов при температуре 490 °С. Как просто после 3D-печати, так и после искусственного старения детали можно подвергать различным видам постобработки: на электроэрозионном станке, сварке, обдувание микродробью, грунтовка, полировка и так далее. Химический состав MaragingSteel MS1 приведен в табл. 3.17.

Применение MaragingSteel MS1:

- ✓ создание пресс-форм для тяжелых условий эксплуатации;
- ✓ создание закладных для литья обычных термопластиков, увеличивающих срок жизни форм;
- ✓ для создания форм для литья легких сплавов под давлением;
- ✓ функциональные прототипы;
- ✓ мелкие серии изделий;
- ✓ запчасти;
- ✓ продукты с индивидуальными параметрами.

На рис. 3.21 показан коленчатый вал, изготовленный из стали MaragingSteel MS1.



Рис. 3.21. Коленчатый вал, изготовленный из стали MaragingSteel MS1

Таблица 3.17

Химический состав сплава MaragingSteel MS1, масс.%

Fe	Co	Mo	Ni	Al	Ti	Cr	C	Mn, Si	P, S
						не более			
основа	8,5-9,5	4,5-5,2	17-19	0,05-0,15	0,6-0,8	0,5	0,03	0,1	0,01

Технические характеристики.

Достигаемая точность печати:

на маленьких деталях $\pm 40 \dots 60$ мкм;

на больших деталях $\pm 0,2\%$;

минимальная толщина стенки $0,3 \dots 0,4$ мм;

усадка при старении $0,08\%$

Шероховатость поверхности:

после дробеструйной обработки $4 \dots 6,5$ мкм; Rz $20 \dots 50$ мкм;

после полировки Rz $< 0,5$ мкм;

Скорость выращивания $3 \dots 3,6$ мм³/с.

Удельная плотность при стандартных параметрах печати примерно 100%. Плотность при стандартных параметрах минимум $8,0 \dots 8,1$ г/см³

Механические характеристики.

Предел прочности на разрыв:

после построения 1100 МПа ± 100 МПа;

после упрочнения старением 2100 МПа ± 100 МПа.

Предел текучести:

после построения 1000 МПа ± 100 МПа;

после упрочнения старением 1900 МПа ± 100 МПа.

Удлинение при разрыве:
после построения $8\% \pm 3\%$;
после упрочнения старением $2\% \pm 1\%$.
Модуль упругости $180 \text{ ГПа} \pm 20 \text{ ГПа}$.
Твердость:
после построения 33 – 37 HRC;
после упрочнения старением 50 – 54 HRC.
Ударная вязкость:
после построения $45 \text{ Дж} \pm 10 \text{ Дж}$;
после упрочнения старением $11 \text{ Дж} \pm 4 \text{ Дж}$.
Теплопроводность:
после построения $15 \pm 0.8 \text{ Вт/м} \text{ }^\circ\text{C}$;
после упрочнения старением $20 \pm 1 \text{ Вт/м} \text{ }^\circ\text{C}$.
Удельная теплоемкость:
после построения $450 \pm 20 \text{ Дж/кг} \text{ }^\circ\text{C}$;
после упрочнения старением $450 \pm 20 \text{ Дж/кг} \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4. Кобальт-хромовые сплавы

Основные сведения. Кобальт (Co) (Cobaltum) - химический элемент VIII группы в периодической системе химических элементов с атомным номером 27, твердый вязкий блестящий голубовато-серый металл, относится к тяжелым металлам. Плотность равна $8,9 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл.}}=1493 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}}=2957 \text{ }^\circ\text{C}$. В земной коре содержание Co равно $4 \cdot 10^{-3}\%$ по массе. Данный металл входит в состав более 30 минералов. К ним относятся каролит CuCo_2S_4 , линнеит Co_3S_4 , кобальтин CoAsS , сферокобальтит CoCO_3 , смальтит CoAs_2 и другие. В морской воде приблизительно $(1-7) \cdot 10^{-10}\%$ Co.

История открытия. Название металла "Кобальт" тесно связано с саксонскими рудниками, а точнее с подземным гномом Кобольдом, который там обитал по мнению саксонцев. Дело в том, что не всегда руда, принимаемая тогда за серебряную, давала при выплавке непосредственно драгоценный металл. Данное явление, как раз, и приписывали к злым деяниям маленького гнома Кобольда. Руда, которая не давала серебра, но была по внешним признакам очень похожа на серебряную, получила название "кобольд". Скорее всего, это были содержащие мышьяк кобальтовые минералы – кобальтин CoAsS , или сульфиды кобальта скуттерудит, сафлорит или смальтин. В 1735 году шведский химик Георг Брандт выделил из данной руды серый со сла-

бым розоватым оттенком неизвестный металл, который получил название "кобольд" или "Кобальт". Брандт выяснил также, что соединения именно этого элемента окрашивают стекло в синий цвет.

Кобальт является износостойким жаропрочным металлом, что определяет его применение в качестве легирующей добавки к сталям и сплавам с целью улучшения их свойств, а также материала для нанесения износостойких покрытий. Помимо этого данный металл используется в постоянных магнитах благодаря высокому сопротивлению размагничиванию.

Марки кобальта и сплавов. Современная промышленность выпускает несколько марок данного металла.

K0, K1Au, K1A, K1, K2 – металлический кобальт, содержание Co составляет не менее 99,98% для марки K0 и не менее 98,3% для K2. Указанные марки выпускаются в виде слитков, катодных листов, полос и пластин. В качестве способа производства применяется электролиз или рафинирование.

ПК-1у – металлический кобальт с содержанием указанного химического элемента Co не менее 99,35%. Данная марка выпускается в виде порошка, полученного с помощью электролиза.

Достоинства кобальта:

- обладает хорошей жаропрочностью;
- имеет высокую износостойкость и твердость, в том числе и при высоких температурах;
- обладает высокой стойкостью к размагничиванию даже при повышенных температурах и механических нагрузках.

Недостаток кобальта:

- имеет высокую стоимость.

Применение кобальта. Кобальт в виде порошка используют в основном в качестве добавки к сталям. При этом повышается жаропрочность стали, улучшаются ее механические свойства (твердость и износостойкость при повышенных температурах). Данный металл входит в состав твердых сплавов, из которых изготавливается быстрорежущий инструмент. Один из основных компонентов твердого сплава - карбид вольфрама или титана - спекается в смеси с порошком металлического кобальта. Именно Co улучшает вязкость сплава и уменьшает его чувствительность к толчкам и ударам. Так, например, резец из суперкобальтовой стали (18% Co) оказался самым износостойчивым и с лучшими режущими свойствами по сравнению с резцами из ванадиевой стали (0% Co) и кобальтовой стали (6% Co). Так-

же кобальтовый сплав может использоваться для защиты от износа поверхностей деталей, подверженных большим нагрузкам. Твердый сплав способен увеличить срок службы стальной детали в 4...8 раз.

Также стоит отметить магнитные свойства кобальта. Данный металл способен сохранять эти свойства после однократного намагничивания. Магниты должны иметь высокое сопротивление к размагничиванию, быть устойчивыми по отношению к температуре и вибрациям, легко поддаваться механической обработке. Добавление кобальта в стали позволяет им сохранять магнитные свойства при высоких температурах и вибрациях, а также увеличивает сопротивление размагничиванию. Так, например, японская сталь, содержащая до 60% Со, имеет большую коэрцитивную силу (сопротивление размагничиванию) и всего лишь на 2...3,5% теряет магнитные свойства при вибрациях. Магнитные сплавы на основе кобальта применяют при производстве сердечников электромоторов, трансформаторов и в других электротехнических устройствах.

Стоит отметить, что кобальт также нашел применение в авиационной и космической промышленности. Кобальтовые сплавы постепенно начинают конкурировать с никелевыми, которые хорошо зарекомендовали себя и давно используются в данной отрасли промышленности. Сплавы, содержащие Со, используются в двигателях, где достигается достаточно высокая температура, в конструкциях авиационных турбин. Никелевые сплавы при высоких температурах теряют свою прочность (при температурах от 1038°С) и тем самым проигрывают кобальтовым.

В последнее время кобальт и его сплавы стали применяться при изготовлении ферритов, в производстве «печатных схем» в радиотехнической промышленности, при изготовлении квантовых генераторов и усилителей. Кобальтат лития применяется в качестве высокоэффективного положительного электрода для производства литиевых аккумуляторов. Силицид кобальта отличный термоэлектрический материал и позволяет производить термоэлектрогенераторы с высоким КПД. Соединения Со, введенные в стекла при их варке, обеспечивают красивый синий (кобальтовый) цвет стеклянных изделий.

Современная промышленность выпускает разнообразную продукцию из кобальта. Наиболее распространены кобальтовый порошок, слитки и пластины. Для специальных целей также производится кобальтовая проволока.

Указанная продукция применяется в случаях, когда необходим материал, имеющий высокие показатели износостойкости и жаропрочности или высокое сопротивление размагничиванию.

Кобальт хромовые сплавы традиционно применяются в медицине при изготовлении зубных и суставных протезов.

Эти сплавы обычно содержат кобальт (55...65%) и хром (до 30%). Другие основные легирующие элементы – молибден (4...5%) и реже титан (5%). Кобальт и хром формируют твердый раствор с содержанием хрома до 30%, что является пределом растворимости хрома в кобальте; избыток хрома образует вторую хрупкую фазу.

В целом, чем выше содержание хрома, тем устойчивее сплав к коррозии. Поэтому производители стараются максимально увеличить количество хрома, не допуская образования второй хрупкой фазы. Молибден вводят для образования мелкозернистой структуры материала путем создания большего количества центров кристаллизации во время процесса затвердевания. Это имеет дополнительное преимущество, так как молибден вместе с железом дают существенное упрочнение твердого раствора. Тем не менее, зерна имеют довольно большие размеры, хотя их границы очень трудно определить из-за грубой дендритной структуры сплава. Углерод, присутствующий только в небольших количествах, является чрезвычайно важным компонентом сплава, поскольку незначительные изменения в его количестве в содержании могут существенно изменить прочность, твердость и пластичность сплава.

Углерод может сочетаться с любым другим легирующим элементом с образованием карбидов. Тонкий слой карбидов в структуре может значительно повысить прочность и твердость сплава. Однако слишком большое количество карбидов может привести к чрезмерной хрупкости сплава. Это представляет проблему для зубного техника, которому необходимо гарантировать, что во время плавки и литья сплав не абсорбировал излишнее количество углерода. Распределение карбидов также зависит от температуры литья и степени охлаждения, т.к. единичные кристаллы карбидов по границам зерен лучше, чем их сплошной слой вокруг зерна (скелетообразное строение). На рис. 3.22 приведена диаграмма состояния сплавов системы «Co-Cr».

Для зубного техника работа с этими сплавами труднее, чем с золотосодержащими сплавами, поскольку перед литьем, их нужно нагреть до очень высоких температур. Температура литья этих сплавов в пределах 1500...1550°C, а связанная с ней литейная усадка равна

примерно 2%. Эту проблему в основном решили с появлением оборудования для индукционного литья и огнеупорных формовочных материалов на фосфатной основе.

Точность отливки страдает при таких высоких температурах, что значительно ограничивает использование этих сплавов, в основном для изготовления частичных зубных протезов. Эти сплавы трудно полировать обычным механическим способом из-за их высокой твердости. Для внутренних поверхностей протезов, непосредственно прилегающих к тканям полости рта, применяется метод электролитической полировки, чтобы не снизить качество прилегания протеза, но внешние поверхности приходится полировать механическим способом.

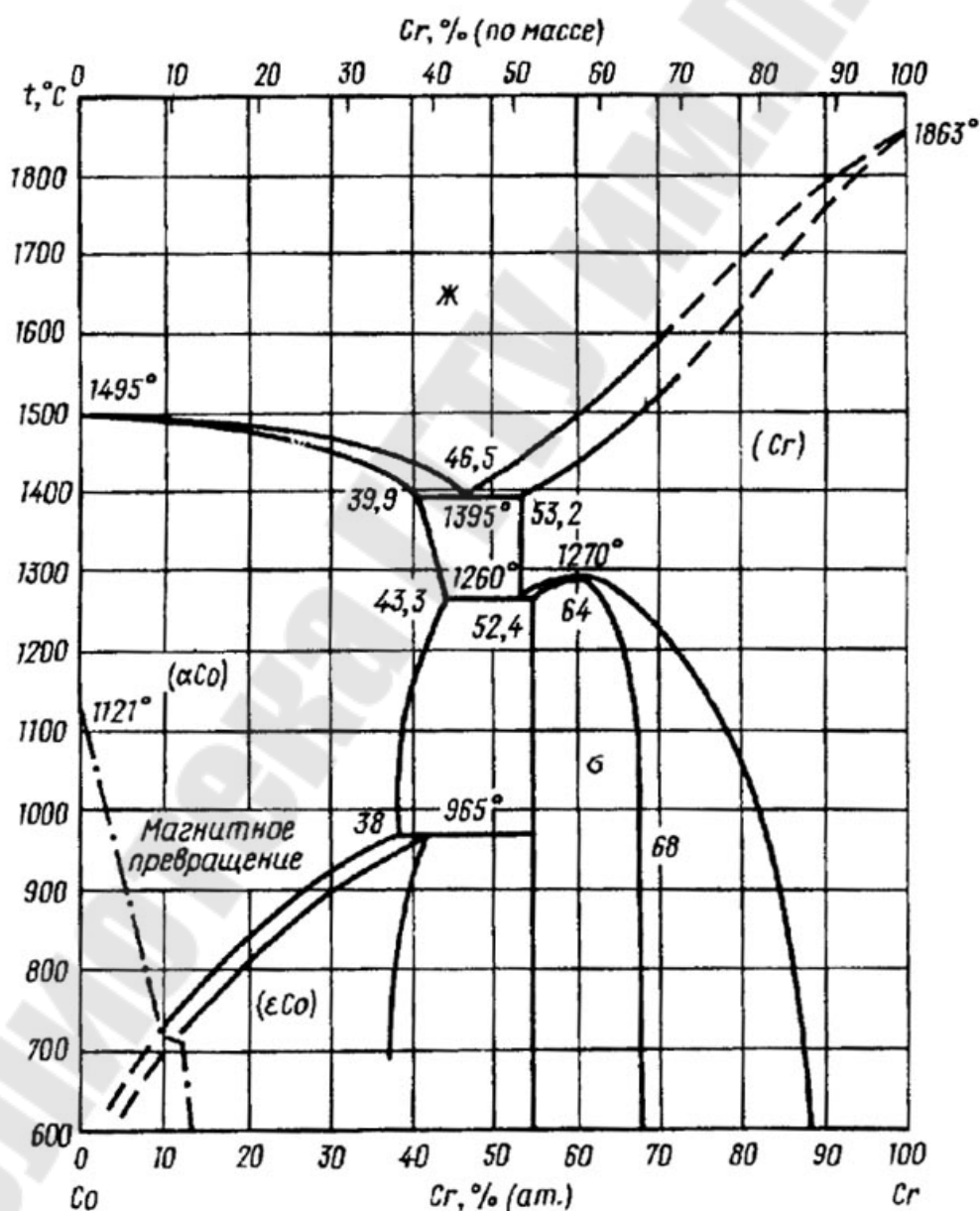


Рис. 3.22. Диаграмма состояния системы кобальт-хром

Преимущество такого способа в том, что чисто отполированная поверхность сохраняется более длительное время, что является существенным достоинством для съемных зубных протезов.

Недостаток пластичности, усугубляемый включениями углерода, представляет собой особую проблему, и в частности потому, что эти сплавы склонны к образованию пор при литье. При сочетании эти недостатки могут приводить к поломкам кламмеров съемных протезов. Тем не менее, существует несколько свойств этих сплавов, которые делают их почти идеальными для изготовления каркасов частичных зубных протезов.

Модуль упругости «Co–Cr» сплава обычно равен 250 ГПа. Такой высокий модуль упругости имеет преимущество в том, что протез, и особенно плечи кламмера, могут быть изготовлены с более тонким поперечным сечением, сохраняя при этом необходимую жесткость.

Сочетание такого высокого показателя модуля упругости с плотностью, которая приблизительно в половину ниже, чем у золото-содержащих сплавов, значительно облегчают вес отливок. Это, несомненно, большое преимущество для комфортности пациента.

Добавление хрома обеспечивает получение коррозионноустойчивых сплавов, которые применяют для изготовления многих имплантатов, включая бедренные и коленные суставы. Поэтому можно с уверенностью утверждать, что эти сплавы обладают высокой степенью биосовместимости.

Некоторые сплавы также содержат никель, который добавляют производители при получении сплава для усиления вязкости и снижения твердости. Однако никель известный аллерген, и его применение может вызывать аллергические реакции слизистой полости рта.

CobaltChrome MP1 – это смесь металлической пудры, из которой при помощи металлической 3D-печати производятся детали из высоколегированного сплава кобальта, хрома и молибдена. Этот сплав характеризуется отличными механическими свойствами (прочность, жесткость и т. д.), устойчивостью к коррозии и термостойкостью. Подобные сплавы обычно применяют в биомедицинской сфере для создания имплантов (гораздо чаще в Северной Америке, нежели в Европе), а также, например, в аэрокосмической отрасли, когда детали должны выдерживать очень высокие температуры. В табл. 3.18 приведен химический состав сплава CobaltChrome MP1, а на рис. 3.23 показан внешний вид изделия из данного порошка.

Таблица 3.18

Химический состав сплава CobaltChrome MP1, масс. %

Co	Cr	Mo	Si	Mn	Fe	C	Ni
			не более				
60-65	26-30	5-7	1,0	1,0	0,75	0,16	0,1

Удельная плотность при стандартных параметрах примерно 100%, плотность при стандартных настройках 8.3 г/см³.



Рис. 3.23. Внешний вид изделия, изготовленного из сплава CobaltChrome MP1

Детали, выращенные из этого металлического порошка, не содержат никель, стерилизуемы и подходят для биомедицинского применения. Они также отличаются мелкой равномерной кристаллической зернистостью поверхности. Детали из сплава CobaltChrome MP1 полностью соответствуют стандартам ISO 5832-4 и ASTM F75 для литья из сплава под импланты CoCrMo, а также удовлетворяют требования стандартов ISO 5832-12 и ASTM F1537.

Этот металлический порошок для 3D-печати подходит для различных применений, например, для создания функциональных металлических прототипов, малых серий изделий, индивидуализированных изделий и запчастей. При стандартных настройках печати толщина слоя по всей геометрии модели составляет 20 мкм, но также есть возможность печатать в режиме Skin & Core, чтобы увеличить скорость выращивания.

При 3D-печати на стандартных настройках изделия будут обладать изотропностью механических свойств.

Изделия, напечатанные из порошка CobaltChrome MP1, можно подвергать механической обработке, электроэрозийной, сварке, обдуть микродробью, полировать и грунтовать при необходимости.

Применение CobaltChrome MP1:

➤ прототипирование биомедицинских имплантов, например, спинальный, коленный, тазовых костей, пальцев, зубных (это использование возможно только после прохождения соответствия в стране, где планируется изготовление имплантов);

➤ для изготовления деталей, которые будут использоваться в условиях высокой температуры (500...1000 °С) и будут обладать высокими антикоррозийными свойствами (лопатки турбореактивных и газотурбинных двигателей);

➤ для создания изделий с тонкими частями, такими как тонкие стенки, шпильки и т.д., которые требуют особо высокую прочность и жесткость.

Механические свойства деталей:

- Предел прочности на разрыв (ISO 6892:1998):
 - в горизонтальном направлении (XY) 1200 МПа ± 150 МПа; 1100 МПа ± 100 МПа

- в вертикальном направлении (Z) 1200 МПа ± 150 МПа; 1100 МПа ± 100 МПа

- Предел прочности на растяжение (Rp 0.2 %) (ISO 6892:1998):

- в горизонтальном направлении (XY) 950 МПа ± 100 МПа; 600 МПа ± 50 МПа

- в вертикальном направлении (Z) 800 МПа ± 100 МПа; 600 МПа ± 50 МПа

- Удлинение при разрыве:

- в горизонтальном направлении (XY) min 8, max 20

- в вертикальном направлении (Z) min 8, max 20

- Модуль упругости:

- в горизонтальном направлении (XY) 190 ГПа ± 20 ГПа; 200 ГПа ± 20 ГПа

- в вертикальном направлении (Z) 190 ГПа ± 20 ГПа; 200 ГПа ± 20 ГПа.

- Твердость 35...45 HRC.

Технические характеристики:

- ✓ Минимальная рекомендуемая толщина слоя 20 мкм;

- ✓ Точность:
маленькие детали – 50 ± 20 мкм
крупные детали – 200 ± 50 мкм
- ✓ Минимальная толщина стенки изделия 0,3 мм;
- ✓ Шероховатость поверхности:
после выращивания Ra 0.39, Rz 1.6 – 2.0 мкм
после полировки Rz < 0.04 мкм
- ✓ Объемная скорость:
при стандартных настройках 1,6 мм³/сек
при настройках Skin & Core 3,0 мм³/сек.

Сплав UDIMET L-605 отличается хорошей формоизменяемостью, высокой прочностью до 816°C и хорошей стойкостью к окислению при температурах до 1093 °С. Сплав также обладает высокой стойкостью к сульфидированию и износостойкостью. Используется для изготовления термостойких элементов авиационных и газовых турбин, гильз двигателя внутреннего сгорания, промышленных муфельных печей, печей для обжига и сушки, а также для других изделий, которые работают при средних нагрузках в условиях окисления при высоких температурах. Плотность сплава составляет 9,13 г/см³, интервал плавления 1330...1410 °С. Химический состав сплава приведен в табл. 3.19.

Таблица 3.19

Химический состав сплава UDIMET L-605, масс.%

Co	W	Cr	Ni	C	Fe	Mn	Si	S
					не более			
основа	14-16	19-21	9-11	0,05-0,15	3	2	0,4	0,03

На рис. 3.24 приведены основные механические свойства сплава UDIMET L-605 в зависимости от температуры испытаний.

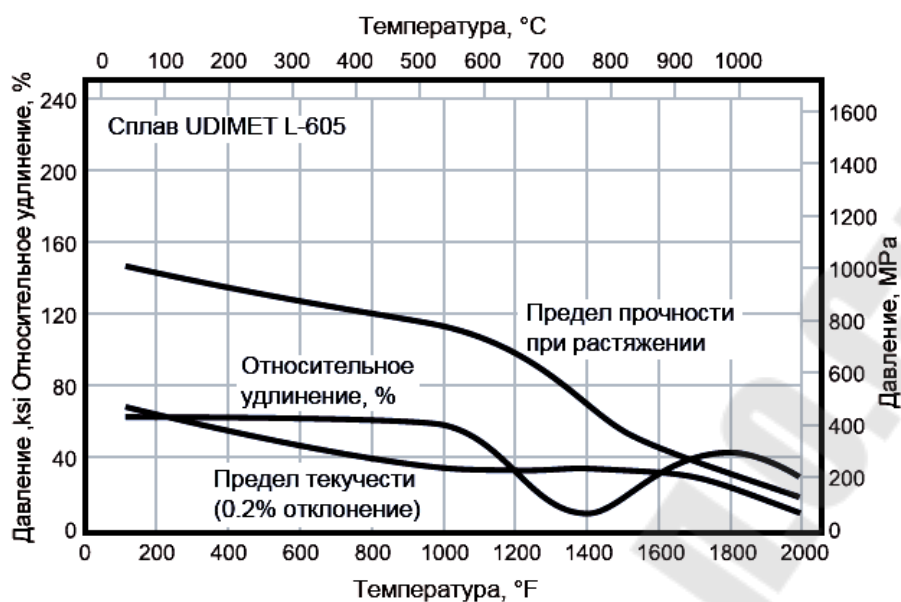


Рис. 3.24. Механические свойства сплава UDIMET L-605 в зависимости от температуры

Сплавы на основе кобальт-хром имеет следующие *преимущества*:

- ✓ в процессе изготовления в его структуре не происходит изменений. Сырье не подвержено загрязнению в процессе плавления;
- ✓ не происходит потеря физико-химических свойств из-за отсутствия значительного термического воздействия. В процессе изготовления исключается перегрев заготовки и инструментария;
- ✓ изделия практически не дают усадки, что исключает появление микротрещин. Материал обладает сопротивляемостью, исключая развитие коррозии и процессов окисления;
- ✓ состав сплава не тускнеет в течение длительного времени, и имеет небольшой вес в сравнении с конструкциями из платины или золота. Изделия хорошо штампуются и паяются между собой;
- ✓ небольшая стоимость дает возможность протезироваться людям с различным материальным достатком.

К *недостаткам* изделий из хрома и кобальта относят:

- ✓ возможность развития гальванического синдрома. В этом случае у пациента появляется привкус кислого во рту, возникают дискомфортные ощущения при принятии пищи. Устранить данную симптоматику можно только путем снятия протеза;
- ✓ низкий эстетический показатель. Изделия не используются при протезировании резцов фронтального ряда;

3.5. Никель и никелевые сплавы

Никель – монокристаллический металл серебристого цвета, параметр его ГЦК решетки $a=0,35238$ нм, плавится при температуре 1455°C . Довольно высокая температура плавления сочетается с модулем нормальной упругости, близким к модулю Юнга железа – $E_{\text{Ni}}=193\dots 215$ ГПа, его плотность $8,897$ г/см³ почти такая же, как у меди, т.е. он относится к тяжелым металлам. По электросопротивлению никель находится в начале второго десятка металлов по возрастанию этого параметра, его удельное электросопротивление $0,069$ мкОм·м, что выше, чем у вольфрама, молибдена и цинка, и более чем в 4 раза превосходит электросопротивление меди ($0,01694$ мкОм·м). Поэтому никель – основа сплавов с высоким электросопротивлением для нагревательных элементов. Предел прочности отожженного никеля при 20°C в зависимости от чистоты находится в интервале $340\dots 560$ МПа, а относительное удлинение $30\dots 42$ %.

Никель – переходный металл с недостроенной 3d-оболочкой, находится в VIIIА подгруппе Периодической системы вместе с железом и кобальтом. Электроны недостроенной 3d-оболочки создают некомпенсированный спиновый магнитный момент. При обменном взаимодействии в кристаллах никеля параллельная ориентация атомных магнитных моментов приводит к ферромагнетизму. Никель – слабый ферро-магнетитный металл до температуры 358°C (точка Кюри), выше которой он становится парамагнитным. Распространенность Ni в земной коре составляет $0,018$ %, по этому показателю он впереди меди, но уступает цинку.

Никель в атмосферных условиях – коррозионно-стойкий металл, он практически не корродирует в пресной воде и достаточно устойчив в морской, поэтому широко используется для защитных покрытий. Коррозионная стойкость никеля в атмосфере воздуха объясняется возникновением на его поверхности тонкой и прочной пленки оксида. Точечную коррозию никеля вызывает растворенный в воде углекислый газ и ионы хлора. Растворы кислых солей и особенно минеральные кислоты, такие как азотная, соляная, фосфорная, вызывают сильное коррозионное разрушение никеля. Органические кислоты, а также щелочные и нейтральные растворы незначительно влияют на никель.

Никель широко используется как компонент в легированных сталях, благодаря ему среди последних много материалов с разнообразными свойствами, никелем легируют медные сплавы и сравни-

тельно мало – алюминиевые. Никель образует непрерывные или ограниченные твердые растворы замещения в широком диапазоне концентраций и температур с медью, железом, марганцем, кобальтом, хромом, молибденом, вольфрамом и др. При этом упрочнение твердых растворов сочетается с высокой пластичностью, коррозионной стойкостью, особыми магнитными и электрическими свойствами сплавов. Такие элементы, как алюминий, титан, тантал, ниобий, бериллий имеют небольшую, но переменную растворимость в никеле, поэтому создают предпосылки для упрочнения сплавов при распаде пересыщенных твердых растворов, что наряду с твердорастворным упрочнением явилось основой разработки никелевых жаропрочных и жаростойких материалов. Учитывая столь широкое разнообразие использования, никелевые сплавы делят на конструкционные, электротехнические, сплавы с особыми физическими и химическими свойствами, жаростойкие и жаропрочные. Все эти назначения в совокупности с небольшим содержанием никеля в земной коре делают его остродефицитным металлом.

Металлургические заводы поставляют никель в виде катодов, слитков и гранул шести марок (ГОСТ 849 – 97), состав которых приведен ниже (табл. 3.20):

Таблица 3.20

Марки никеля

Марка никеля	Н-0	Н-1у	Н-1	Н-2	Н-3	Н-4
Ni+ Co, %, не менее	99,99	99,95	99,93	99,8	98,6	97,6

Наиболее часто встречающимися в никеле примесями являются кобальт, железо, медь, кремний, углерод, кислород, сера. Образующие твердые растворы кобальт, железо, медь и кремний как примеси слабо влияют на свойства никеля, немного повышая только его электросопротивление. Углерод в никеле является раскислителем, но при содержании его $>0,1\%$ во время охлаждения после отжига может выделяться в виде графита по границам зерен, что приводит к хладноломкости никеля. Наиболее вредная примесь – это сера, которая образует в никеле сульфидную эвтектику, плавящуюся при 644°C , и является причиной горячеломкости во время горячей обработки давлением при содержании серы $> 0,015\%$, а при содержании серы $> 0,002\%$ никель малопластичен в холодном состоянии. Примеси свинца, висмута и селена также образуют легкоплавкие эвтектики и вызы-

вают горячеломкость, поэтому их содержание должно быть $< 0,002\%$. Марганец и магний, образуя сравнительно тугоплавкие сульфиды, устраняют горячеломкость никеля. Кислород, растворяясь в никеле в десятых долях процента, не влияет на низкотемпературную пластичность, но при нагреве в восстановительной атмосфере приводит к возникновению трещин по границам зерен («водородная болезнь»). Мышьяк, фосфор и кадмий, растворяясь в никеле, образуют по границам зерен хрупкие фазы, ухудшающие обрабатываемость давлением и снижающие механические свойства. Их содержание в никеле марок Н0 и Н1, который идет на изготовление сплавов с особыми свойствами, ограничивают до $0,0003\dots 0,001\%$ соответственно. Никель Н2 применяется для изготовления высоконикелевых сталей и сплавов, а марки Н3 и Н4 используют для производства легированных сталей и медных сплавов.

Сплав НМЖМц28-2,5-1,5 называют монель-металлом, он прочен и коррозионностоек, технологичен при обработке давлением, из него получают разнообразные полуфабрикаты: листы, ленты, трубки, проволоку, прутки. Монель-металл применяют в химическом машиностроении, приборостроении и для изготовления медицинского инструмента.

Сплавы НХ9,5 (хромель) и НМцАК2-2-1 (алюмель) являются электродами широко используемой хромель-алюмелевой термопары, которая позволяет измерять температуру от -100 до 1100 °С длительно и кратковременно до 1300 °С. Хромель – положительный электрод, а алюмель – отрицательный и в отличие от хромеля ферромагнитный. Для хромель-алюмелевой термопары характерно постоянное и сравнительно высокое значение ЭДС в интервале температур $200-1100$ °С (4 мВ на каждые 100 °С). Эти термопарные сплавы хорошо работают в окислительной среде, но непригодны для восстановительной.

Никелевые сплавы, у которых баланс состава до 100% восполняется железом, маркируются как легированные стали, поскольку выпускаются предприятиями черной металлургии. Эта группа сплавов никеля, у которой основная добавка – хром (их называют нихромами) применяется для нагревательных элементов, сопротивлений и реостатов. Нихром Х20Н80 имеет удельное электрическое сопротивление почти в 70 раз выше, чем у меди, и может длительно поддерживать в печи температуру до 1000 °С благодаря высокой жаростойкости. Следует учесть, что обычно температура на нагревателе на 100 °С выше, чем в печи. Нихром Х20Н80 имеет небольшой интервал кристаллиза-

ции (20...30 °С), поэтому из него получают литые детали печной аппаратуры. Ферронихром Х15Н60 соответствует максимуму удельного электросопротивления в системе Ni–Fe–Cr. Он дешевле, чем Х20Н80, так как содержит меньше никеля, но уступает по жаростойкости, используется до 800...900°С.

Последние сплавы – представители многочисленной группы магнитомягких материалов на основе никеля, используемые в электротехнике и электронике в качестве сердечников прецизионных трансформаторов, дросселей, устройств магнитной памяти и т.п. Это также сплавы – твердые растворы на основе системы Ni-Fe. Сплав 79НМ (супермаллой) обладает максимальной магнитной проницаемостью в сочетании с малой коэрцитивной силой, а сплав 65НП сочетает высокую магнитную проницаемость с прямоугольной петлей гистерезиса, что отмечено в марке буквой П. Эти и другие подобные сплавы – твердые растворы – дополнительно легируют W, Mo, V, Cr и другими элементами для получения особых сочетаний магнитных, электрических и механических свойств. Выпускаются они в виде лент, листов, фольги, проволоки и т.п.

Жаропрочные сплавы на основе никеля – это вторая многочисленная группа никелевых сплавов после сплавов со специальными свойствами. Потребность в жаропрочных сплавах возникла одновременно в разных странах в конце Второй мировой войны из-за появления газотурбинных авиационных двигателей на смену поршневым. Газотурбинные двигатели (ГТД) постепенно завоевали пространство в военной, затем в гражданской авиации. Они нашли применение в морском судостроении, в частности на торпедных катерах, в танкостроении, на автобусах дальнего следования, используются как стационарные двигатели тепловых электростанций. При столь широком разнообразии применения у них широкий диапазон рабочих температур – от 700 до 1050°С (0,7–0,85 Тпл), а время службы в деталях такого двигателя – от сотен часов форсированного режима в военной авиации и тысяч часов в гражданской авиации до десятков и сотен тысяч часов в стационарных турбинах теплоэлектроэнергетики.

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) нашли широкое применение из-за удачного сочетания предела прочности и предела текучести при комнатной температуре с высокотемпературными свойствами – пределом ползучести и пределом длительной прочности, жаростойкостью, сопротивлением усталости при удовлетворительной технологичности, хотя плотность их высока и возрастает при сложном леги-

ровании до $9,3 \dots 9,5 \text{ г/см}^3$. Достигнутый уровень характеристик жаропрочности составляет $\sigma_{100}^{1000} = 80 \dots 120 \text{ МПа}$ для деформируемых сплавов и $\sigma_{100}^{1000} = 150 \dots 200 \text{ МПа}$ у литейных сплавов. Из деформируемых ЖНС производят диски турбин, рабочие и направляющие лопатки, камеры сгорания, крепежные элементы. Литейные сплавы используют для рабочих и сопловых лопаток, цельнолитых роторов в форсированных двигателях. Стремление повысить рабочие температуры до 1100°C и выше заставляет исследователей искать и разрабатывать дисперсноупрочненные композиционные материалы на никелевой основе, в том числе механически легированные, сплавы на основе интерметаллидов или на основе Cr, Nb и других тугоплавких металлов.

В современных газотурбинных двигателях до $55 \dots 65 \%$ массы – детали из ЖНС и до 30% – из титановых сплавов. Последние – в основном детали передней компрессорной части двигателя, где забортный воздух сжимается до $15 \dots 25 \text{ атм}$ ($1,5 \dots 2,5 \text{ МПа}$) и впрыскивается вместе с топливом в камеры сгорания, расположенные концентрично вокруг оси двигателя. Внутри этих камер при сгорании топлива образуется большой объем газовых продуктов сгорания и может развиваться температура до 1650°C . Поэтому часть сжатого воздуха используется для охлаждения стенок камер сгорания до рабочих температур сплава, из которого они сделаны. Далее весь объем газов с температурой $1100 \dots 1315^\circ\text{C}$ выбрасывается из сопла, создавая реактивную тягу в турбореактивных двигателях. Часть кинетической энергии газов при этом тратится на вращение ротора с лопатками, который, находясь на одной оси, вращает компрессор. У турбовинтовых двигателей угол атаки лопаток ротора выбран таким, что почти вся энергия газового потока затрачивается на вращение ротора, так как на одной оси с ним, кроме компрессора, находится и тяговый винт (пропеллер). Современные ГТД имеют так называемую двухконтурную конструкцию – вентилятор компрессора к реактивной тяге добавляет свою часть как пропеллер.

Как у всех сплавов сложного состава с множеством легирующих компонентов, литье ЖНС вызывает трудности. Из-за низкой теплопроводности скорость охлаждения крупных слитков большого веса обычно низкая, и поэтому возникают все проблемы качества слитков – дендритная и зональная ликвации, поры, раковины, кристаллизационные трещины. Поэтому для слитков деформируемых сплавов всегда осуществляют двойной переплав: вакуумно-дуговая плавка и ва-

куумно-дуговой переплав, вакуумно-дуговая плавка и электрошлаковый переплав, вакуумно-индукционная плавка и электроннолучевой переплав. Детали из литейных сплавов отливают по выплавляемым моделям в керамические оболочки.

Технология фасонного литья по выплавляемым моделям позволяет осуществить кристаллизацию, например турбинных лопаток, при которой направленный теплоотвод обеспечивает рост дендритов – столбчатых кристаллов в одном направлении. Их ориентируют вдоль максимальных напряжений в лопатке, в результате чего нет поперечных границ, ослабляющих ее, что дает повышение сопротивления межкристаллитному излому, повышает жаропрочность. Выращивают столбчатые кристаллы выгодной ориентации, дающей лучшие свойства. Для никеля это направления от $\langle 110 \rangle$ до $\langle 111 \rangle$. Используя специальные затравки, таким же способом выращивают монокристалльные лопатки, у которых нет ослабляющих границ зерен.

Деформируемые ЖНС под названием нимоники появились в результате легирования нихромов Ti и Al. В соответствии с ГОСТ 5632–93 в марках деформируемых сплавов используются те же обозначения элементов, что и в марках легированных сталей, но так как ЖНС содержат много добавок, в марке обозначают цифрами только содержание никеля, остальные буквы даются без указания содержания тех компонентов, которые они отображают. Чаще используют условные обозначения сплавов, начинающиеся с букв «ЭИ», «ЭП» и т. п.

Первый отечественный нимоник ЭИ437 (ХН77ТЮ, содержащий 2,5% Ti и 0,75 % Al) до сих пор применяется, как и его модификации, – с более узкими интервалами по содержанию добавок ЭИ437А и с добавкой бора (до 0,008 %) ЭИ437Б. Эти нимоники пластичные, вязкие, хорошо обрабатываются давлением, но имеют не высокую жаропрочность. Используют их для изготовления рабочих лопаток, колец и других деталей газовых турбин с рабочей температурой до 750°C.

Литейные сплавы имеют ряд преимуществ:

- выше жаропрочность благодаря возможности более сложного, чем у деформируемых сплавов, легирования и особенностям структуры литого состояния;
- выше коэффициент использования металла в результате применения точного литья (до 0,8 вместо 0,15...0,25);
- в 3...4 раза меньше трудоемкость изготовления из-за резкого снижения объема обработки резанием;

– возможность изготовления литьем лопаток с внутренними каналами для охлаждения, с направленно выращенными столбчатыми кристаллами, и монокристалльных лопаток.

Но у литейных сплавов низкая пластичность во всех интервалах температур. Литейные сплавы легированы теми же элементами, что и деформируемые, и содержат те же фазы, но содержание γ' -фазы может превышать 60 %, приближаясь к 80 %. Отечественные литейные ЖНС маркируют буквами «ЖС» и порядковым номером.

Первый литейный отечественный сплав ЖСЗ имел довольно сложный состав - Ni–Cr–Mo–W–Ti–Al. Следующий сплав – ЖС6 – отличался повышенным содержанием легирующих компонентов, но, чтобы сохранить высокий солидус, в нем понижено содержание Cr. Затем был добавлен кобальт – сплав ЖС6К, что повысило пластичность, поэтому в сочетании с улучшенной технологией выплавки сплав с кобальтом используется и как деформируемый под маркой ЖС6КП (П – для прессования).

На следующем этапе был разработан сплав ЖС6У. В нем больше W (9–11 %) и меньше Mo (1,2–2,4 %), в результате повысилась жаропрочность. Самый жаропрочный сплав – ЖС6Ф с добавкой гафния. Он пластичнее, чем ЖС6У, имеет сфероидальную форму карбидов, а первичная γ' -фаза мельче, поэтому в интервале температур 900...1050°C его характеристики жаропрочности выше, чем у ЖС6У.

Среди зарубежных аналогов никелевых сплавов отечественным присутствуют марки Inconel 600, Inconel 625, Inconel 690, Inconel 718, Inconel X-750, Inconel 751, Inconel MA758, Inconel 939. Однако для 3D-печати на данный момент применяют только Inconel 625 и Inconel 718. Их химический состав приведен в табл. 3.21.

Таблица 3.21

Химический состав никелевых сплавов, масс. %

Марка сплава	Ni	Cr	Mo	Nb	Mn	C	Si	S	Al	Ti	P	Co	Fe
					не более								
Inconel 625	>58	20-23	8-10	3,15-4,15	0,5	0,1	0,5	0,015	0,4	0,4	0,015	1	5
Inconel 718	55-59	19-22,5	7-9,5	2,75-4	0,35	0,03	0,2	0,01	0,35	1-1,7	0,015	-	остальное

Inconel 625 (российский аналог ХН75МБТЮ) входит в группу никель-хромовых сплавов с введением добавок – ниобия и молибдена. Такой сложный конструкционный состав способствует существенному повышению прочности сплава, без необходимости его упрочнения термическим способом.

Изделия из сплава 625 способны работать в широких температурных режимах – от минусовых до высоких, достигающих 980°C. Кроме того, Inconel Alloy 625 обладает уникальной стойкостью к эксплуатации в коррозионных средах, особенно при прямом контакте с кислотами. Характеризуется большой сопротивляемостью к газовым коррозионным повреждениям (при высоких температурах). Сплав легко поддается сварке любого типа.

По положениям стандарта ANSI/NACE MR0175 Inconel 625 регламентирован как тип 4d – отожженные и холоднодеформированные материалы, в основе которых – никель. И является твёрдым сплавом, предназначенным для использования в широких сферах производства оборудования, узлов и деталей. Благодаря своему составу Inconel 625 UNS N06625 востребован и незаменим в современном производстве нефтегазовой, химической отрасли, авиа-, судо-, приборостроении, при создании частей реакторов в атомной промышленности. Усовершенствованной модификацией Инконель 625 является Inconel alloy 625LCF UNS N06626, основной уникальной характеристикой которого является усталостная прочность при влиянии циклических температурных перепадов, достигающих 650 °C. Материал Inconel 625 LCF выпускают в виде пластин, фитингов и лент. Также в прокат из этого сплава входят проволока Inconel 625, лист Inconel 625 и пр.

Оптимальная коррозионная стойкость наблюдается только тогда, когда материал предоставляется для использования в чистом состоянии с металлическим блеском. Nicrofer® 6020 hMo проявляет чрезвычайную коррозионную стойкость против большого количества сред; отличная стойкость против точечной и щелевой коррозии в содержащих хлорид средах; отличная стойкость против вызываемого хлоридами коррозионного растрескивания; высокая стойкость против возникновения коррозии от минеральных кислот, таких как, азотная, фосфорная, серная и соляная; также от высокой концентрации щелочей и органических кислот, а также в окислительных и восстановительных условиях; очень хорошая стойкость в морской и солоноватой воде, также при повышенных температурах; высокая стойкость про-

тив межкристаллической коррозии после отжига и сварки; высокая стойкость против эрозионной коррозии.

Вариант с повышенным содержанием углерода устойчив против многих коррозионных газовых атмосфер. Он имеет: хорошую стойкость против науглероживания и образования окалина в статичных и переменчивых условиях, пригоден для использования на воздухе до 1000°C; стойкость против азотирования; хорошую стойкость против галогенов и хлористого водорода.

Материал Nicrofer 6020 hMo можно сваривать всеми традиционными способами сварки: сварка неплавящимся, плавящимся электродом, разогретым электродом, плазменная, в активном газе, под флюсом и электродуговая сварка.

Основные особенности и преимущества сплава:

- чрезвычайная стойкость против точечной, щелевой, эрозионной и межкристаллической коррозии;
- нечувствительность к вызванному хлоридами коррозионному растрескиванию от растяжения;
- хорошая стойкость против минеральных кислот, таких как азотная, фосфорная, серная и соляная кислота;
- хорошая стойкость против щелочей и органических кислот;
- хорошие механические свойства.

Основные области использования:

- установки для производства суперфосфорной кислоты; установки для обогащения радиоактивных отходов;
- газовые трубопроводы; производственные трубные системы и подъемные трубы при добыче нефти;
- прибрежная промышленность;
- судостроение трубопроводы морской воды; компенсаторы, устойчивые против коррозии растрескивания;
- мокрый очиститель дымовых газов;
- трубы факелов для сжигания на нефтеперегонных заводах;
- компенсаторы для горячих отработанных газов;
- котельные трубы в мусоросжигательных установках;
- порошки для 3D-печати.

Inonel Alloy 718 (российский аналог ХН45МВТЮБР) – жаропрочный высококачественный сплав, был разработан и создан конкретно для эксплуатации при температурных режимах, достигающих

980 °С. Практически сразу же после выпуска, он стал пользоваться огромным спросом, и на его долю уже в 70-е годы прошлого века в США приходилось более 50 % всего валового производства промышленных термопрочных сплавов. По сей день Инконель 718 считается одним из самых востребованных материалов группы Инконель, патент на него сегодня принадлежит концерну Special Metals Corporation.

Уникальный состав Inconel 718 определяет повышенную прочность и коррозионную стойкость, в сочетании с простой обрабатываемостью и лёгкой свариваемостью. Среди его основных достоинств – неподверженность коррозионным повреждениям на участках сварных швов и большая прочность на разрыв при температурных режимах, достигающих 700 °С.

Плотность сплава Inconel 718 составляет 8,19 г/см³.

По стандарту NACE MR0175 сплав alloy 718 регламентирован, как тип 4d, что даёт возможность использовать его при воздействии разных комбинаций хлоридов, сероводорода с различными концентрациями (но, при пределе текучести в 1034 МПа).

Первым назначением данного сплава было изготовление специального материала для обшивки сверхзвуковых самолётов.

В современном производстве сплав активно применяют для изготовления частей газовых турбин, элементов и узлов ракетных и авиационных двигателей (компрессорные лопатки), космических аппаратов. Inconel alloy 718 незаменим при создании атомных реакторов, активно востребован в нефтехимической и газонефтяной отрасли.

Усовершенствованной модификацией Инконель 718 является Inconel alloy 718SPFTM, наделённый высокой пластичностью (UNS N0771).

Вследствие высокого содержания хрома и молибдена Nicrofer 5219 Nb обладает во многих средах отличной стойкостью против локальной коррозии, такой как точечная коррозия, как в области высоких так и низких температур. Вследствие высокого содержания хрома Nicrofer 5219 Nb имеет также высокую стойкость против коррозионного растрескивания, что делает его одним из выдающихся материалов для применения в средах, применяющихся в нефтедобыче, в средах кислого газа, содержащих H₂S и морской технике.

Nicrofer 5219 Nb применяется главным образом при температурах до 700°С. Его коррозионная стойкость до 1000°С примечательна в сравнении с таковой других упрочнённых γ -фазами суперсплавов.

Материал Nicrofer 5219 Nb можно сваривать всеми традиционными способами сварки: сварка неплавящимся, плавящимся электродом, разогретым электродом, плазменная, в активном газе, под флюсом и электродуговая сварка. Если применяется газоэлектрическая сварка, предпочтительна импульсная техника.

Основные особенности и преимущества сплава:

- хорошие технологические свойства в состоянии диффузионного отжига;
- хорошие механические кратковременные и длительные свойства и высокая прочность;
- хорошее сопротивление ползучести при 700°C;
- хорошая коррозионная стойкость до 1000°C;
- отличные механические свойства при низких температурах;
- отличная коррозионная стойкость при высоких и низких температурах, а также хорошая стойкость против коррозионного растрескивания и точечной коррозии;
- хорошая свариваемость при применении дуговой и контактной сварки без предрасположенности к растрескиванию к сварке.

Благодаря высокотемпературной прочности до 700°C, великолепной коррозионной стойкости и хорошей обрабатываемости Nicrofer 5219 Nb имеет широкую сферу применения. Изначально его применяли для рабочих колес турбины в реактивных двигателях самолетов, где решающее значение имеют предел ползучести и усталостная прочность.

По причине его свойств, хорошей обрабатываемости и рентабельности, материал находит широкое применение в самых различных сферах применения:

- находящиеся под большим напряжением вращающиеся и не вращающиеся компоненты в газовых турбинах и ракетных двигателях;
- высокопрочные винты, шпонки и крепежные детали, компоненты в ядерных реакторах и космических кораблях;
- жаропрочных инструментах для трубопрутковых прессов.

В качестве важных новых областей применения следует упомянуть о валах насосов и других деталях, находящихся под большим напряжением компонентах для бурильных установок в прибрежной области и в морской технике. Особенно этот сплав оказался пригоден для буровых установок кислого газа (H₂S, CO₂ и хлориды) при добыче нефти и газа.

РАЗДЕЛ 4. НЕМЕТАЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Согласно отчету Wohlers Report 2017, рынок материалов для АП вырос с 2016 года на 17 процентов. Это медленнее роста рынка полимерного АП в целом, среднегодовой рост которого (CAGR) составил 29 процентов с 2010 по 2017 годы. Это не должно удивлять: рынок материалов еще не устоялся, и намного проще выпустить новый 3D-принтер, чем разработать новый материал для печати.

Разнообразие материалов все еще представляют проблему в АП, хотя и не столь выраженную, как десять лет назад. «Если вернуться в 2008 год, то почти все компании использовали фирменную пластмассу в качестве материала – объясняет Кавола. – Для поставщика, когда потребитель мог покупать только у вас, доходы были высоки. Но если взять материалы, с которыми работали в то время, то их, может быть, были десятки, а не сотни, как сейчас».

Использование фирменных материалов – это хороший способ сохранять монополию, но он сдерживает разработку новых материалов. Если клиент не имеет выбора и должен покупать только у вас, то неважно, предлагает ли ваш конкурент другой материал с лучшими возможностями, поскольку барьер для перехода клиента к нему – покупка нового 3D-принтера – слишком высок.

Подобная сегментация рынка также не поощряет инновации у поставщиков материалов. Если вы – DuPont, то намного выгоднее разработать материалы для 3d печати на базе нейлона, которые могут быть использованы на различных принтерах, чем создавать заказную формулу для каждого бренда.

К счастью, рынок материалов для АП в последние годы стал значительно более открытым, как объясняет Стайлз: «Сегодня мы видим, что большинство производителей принтеров открыты к развитию и использованию сырья покупателей и сторонних поставщиков. Это может быть вызвано количеством конкурентов с невысокими ценами и тем фактом, что разработки и проверка новых материалов являются дорогостоящими, и могут иметь очень узкую нишу применения. Это особенно верно для сплавов металлов».

«Поэтому отрасль 3D-печати – включая такие компании, как Ultimaker и HP – перешла в последние годы к открытым платформам для материалов, – говорит Кавола. – Это распахнуло дверь крупным компаниям, производящим материалы по всему миру – DuPont, Dow,

Owens Corning, Mitsubishi, DSM и многие другие. Я думаю, что это играет большую роль для подталкивания 3D-печати в направлении производства, поскольку лучшие специалисты в мире полимерных материалов, начинают использовать материалы, применяемые в литье под давлением, и адаптируют их для 3D-печати».

Но при использовании АП в производстве остается проблема сертификации материала. «Проверка материалов для АП и доказательство того, что полученные изделия не хуже, если не лучше изделий получаемых традиционными методами, является основным препятствием в применении АП в производстве, – говорит Стайлз. – Для этого требуются средства и время. В производственной среде необходимо доказывать возможность достижения того же качества для разных поставщиков, а также распространять и увеличивать их количество».

«Высокие требования стабильного качества для сырья сложно удовлетворить при обширной базе поставки, не говоря уж о различиях в технологии производства и используемых источниках сырья у поставщиков. Все эти факторы необходимо учитывать», – добавляет он.

Возможности материалов для аддитивного производства определенно растут, поскольку в дело вступают крупные поставщики материалов, но какие материалы сегодня действительно пригодны для производственного применения?

Неметаллические материалы широко применяют в машиностроении, автомобилестроении, судостроении, авиации, строительстве и народном хозяйстве. Это обусловлено их высокими физико-механическими свойствами: удельной прочностью, эластичностью, химической и коррозионной стойкостью, теплостойкостью, изоляционными свойствами, которые сочетаются с высокой технологичностью при переработке.

Основу неметаллических материалов составляют синтетические полимерные материалы, пластические массы (пластмассы), композиционные материалы с полимерной матрицей, получаемые переработкой синтетических и природных полимеров с добавками наполнителей.

К неметаллическим материалам относят волокна (керамические, углеродные, борные), каучук, резину, целлюлозу, клеи, лакокрасочные материалы, древесину, графит, стекло, техническую керамику и различного рода композиционные материалы на неметаллической основе.

4.1. Базовые неметаллические материалы для 3D-печати

Самыми распространенными материалами для изготовления разнообразных изделий при помощи аддитивных технологий являются такие полимеры как: ABS, PLA, PC, PETG (PET, PETT), Nylon, TPE, TPU, TPC и др.

PLA-пластик (полилактид, ПЛА) – биоразлагаемый, биосовместимый, термопластичный, алифатический полиэфир, мономером которого является молочная кислота. Сырьем для производства служат ежегодно возобновляемые ресурсы, такие как кукуруза и сахарный тростник. Используется для производства изделий с коротким сроком службы (пищевая упаковка, одноразовая посуда, пакеты, различная тара), а также в медицине – для производства хирургических нитей и штифтов.

Существует два способа синтеза полилактида: поликонденсация молочной кислоты и полимеризация лактида (рис. 4.1). В промышленности используется их комбинация. Поликонденсацией молочной кислоты можно получать только низкомолекулярный полилактид, так как в процессе выделяется побочный продукт – вода, отвести которую из реакции сложно, и поэтому растущая полимерная цепь разрушается. Получившийся низкомолекулярный полилактид деполимеризуют до димера молочной кислоты, лактида. Полученный лактид полимеризуют при высокой температуре с добавлением катализатора октаноата олова, получая высокомолекулярный полилактид.

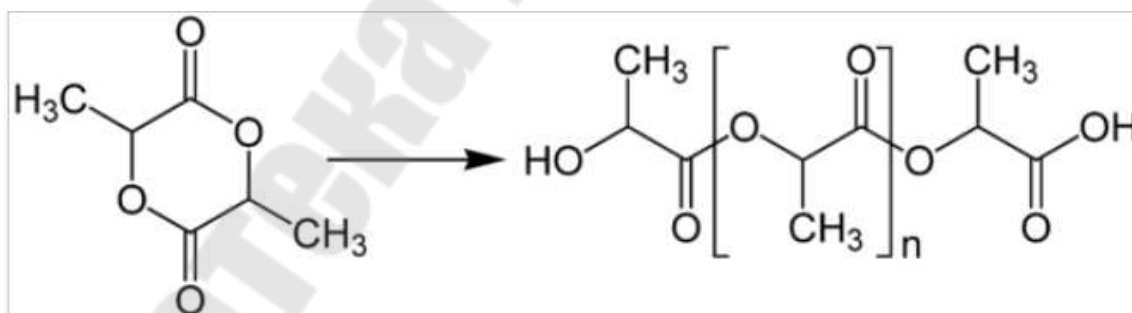


Рис. 4.1. Полимеризация лактида с раскрытием цикла

PLA пластик – безусловный король в условиях домашней печати. Его часто сравнивают с ABS – второй по популярности – но все равно PLA значительно обгоняет ABS. И на то есть причины.

Первая и самая важная – PLA пластиком легко печатать. Температура для печати PLA пластиком ниже чем ABS и он не так легко отрывается от основания, то есть использовать стол с подогревом не

обязательно (хотя это однозначно поможет). Второе преимущество PLA он не воняет во время печати. В принципе, считается, что он без запаха, но на самом деле испарения присутствуют. Ну и последнее – это дружелюбный к окружающей среде материал, изготавливаемый из возобновляемых ресурсов, например, кукурузы. Как и ABS, PLA является основой для многих экзотических материалов, например, проводящих электричество, светящихся в темноте или с содержанием дерева и металла.

И молочная кислота, и лактид проявляют оптическую активность, то есть существуют в виде двух L- и D-стереоизомеров, являющихся зеркальным отображением друг друга. Варьируя относительное содержание этих форм в полилактиде, можно задавать свойства получаемого полимера, а также получать различные классы полилактидных материалов. Полилактид из 100 % L-лактида (L-ПЛА) имеет высокую степень стереорегулярности, что придает ему кристалличность. Температура стеклования L-ПЛА: 54...58 °С, температура плавления 170...180°С, скачок теплоёмкости 100% аморфного ПЛА 0,54Дж/(г·К). Используя при полимеризации смесь D- и L-форм лактида, получают аморфный полилактид (L,D-ПЛА), температура стеклования которого составляет 50...53 °С, плавление отсутствует, так как нет кристаллической фазы.

Самая высокая температура плавления у стереокомплекса, состоящего из чистого L-ПЛА и чистого D-ПЛА. Две цепочки сплетаются, и образующиеся дополнительные взаимодействия между ними ведут к повышению температуры плавления (до 220 °С).

Основные механические свойства. Прочность на изгиб ПЛА составляет 55,3 МПа, прочность на разрыв – 57,8 МПа, относительное удлинение – 3,8%, модуль упругости – 2,3...3,3 ГПа, температура стеклования – 60...65 °С, плотность – 1,23...1,25 г/см³, минимальная толщина стенок печати – 1 мм, размер мельчайших деталей – 0,3 мм, точность печати ±0,1 %, влагопоглощение до 50%, усадка отсутствует.

Полилактид применяется для производства экологически чистой биоразлагаемой упаковки, одноразовой посуды, средств личной гигиены. Биоразлагаемые пакеты из полилактида используются в таких крупных торговых сетях как Wal-Mart Stores и Kmart. Ввиду своей биосовместимости, полилактид широко применяется в медицине, для производства хирургических нитей и штифтов, а также в системах доставки лекарств.

Полилактид отвечает концепции устойчивого развития, так как для его синтеза используются ежегодно возобновляемые природные ресурсы. Упаковочные изделия из полилактида – экологически чистая альтернатива традиционной бионеразлагаемой упаковке на основе химически стойких полимеров. Полилактид также применяется в 3D-принтерах в качестве исходного материала для печати.

Самый крупный производитель L-ПЛА – американская компания Nature Works (140 000 тонн/год). Также ПЛА производится компанией Toyota (Япония), Hitachi (Япония), DuPont (США), Galactic (Бельгия), Hisun Biomaterials (Китай), а основной производитель L,D-ПЛА – компания PURAC и Total Corbion (Нидерланды). В России же PLA пластик не синтезируется в промышленных масштабах, но на 2019 год появилось уже более 20 производств, перерабатывающих данный полимер, большая часть из которых относится к сфере аддитивных технологий. Однако, биоразлагаемая посуда и упаковка импортируется из разных стран несколькими компаниями.

Типовой технологический процесс производства PLA предполагает, что при полимеризации лактонов используются металлосодержащие катализаторы, которые являются опасными для здоровья и окружающей среды.

С 2015 года в России налажено производство медицинского высокоочищенного PLA на мощностях АО «ВНИИСВ». В феврале 2020 года ВТБ заявил о начале производства банковских карт из полилактида.

АБС-пластик занимает вторую строчку по популярности, после PLA. По своим свойствам ABS является своеобразным улучшением PLA, хотя печатать им гораздо сложнее. При этом, благодаря своим физическим свойствам, ABS пластики активно используются в производстве. Из этого материала изготавливают, например, кирпичики LEGO и шлемы для мотоциклов. Изделия из ABS пластика обладают высоким сроком службы, выдерживают высокие температуры, но при этом для 3D-печати надо поддерживать высокую температуру, пластик имеет свойство ужиматься при охлаждении, испарения при печати ABS пластиком вредны для организма. Печатать ABS пластиком надо с использованием подогретого стола, в хорошо проветриваемом помещении.

АБС-пластик (акрилонитрил бутадиен стирол, химическая формула $(C_8H_8)_x \cdot (C_4H_6)_y \cdot (C_3H_3N)_z$) – ударопрочная техническая термопластическая смола на основе сополимера акрилонитрила с бутадиеном и стиролом (название пластика образовано из начальных букв наимено-

ваний мономеров). Пропорции могут варьироваться в пределах: 15–35 % акрилонитрила, 5–30 % бутадиена и 40–60% стирола. Строение молекулы АБС-пластика приведено на рис. 4.2.

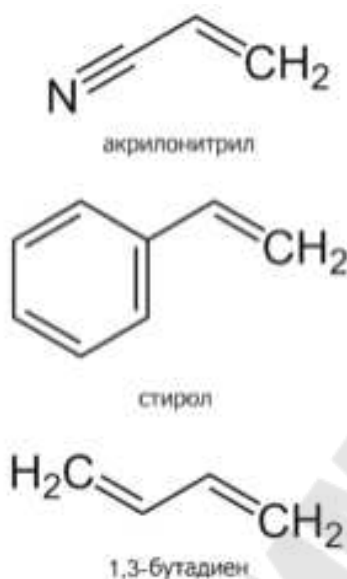


Рис. 4.2. Химические формулы мономеров, из которых производится АБС-пластик

Некоторые виды АБС могут разрушаться под воздействием солнечного света. Это стало причиной одного из самых обширных и дорогостоящих отзывов автомобилей в истории США. Он может быть повторно переработан.

АБС-пластик обладает следующими свойствами:

- Непрозрачный (хотя есть и прозрачная модификация – МABS) материал желтоватого оттенка. Окрашивается в различные цвета;
- Нетоксичность в нормальных условиях;
- Долговечность в отсутствии прямых солнечных лучей и ультрафиолета;
- Стойкость к щелочам и моющим средствам;
- Влагостойкость;
- Маслостойкость;
- Кислотостойкость;
- Теплостойкость 103 °С (до 113 °С у модифицированных марок);
- Широкий диапазон эксплуатационных температур (от –40 °С до +90 °С);

- Растворяется в сложных эфирах, кетонах, 1,2-дихлорэтано, ацетоне, этилацетате;

- Плотность 1,02-1,06 г/см³.

АБС-пластик широко используется для изготовления различных деталей как промышленного назначения так и изделий домашнего обихода:

- крупных деталей автомобилей (приборных щитков, элементов ручного управления, радиаторной решётки);

- корпусов крупной бытовой техники, радио- и телеаппаратуры, деталей электроосветительных и электронных приборов, пылесосов, кофеварок, пультов управления, телефонов, факсовых аппаратов, компьютеров, мониторов, принтеров, калькуляторов, другой бытовой и оргтехники;

- корпусов промышленных аккумуляторов;

- спортивного инвентаря, деталей оружия;

- лодок;

- мебели;

- изделий сантехники;

- выключателей, переключателей;

- канцелярских изделий;

- музыкальных инструментов;

- настольных принадлежностей;

- игрушек, детских конструкторов (рис. 4.3);

- чемоданов, контейнеров;

- деталей медицинского оборудования, медицинских принадлежностей (гамма-стерилизация);

- смарт-карт;

- как добавка, повышающая теплостойкость и/или улучшающая перерабатываемость композиций на основе ПВХ, ударопрочность полистирола, снижающая цену поликарбонатов.

Растворяется АБС пластик исключительно в ограниченном числе жидкостей: ацетон, бензол, анилин, эфир, анизол.

Превосходная пластичность и устойчивость к механическим повреждениям – то, что сразу же характеризует данный материал и существенно расширяет сферу его использования. Если говорить о механической прочности и термоустойчивости, то уже известный нам АБС пластик в несколько раз по своим показателям превосходит все известные сополимеры стирола. Что еще характеризует его? Конечно

же, это прекрасная износостойкость, размерная стабильность, кстати, именно благодаря последней удается внедрять АБС пластик в литьевое производство особой точности. Данный материал неплохо поддается сварке. Говоря о недостатках столь инновационного материала, хочется упомянуть не достаточно высокие электроизоляционные характеристики, опять же если сравнивать с другими материалами, как, например, полистирол. Кроме того, АБС пластик совершенно не переносит воздействия прямых солнечных лучей, то есть ультрафиолета. Под его воздействием он постепенно утрачивает те свойства, благодаря которым и получил свое распространение и известность.



Рис. 4.3. Применение АБС-пластика

Также АБС популярен в любительских экструзионных 3D принтерах (системах быстрого прототипирования) благодаря своей температуре стеклования – достаточно высокой, чтобы не возникало деформаций при небольшом нагреве в бытовых условиях, но достаточно низкой для безопасной экструзии с помощью стандартных инструментов.

Мировое производство АБС-пластика до восьмидесятых годов концентрировалось в основном в США. С середины 1980-х началось смещение мирового рынка АБС-пластика в страны Азии. На середину 2010-х годов основными мировыми регионами потребления являются страны Азии (около 55 % Китай, 7 % другие страны ЮВА), Западная Европа (8 %) и Северная Америка (9 %). В странах Юго-Восточной Азии АБС во многих областях вытесняет ударопрочный полистирол. На 2012 год возможности производства АБС оценивались в 9,5 млн тонн, 80% мощностей находились в Азии. Международная торговля пластиком превышала 9 млрд долларов.

В настоящее время в мире существует 48 производителей АБС-пластика. Наиболее крупные из них:

- Chi Mei Corporation, Formosa, Dow, Grand Pacific на Тайване;
- LG Chemicals, BASF, Lanxess, Samsung Cheil Industries в Республике Корея;
- Techno Polymer в Японии;
- Dow Chemicals, Polimeri Europe, Ineos в Европе;
- ПАО «Нижекамскнефтехим», ОАО «Пластик» в России.

Реальная опасность, которую может представлять ABS-пластик для человека, может возникнуть в нескольких случаях:

- нагрев (образуются пары ядовитого акрилонитрила) материала во время производства (литьё, экструзия). Необходимы закрытые специальные боксы с мощными вытяжками и дистанционное управление процессом. Но вред от использования ABS-пластика при изготовлении прототипов по технологии 3D-печати, часто преувеличивается. При печати происходит единовременный расплав очень небольшого количества пластика. В свою очередь, ПДК акрилонитрила всего $0,5 \text{ мг/м}^3$, добиться такой концентрации при помощи одного работающего принтера в негерметичном помещении сложно;
- использование для пищи, в лучшем случае, только холодные продукты (не нагревать). Недопустим алкоголь – так как вещества вступают во взаимодействие по аналогии с нагреванием, и выделяется стирол;
- использование при взаимодействии с биоматериалом (в медицине).

Широкую популярность приобрел ABS-пластик для 3D-ручки (рис. 4.4). Это легкое и компактное устройство пользуется в последнее время широкой популярностью. Предназначена 3D-ручка для рисования пластиком. Другими словами, такое устройство можно охарактеризовать как "ручной 3D-принтер". Ну а если приобрести к ручке набор ABS-пластика, состоящий из 12 и больше цветов, то и вовсе можно научиться создавать объемные пластиковые фигурки и даже игрушки. Такое устройство – настоящая находка для творческих людей. Принцип работы 3D-ручки достаточно прост. "Чернила" в ней заменяет нить пластика, толщина которой составляет 1,75 мм. В продаже имеются целые наборы пластика ABS, что дает возможность рисовать "в воздухе" разными цветами. Такие ручки относятся к горячему типу. Пластиковая нить нагревается внутри устройства и с помощью специального механизма подается наружу через носик

(сопло). При контакте с воздухом пластик застывает и становится твердым.



Рис. 4.4. 3D-ручка

К преимуществам материала можно отнести следующее: способность выдерживать температуру нагрева до 90°C; эстетичный внешний вид, широкая цветовая гамма; устойчивость формы и габаритов изделия в процессе эксплуатации; широкая сфера применения.

Недостатки АБС-пластика: растворяется во многих органических растворителях, таких как бензол, эфир, ацетон; неустойчивость к атмосферным осадкам и воздействию ультрафиолета; неприятный запах при нагревании.

Polyethylene terephthalate (PET) - самый распространенный вид пластика в мире. Вам он может быть знаком как полимер, используемый для бутылок из-под воды, контейнеров для еды, пакетов и пр.

Исследования по полиэтилентерефталату были начаты в 1935 г. в Великобритании Уинфилдом и Диксоном, в фирме Calico Printers Association Ltd. Заявки на патенты по синтезу волокнообразующего полиэтилентерефталата были поданы и зарегистрированы 29 июля 1941 года и 23 августа 1943 года. В СССР был впервые получен в Лабораториях Института Высокмолекулярных Соединений Академии наук СССР (отсюда – лавсан) в 1949 году. ПЭТ-бутылка была запатентована в 1973 году. А в 1977 году началась промышленная переработка использованной ПЭТ-тары. Распространению бутылок из ПЭТ способствовала их сравнительная дешевизна и практичность. Переработке ПЭТ-бутылок уделяют особое внимание, во многих регионах их собирают отдельно от других бытовых отходов.

Физические свойства ПЭТ:

- плотность – 1,38–1,4 г/см³;
- температура размягчения (t разм.) – 245 °С;
- температура плавления (t пл.) – 260 °С;
- температура стеклования (t ст.) – 70 °С;
- температура разложения – 350 °С.

Нерастворим в воде и органических растворителях. Неустойчив к кетонам, сильным кислотам и щелочам.

В России полиэтилентерефталат используют главным образом для изготовления пластиковых ёмкостей различного вида и назначения (в первую очередь, пластиковых бутылок). В меньшей степени применяется для переработки в волокна, плёнки, а также литьём в различные изделия. В мире ситуация обратная: большая часть ПЭТФ идет на производство нитей и волокон. Многообразно применение полиэтилентерефталата в машиностроении, химической промышленности, пищевом оборудовании, транспортных и конвейерных технологиях, медицинской промышленности, приборостроении и бытовой технике. Для обеспечения лучших механических, физических, электрических свойств ПЭТФ наполняется различными добавками (стекловолокно, дисульфид молибдена, фторопласт).

Полиэтилентерефталат относится к группе алифатически-ароматических полиэфиров, которые используются для производства волокон, пищевых плёнок и пластиков, представляющих одно из важнейших направлений в полимерной индустрии и смежных отраслях.

Область применения полиэфиров:

- самое массовое из всех видов химических волокон для бытовых целей (одежда) и техники;
- ёмкости для жидких продуктов питания, особенно ёмкости (бутылки) для различных напитков;
- основной материал для армирования автомобильных шин, транспортерных лент, шлангов высокого давления и других резинотехнических изделий;
- в недавнем прошлом чрезвычайно важный материал для носителей информации – основа некоторых современных фото-, кино- и рентгеновских плёнок (в качестве подложки фото-киноматериалов большей частью используется триацетат целлюлозы); основа носителей информации в компьютерной технике (гибкие диски – дискеты), основа магнитных лент для аудио-, видео- и другой записывающей техники;

- материал для ответственных видов изделий в различных отраслях машиностроения, электро- и радиотехнике, например, применяется в качестве изолятора в электрических конденсаторах;
- листовой материал, прозрачный для солнечных лучей (в том числе и УФ) и устойчивый к воздействиям окружающей среды, используемый в сельском хозяйстве и строительстве;
- металлизированная плёнка широко используется в качестве декоративного, термоизоляционного, светоотражающего, архитектурно-строительного материала;
- применяется в качестве материала для вкладышей подшипников и втулок скольжения;
- электроизоляционные материалы, в частности в композициях обмоточных изоляционных лент для электрических машин;
- в пищевой индустрии, скребки, направляющие.

По итогам 2015 года производство полиэтилентерефталата в первичных формах составило 388,8 тыс. тонн, что на 4,8 % больше, чем по итогам 2014 года (370,9 тыс. тонн).

"Чистый" PET редко используется для 3D-печати, но его разновидность – PETG – достаточно распространенный материал. "G" означает "glycol-modified", что делает материал чище, менее хрупким и, что самое важное, его проще использовать для 3D-печати чем стандартный PET. PETG часто позиционируют как нечто среднее между ABS и PLA, два самых распространенных материала для 3D-печати. PETG более пластичный и чем PLA и им легче печатать чем ABS пластиком. На рис. 4.5 приведен внешний вид изделия, полученный из PETG.

PETG не кристаллизуется при нагреве, что обеспечивает изделиям из него прочность даже в сложных конструкциях. Хорошая отражающая способность, высокая прозрачность и блеск – свойства, которые обуславливают широкое применение этого пластика в упаковочной промышленности и рекламе. Методом вакуумного формования из ПЭТГ производят косметическую упаковку, листовой пластик используют для создания вывесок, витрин, офисных перегородок, медицинского оборудования.

ПЭТГ поддается окрашиванию, металлизации, на него может быть нанесена печать. Из ПЭТГ изготавливают филамент для печати на 3D-принтерах.



Рис. 4.5. Изделие, полученное при помощи 3D-печати из полиэтилена PETG

Polyethylene coTrimethylene Terephthalate (PETT) – вторая разновидность PET. Этот материал более жесткий чем PETG, обрел популярность из-за того, что прозрачный.

Достоинства ПЭТФ. Материал обладает высокой механической прочностью, низким коэффициентом трения и гигроскопичности, а также устойчив к многократным деформациям при растяжении или изгибе. Полиэтилентерефталат сохраняет свои высокие ударостойкие характеристики в рабочем диапазоне температур от -40°C до $+60^{\circ}\text{C}$. Материал имеет высокую химическую устойчивость к воздействию кислот, щелочей, солей, спиртов, парафинов, минеральных масел, бензина, жиров и эфиров. ПЭТ обладает значительной пластичностью в холодном и нагретом состоянии. Электрические свойства полиэтилентерефталата при температурах до 180°C изменяются незначительно (даже при присутствии влаги). Листы из ПЭТ по светопропусканию (90 %) аналогичны прозрачному оргстеклу (акрилу) и поликарбонату, но при этом в сравнении с ними обладает в 10 раз большей ударопрочностью.

Недостатки. Существенными недостатками тары из ПЭТФ являются её относительно низкие барьерные свойства. Она пропускает в бутылку ультрафиолетовые лучи и кислород, а наружу – углекислоту, что ухудшает качество и сокращает срок хранения продукта. Это связано с тем, что высокомолекулярная структура полиэтилентерефталата не является препятствием для газов, имеющих небольшие размеры молекул относительно цепочек полимера.

В СССР полиэтилентерефталат и получаемое из него волокно называли лавсаном, в честь места разработки – Лаборатории высоко-

молекулярных соединений Академии наук. Аналогичные волоконные материалы, изготавливаемые в других странах, получили другие названия: терилен (Великобритания), дакрон (США), тергал (Франция), тревира (ФРГ), теторон (Япония), полиэстер, мелинекс, милар (майлар), Тесарет («Текапэт») и Тесадур («Текадур») (Германия) и т. д.

Пластики на основе полиэтилентерефталата называются ПЭТФ (в российской традиции) либо РЕТ (в англоязычных странах). В настоящее время в русском языке употребляются оба сокращения, однако когда речь идёт о полимере, чаще используется название ПЭТФ, а когда об изделиях из него – ПЭТ.

Вплоть до середины 1960-х годов ПЭТФ промышленно получали переэтерификацией диметилтерефталата этиленгликолем с получением дигликольтерефталата, и последующей поликонденсацией последнего. Несмотря на недостаток этой технологии, заключавшийся в её многостадийности, диметилтерефталат был единственным мономером для получения ПЭТФ, поскольку существовавшие в то время промышленные процессы не позволяли обеспечить необходимую степень чистоты терефталевой кислоты. Диметилтерефталат же, имея более низкую температуру кипения, легко подвергался очистке методом дистилляции и кристаллизации[9].

В 1965 году Amoco Corporation смогла усовершенствовать технологию, в результате чего широкое распространение получил одностадийный синтез ПЭТФ из этиленгликоля и терефталевой кислоты (РТА) по непрерывной схеме.

Химическая формула PETG $(C_{10}H_8O_4)_n$. Строение ПЭТФ приведено на рис. 4.6.

С точки зрения углеродного следа, ПЭТ-бутылка является самым экологичным вариантом упаковки для напитков из исследуемых материалов. Наиболее экологичным методом производства является производство ПЭТ-бутылки с содержанием вторичного ПЭТФ. По заявлению компании Coca-Cola, она не собирается отказываться от одноразовых пластиковых бутылок, так как использование только алюминиевой и стеклянной тары приведет к увеличению углеродного следа. Представители компании также сообщили, что к 2030 году Coca-Cola планирует перерабатывать весь пластик, используемый для упаковки. Для реализации компания собирается использовать при производстве упаковки не менее 50 % переработанного материала.

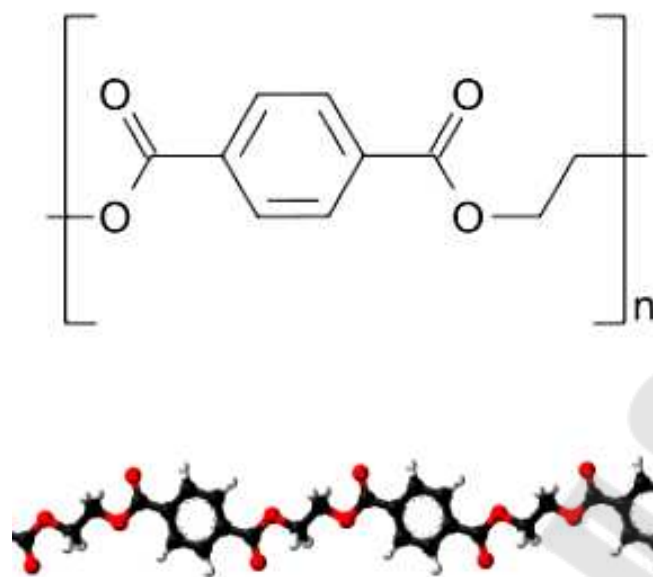


Рис. 4.6. Строение PETG

Каждую секунду в мире производят 20 тыс. ПЭТ бутылок, а покупают каждую минуту около 1 млн. По прогнозам, к 2021 году это число вырастет примерно на 20 %.

Существующие способы переработки отходов полиэтилентерфталата можно разделить на две основные группы: механические и физико-химические.

Основным механическим способом переработки отходов ПЭТФ является измельчение, которому подвергаются некондиционная лента, литьевые отходы, частично вытянутые или невытянутые волокна. Такая переработка позволяет получить порошкообразные материалы и крошку для последующего литья под давлением. Характерно, что при измельчении физико-химические свойства полимера практически не изменяются.

При переработке механическим способом ПЭТ тары получают т.н. «флексы», качество которых определяется степенью загрязнения материала органическими частицами и содержанием в нём других полимеров (полипропилена, поливинилхлорида), бумаги от этикеток.

Физико-химические методы переработки отходов ПЭТФ могут быть классифицированы следующим образом:

- деструкция отходов с целью получения мономеров или олигомеров, пригодных для получения волокна и плёнки;
- повторное плавление отходов для получения гранулята, агломерата и изделий экструзией или литьём под давлением;

- переосаждение из растворов с получением порошков для нанесения покрытий;
- получение композиционных материалов;
- химическая модификация для производства материалов с новыми свойствами.

Утилизация ПЭТФ производится управляемым сжиганием при температуре не менее 850 °С.

Вторичная переработка и утилизация ПЭТФ началась практически сразу после его широкого распространения на рынке. В 1976 году, первыми, компания St. Jude Polymers начала перерабатывать использованные бутылки в волосяные щетки и пластиковую ленту. А уже в 1977 компания приступила к производству гранулированного ПЭТФ.

Следующим важным событием в сфере переработки отходов из ПЭТФ стало начало их переработки в волокно, пригодное для производства ковровых покрытий и волокнистого наполнителя компанией Wellman.

С 1994 года был предложен процесс переработки, который подразумевает производство вторичного ПЭТФ, близкого по свойствам к первичному материалу. Процесс состоит из измельчения ПЭТФ отходов, очистки и переработки полученного дробленного материала в гранулят. В 1998 году одно из предприятий во Франции уже производило до 30 тыс. тонн подобного гранулята в год.

ПЭТФ полностью поддается переработке, но в 2016 году меньше половины всех проданных бутылок были собраны для переработки, и только 7% из них дошли до конца цепочки, став новыми бутылками. Часть пластиковых отходов (около 12 %) сжигается, однако, как отмечают эксперты, подобная утилизация может иметь негативные последствия для окружающей среды и здоровья. В ходе сгорания могут выделяться разные токсичные соединения, в том числе диоксины.

Лидерами по сбору ПЭТ бутылок остаются развитые западные страны, в которых успешно функционируют системы вторичной переработки пластиковой тары. Так, в Европе в переработку попадает около 60 % ПЭТ бутылок, а в Германии и Нидерландах перерабатывается более 90 % всех собранных пластиковых бутылок. К тому же, в Евросоюзе законодательством запрещен контакт ПЭТФ с пищевым продуктом. Это связано с тем, что в общий поток отходов на переработку может попасть упаковка от продуктов бытовой химии или иных веществ, которые могут оказаться токсичными. Таким образом, производители упаковки либо используют ПЭТФ для производства не-

продовольственной тары, либо прибегать к технологии bottle-in-bottle. Данная технология предполагает, что содержимое упаковки будет контактировать со слоем материала, изготовленного из первичного ПЭТФ. Данный метод позволяет обеспечивать производство из вторичного материала только на 80 %.

Если описывать российский опыт, то в России в год отсортировываются около 650 тыс. тонн ПЭТ бутылок. Сектор безалкогольных напитков составляет около 55 % этой доли, остальная часть приходится на пиво – 18 %, молоко – 13 % и масляную продукцию – 8 %. Но все же, только 170 тыс. тонн ПЭТ отходов попадает на переработку. Это не более 26 % от общего числа собранных бутылок, хотя мощности заводов по вторичной переработке недогружены.

Многие российские компании уже придерживаются ответственного подхода при ведении бизнеса и используют вторичное сырье при производстве тары для собственной продукции. Так, например, Bavaria уже использует 10 % восстановленного сырья при производстве ПЭТ тары, а Unilever использует ПЭТ тару, состоящую на 100 % из вторичного сырья.

Компания из нефтехимической отрасли «СИБУР» заявила о намерении наладить переработку ПЭТ-упаковки на предприятии «Полиэф», расположенного в Башкирии. Из упаковки планируется производить гранулы с использованием 25 % вторичного ПЭТ и вовлекать его в производство первичного ПЭТФ.

Кроме бутылок, одним из назначений для вторичного ПЭТФ является производство волокон, используемых в нетканых материалах, ковровых покрытиях, штапельных материалах для одежды и спальных мешков и другие. Вторичный ПЭТФ также идет на изготовление лент, канатов, листов, полимерно-песчаной черепицы, стеновых блоков, тротуарной плитки и т.д.

В 2016 году японские учёные открыли бактерию *Ideonella sakaiensis* (линия 201-F6), которая способна разлагать ПЭТФ до терефталевой кислоты и этиленгликоля примерно за шесть недель. Это открытие показало, что существуют возможности биоремедиации ПЭТФ. В 2018 году было показано, что с помощью генетической инженерии можно повысить эффективность фермента ПЭТФазы, ответственного за разложение ПЭТФ у *Ideonella sakaiensis*. Этого удалось достичь путём изменения двух аминокислотных остатков в активном центре фермента. Оказалось также, что модифицированный фермент ПЭТФаза способен к разложению другого пластика – полиэтиленфу-

рандикарбоксилата, то есть модификация фермента привела к появлению нового субстрата для его действия

Три аспекта, которые следует учитывать в процессе 3D-печати PETG:

- PETG абсорбирует влагу из воздуха. Так как это негативно сказывается на последующем процессе 3D-печати, убедитесь, что вы храните пластик в прохладном, сухом месте;
- PETG усаживается во время печати, так что будьте особенно внимательны при печати первых слоев;
- хоть PETG и не хрупкий, он царапается сильнее ABS.

Нейлон (nylon) – популярное семейство синтетических полимеров, которое используется в производстве. Это своеобразный тяжеловес в мире 3D печати. По сравнению с большинством других материалов, нейлон обладает самыми сбалансированными характеристиками жесткости, гибкости и сроком службы. Еще одна уникальная характеристика этого материала - вы можете покрасить до или после печати. Один из основных недостатков - так же как и PETG, нейлон впитывает влагу, так что надо хранить его в прохладном, сухом месте.

На рис. 4.7 представлен внешний вид изделий из нейлона с различным цветом.

Нейлон – семейство синтетических полиамидов, используемых преимущественно в производстве волокон. Наиболее распространены два вида нейлона:

- полигексаметиленадипинамид (анид (СССР/Россия), нейлон 66 (США)), часто называемый собственно нейлоном;
- поли-ε-капроамид (капрон (СССР/Россия), нейлон 6 (США)).

Известны также другие виды, например:

- поли-ω-энантоамид (энант (СССР/Россия), нейлон 7 (США));
- поли-ω-ундеканамид (ундекан (СССР/Россия), нейлон 11 (США), рильсан (Франция, Италия)).

Также существует большое количество разновидностей нейлона, но чаще всего во время 3D печати используются марки 618 и 645.



Рис. 4.7. Внешний вид изделий, полученный при помощи 3D-печати из нейлона

Формула волокна из анида $[-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHOC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_n$.

Анид синтезируется поликонденсацией адипиновой кислоты и гексаметилендиамина. Для обеспечения стехиометрического отношения реагентов 1:1, необходимого для получения полимера с максимальной молекулярной массой, используется соль адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (АГ-соль) (рис. 4.8):

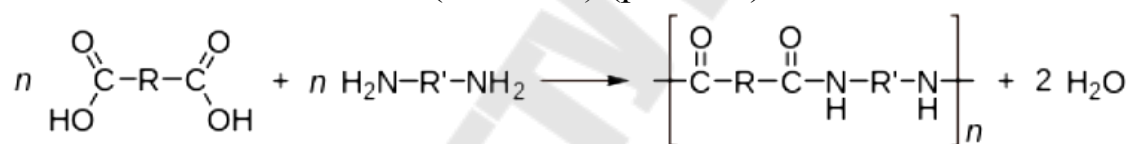


Рис. 4.8. Получение анида

Формула волокна из капрона (найлона-6): $[-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-]_n$ [1]. Синтез капрона из капролактама проводится гидролитической полимеризацией капролактама по механизму «раскрытие цикла – присоединение» (рис. 4.9):

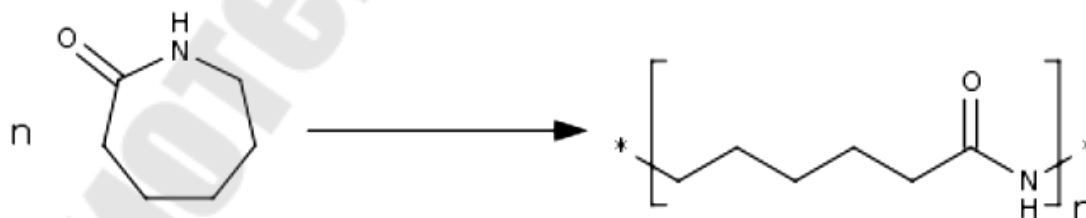


Рис. 4.9. Синтез капрона

Пластмассовые изделия могут изготавливаться из жёсткого нейлона – эколлона, путём впрыскивания в форму жидкого нейлона под большим давлением, чем достигается большая плотность материала.

В кристаллических участках макромолекулы нейлонов имеют конформацию плоского зигзага с образованием с соседними молекулами водородных связей между атомами кислорода карбонила и атомами водорода соседних амидных групп (рис. 4.10). Вследствие этого нейлоны обладают более высокими, по сравнению с полиэфирами и полиалкенами физико-механическими свойствами, более высокой степенью кристалличности (40...60 %) и температурами стеклования и плавления.

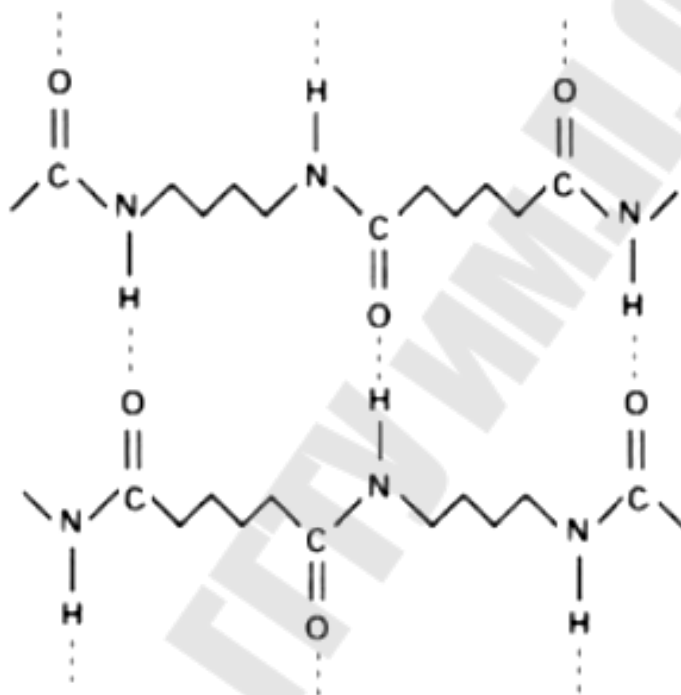


Рис. 4.10. Водородные связи в кристаллическом нейлоне-66

При повышении степени кристалличности нейлонов их прочностные характеристики улучшаются, такое повышение кристалличности происходит и при холодной вытяжке волокна на 400...600 %, происходящая при этом ориентация макромолекул в направлении вытяжки ведёт к повышению кристалличности и упрочнению волокна в 4...6 раз.

В промышленности нейлон применяется для изготовления втулок, вкладышей, плёнок и тонких покрытий. Нейлон, нанесённый на трущиеся поверхности в виде облицовки или тонкослойного покрытия на тонкие металлические втулки, вкладыши и корпуса подшипников, повышает их эксплуатационные качества. В подшипниковых узлах трения удельные давления, диапазон рабочих температур примерно такие же, как у баббита. Нейлон имеет низкий коэффициент

трения и низкую температуру на трущихся поверхностях. Коэффициент трения у нейлона при работе по стали без смазки или при недостаточной смазке равен 0,17...0,20, с масляной смазкой – 0,014...0,020, с водой в качестве смазки – 0,02...0,05. Хорошие антифрикционные свойства позволяют применять нейлон в парах трения без смазки или при недостаточной смазке. Лучшим смазывающим материалом для композитов на основе нейлона являются минеральные масла, эмульсии и вода. При температурах до +150 °С на нейлон не влияют минеральные масла, консистентные смазки. Он не растворяется в большинстве органических растворителей, не поддаётся воздействию слабых растворов кислот, щелочей и солёной воды.

Нейлоны при нагревании на воздухе подвергаются термоокислительной деструкции, ведущей к снижению прочностных характеристик: при выдерживании на воздухе при температурах +100...+120 °С предел прочности на растяжение снижается в 5...10 раз. Деструкция ускоряется под воздействием ультрафиолетового излучения.

Используется также для изготовления струн некоторых музыкальных инструментов как альтернатива традиционным струнам животного происхождения: гитара, калмыцкая домбра, монгольский морин хуур и некоторые другие.

Синтез 66-монополимера (нейлон) впервые был проведён 28 февраля 1935 года У. Карозерсом, главным химиком исследовательской лаборатории американской компании DuPont. Существует версия, что слово «нейлон» произошло от названий городов Нью-Йорк и Лондон (NYLON = New York + London). Также встречается мнение, что это слово – аббревиатура от New York Lab of Organic Nitrocompounds, однако достоверных сведений об этом нет. В словаре Вебстера сообщается, что это искусственно придуманное слово. В этимологическом словаре Дугласа Харпера указано, что название создано компанией DuPont из случайно выбранного родового слога *nyl-* и окончания *-on*, часто употребляемого в названиях волокон (например, капрон), исходно взятого из английского слова «cotton» («хлопок»).

Нейлон (Nylon) – это невероятно прочный, долговечный и универсальный материал для 3D-печати. Гибкий когда тонкий, но с очень высокой межслойной адгезией, Нейлон (Nylon) хорошо применим при изготовлении таких моделей, как подвижные шарниры или другие функциональные части и механизмы. Низкий коэффициент трения и

высокая температура плавления Нейлона (Nylon) – отличный выбор при печати таких вещей, как шестерёнки.

Вот что нужно знать, чтобы начать печать нейлоном (Nylon):

1. Температура плавления нейлона – 240 °С и выше, убедитесь в том, что экструдер вашего принтера можно нагреть хотя бы до 260 °С.

2. Нейлон (Nylon) должен быть высушен. Нейлон (Nylon) очень гигроскопичен. Это означает, что он легко поглощает воду из воздуха. Нейлон (Nylon) может поглотить более чем на 10 % от своего веса воды, менее чем за 24 часа. Для достижения успешной печати нейлоновыми нитями требуется сухая нить. При печати нейлоном (Nylon), который не сухой, вода взрывает нить, вызывая пузырьки воздуха во время печати, что препятствует хорошей адгезии слоя и значительно ослабляет модель. Оно становится хрупкой. Сухой Нейлон (Nylon) печатается с маслянисто-гладкой или глянцевой поверхностью. Для того чтобы просушить нейлон (Nylon), его надо поместить в термошкаф с температурой 80...95°С на 6...8 часов. После сушки храните в герметичном контейнере, предпочтительно с осушителем (силикагелем).

3. Нейлон (Nylon) может покоробиться. Нейлон (Nylon) деформируется примерно также, как и ABS.

При печати Нейлоном (Nylon) обязательно требуется принтер с подогреваемым столом. А клей-карандаш на основе ПВА нанесенный на подогреваемый стол – это лучший способ адгезии. Клей или скотч-лента достаточно недорогой расходный материал и его достаточно просто найти. Разогретый до 75°С подогреваемый стол, совместно с тонким слоем клея отлично работает при печати Нейлоном (Nylon). Использование вентилятора охлаждения слоев недопустимо. Для лучшего результата 3D печати избегайте сквозняков или прохладных мест.

Рекомендуемые параметры печати:

- Температура экструзии – 240...260°С;
- Температура подогреваемого стола – 70...80°С (используем клей ПВА);
- Скорость печати: 30...60мм/с;
- Высота слоя: 0,2...0,4 мм.

Для печати обычно используется нейлон производства Taulman3D, американской компании, которая посвятила себя разработке инновационных материалов для 3D-печати. На сегодняшний день доступно 3 вида нейлона под марком Taulman3D:

Taulman3D 618 Nylon специально разработан для 3D-печати, его отличительными особенностями является: хорошее соединение с поверхностью, высокая водонепроницаемость, хорошее сопротивление разрыва и возможность впитывать краску. Модели, напечатанные этим материалом имеют натурально белый цвет с прозрачной поверхностью. Пластик также легко можно окрасить, как до печати, так и после.

Taulman3D 645 Nylon обладает неповторимыми характеристиками. Ожидаемый предел прочности равен 16,533 фунта на квадратный дюйм (114 мПа), устойчивость на разрыв – 120%. *Taulman3D 645 Nylon* обладает всеми теми же качествами, что и *Taulman3D 618 Nylon*, но с улучшенными характеристиками. Рекомендованная температура печати от ~230°C до 265°C.

Taulman3D 645 Nylon – последняя разработка компания с улучшенными свойствами адгезии между слоями и повышенной прочностью.

Помимо чистых марок нейлона при объемной печати встречаются и наполненные композитные материалы на основе нейлона:

PA-CF (угленаполненный нейлон). Экологически чистый, на основе нейлона + 20% углеродного волокна. Легкая печать без запаха, матовый эффект. Высокая твердость, высокая жесткость, хорошая прочность, износостойкий материал, подходит для печати промышленных деталей. Температура деформации 120 °C, поэтому подходит для высокотемпературного использования. По сравнению с нейлоном имеет более низкую усадку и искажения. Уровень огнестойкости: UL94-V2.

PA-GF (стеклонаполненный нейлон). Нейлон, армированный стекловолокном. По сравнению с чистыми нейлоновыми нитями, механическая прочность, жесткость, термостойкость и усталостная прочность значительно улучшились, а усадка при литье была снижена. Более того, снижена гигроскопичность.

Термопласты TPE, TPU, TPC

Термоэластопласт (ТЭП, англ. TPE) или термопластичный каучук – полимерная смесь или соединение, которое при температуре плавления проявляет термопластичный характер, который позволяет его формовать в готовое изделие и которое в пределах его расчетного температурного диапазона обладает характеристиками эластомеров

без сшивания в процессе изготовления. Этот процесс является обратимым, и изделия из ТРЕ можно перерабатывать и переделывать.

Как следует из названия, термопластичные эластомеры (ТРЕ) – это, в основном, пластмассы, обладающие свойствами резины, что делает их чрезвычайно гибкими и долговечными. Таким образом, ТРЕ обычно используется для производства автомобильных деталей, бытовых приборов и предметов медицинского назначения.

В действительности, ТРЕ – это широкий класс сополимеров (и полимерных смесей), но, тем не менее, он используется для маркировки многих коммерчески доступных типов нитей для 3D-принтеров. Мягкие и растяжимые, эти нити могут выдерживать физические нагрузки, которое не могут выдержать ни ABS, ни PLA. С другой стороны, печать не всегда проста, так как ТРЕ может быть трудно экструдировать.

Первый термопластичный эластомер стал доступен в 1959 году, и с тех пор появилось множество новых вариантов таких материалов. Существует шесть основных групп ТРЕ, которые доступны коммерчески: стирольные блок-сополимеры (ТРЕ-S), полиолефиновые смеси (ТРЕ-O), эластомерные сплавы, термопластичные полиуретаны (ТРЕ-U), термопластичные сополиэфир (ТРЕ-E) и термопластичные полиамиды (ТРЕ-A).

На рис. 4.11 показаны изделия из термоэластопласта.



Рис. 4.11. Пример изделий из термоэластопласта ТРЕ

Несмотря на то, что ТЭП является термопластичным, он обладает эластичностью, аналогичной эластичности сшитого каучука. Ключевым индикатором является их мягкость или твердость, измеренная по шкале дюрометра Шора. Подобно сшитому каучуку, ТЭП доступны в виде очень мягких гелевых материалов от 20 Shore 00 до 90 Shore A, после чего они входят в шкалу Shore D и могут быть произ-

ведены с целью получения значения твердости до 85 Shore D, которая обозначает очень твердый материал.

Конструкторы все чаще используют ТЭП из-за значительной экономии затрат, потому что их можно обрабатывать на оборудовании для переработки пластмасс. Обычный каучук, как натуральный, так и синтетический, представляет собой терморезактивный материал, который должен подвергаться химической реакции сшивания во время формования или экструзии, обычно называемой вулканизацией. Благодаря этому процессу ТЭП обычно не обрабатывается в стандартном оборудовании для термопластов. Время, необходимое для завершения реакции вулканизации, зависит от многих факторов, однако в основном, это где-то между 1 минутой и несколькими часами. С другой стороны, термопластичные формовочные и экструзионные процессы, используемые для ТЭП, избегают стадии поперечной сшивки и могут достигать очень быстрых циклов, которые могут составлять всего 20 секунд. Для защиты окружающей среды затраты на издержки требуют, чтобы все больше и больше материалов подлежало переработке. Отходы от обработки ТЭП, отбракованные детали или продукты конечного использования можно легко перерабатывать, тогда, как большинство терморезактивных эластомеров заканчивают свою жизнь на полигоне.

Дополнительные преимущества по сравнению с терморезактивной резиной, обеспечиваемые ТЭП, включают отличную цветоустойчивость и меньшую плотность. Вот почему ТЭП являются одними из самых быстрорастущих сегментов пластмасс:

- ТЭП – уникальный класс технических материалов, сочетающий внешний вид, упругость и эластичность обычной терморезактивной резины и эффективность обработки пластмасс;
- перерабатываемость расплавленного ТЭП делает его очень подходящим для литья под давлением и экструзии с большими объемами. Его можно также утилизировать и перерабатывать;
- как эластомеры, ТЭП обладает высокой эластичностью.

Основные свойства ТЭП:

- ✓ отличная износостойкость при изгибе;
- ✓ хорошие электрические свойства;
- ✓ хорошая стойкость к разрыву и истиранию;
- ✓ устойчивость к температурам от -30 до $+140^{\circ}\text{C}$;
- ✓ высокая стойкость к ударам;
- ✓ низкий удельный вес;

- ✓ отличная стойкость к химикатам и атмосферному воздействию;
- ✓ совместная инъекция и совместная экструзия с полиолефинами и некоторыми инженерными пластмассами;
- ✓ возможность окраски в любой цвет.

Существует шесть основных групп ТЭП (TPE), доступных в продаже, и они перечислены в приблизительно возрастающем ценовом порядке:

Стирольные блок-сополимеры (SBS, TPE-S) основаны на двухфазных блок-сополимерах с твердыми и мягкими сегментами. Блоки стирольных концов обеспечивают термопластичные свойства, а бутадиеновые средние блоки обеспечивают эластомерные свойства. SBS, вероятно, имеет самый большой объем производства, и обычно используется в обуви, адгезивах, модификации битума, уплотнениях и рукоятках с более низкой спецификацией, где устойчивость к химическим веществам и старение имеют низкий приоритет. SBS при гидрировании превращается в SEBS, так как устранение связей C=C в бутадиеновом компоненте приводит к получению промежуточного блока этилена и бутилена, поэтому используется аббревиатура SEBS. SEBS характеризуется значительно улучшенной термостойкостью, механическими свойствами и химической стойкостью.

Термопластичные полиолефины (TPE-O или TPO). Эти материалы представляют собой смеси полипропилена (PP) и несшитого EPDM-каучука, в некоторых случаях присутствует низкая степень поперечной сшивки для повышения свойств терморезистентности и сжатия. Они используются в применениях, где требуется повышенная ударная вязкость по сравнению со стандартными сополимерами полипропилена, например, в автомобильных бамперах и приборных панелях. Свойства ограничены верхним пределом шкалы твердости, обычно 80 Shore A, и ограниченными эластомерными свойствами.

Термопластические вулканизаты (TPE-V или TPV). Эти материалы являются следующим шагом по показателям от TPE-O. Это также соединения из полипропилена и EPDM, однако, они динамически вулканизированы на стадии смешения. Данный материал стал хорошим заменителем EPDM в автомобильных уплотнениях, уплотнениях труб и других применениях, где требуется термостойкость до 120 C. Значения твердости по Шору обычно составляют от 45 A до 45 D. В настоящее время внедряется ряд новых TPE-V, называемых «Super TPVs», которые основаны на инженерных пластмассах, смешанных с

высокоэффективными эластомерами, которые могут обеспечить значительно улучшенную тепловую и химическую стойкость.

Термопластичные полиуретаны (TPE-U или TPU). Эти материалы могут быть основаны на полиэфирных или полиэфир-уретановых типах и используются в тех случаях, когда изделие требует отличной прочности на разрыв, стойкости к истиранию и износостойкости. Примеры включают подошвы для обуви, промышленные ремни, лыжные ботинки, а также проволоку и кабель. Твердость ограничивается верхним краем шкалы Shore A, обычно 80 Shore A.

Термопластичные сополиэфиры (TPE-E или COPE или TEEE) используются там, где требуется повышенная химическая стойкость и термостойкость до 140 С. Они также обладают хорошей устойчивостью к усталости и прочности на разрыв и поэтому используются в автомобильных применениях, а также для производства промышленных шлангов. Верхний предел твердости по Шору между 85A и 75D.

Термопластические полиэфирные блок-амиды (TPE-A). Эти продукты обладают хорошей термостойкостью, имеют хорошую химическую стойкость и склеивание с полиамидными пластмассами. Их применения включают кабельные оболочки и аэрокосмические компоненты.

Термопластичный полиуретан (TPU) представляет собой особую разновидность TPE и сам по себе является популярной нитью для 3D-принтеров. По сравнению с обычным TPE, TPU немного более жесткий, что облегчает печать. Он также немного более долговечен и может лучше сохранять свою эластичность на морозе.

Современная наука ежегодно разрабатывает новые материалы, основой которых становятся синтетические полимеры. Эти вещества широко распространены во всех сферах производства и быта. Без полимеров трудно представить современный мир. Потребность в новых материалах, более прочных и твердых (или наоборот эластичных), выдерживающих высокое электрическое напряжение и резкие перепады температур, толкает ученых на различные эксперименты, связанные с синтезом полимеров или соединением органических и неорганических веществ для получения более совершенных составов. Одним из новых материалов стал термопластичный полиуретан (ТПУ) – полимер, обладающий уникальными техническими характеристиками, благодаря которым он завоевал высокую популярность во многих сферах и отраслях промышленности.

Термопластичный полиуретан – это полимерный материал, сочетающий в себе твердость прочного пластика и эластичность природного каучука. Появился материал в 60-х годах минувшего века, когда группа американских ученых впервые его синтезировала. В зависимости от основного компонента, итоговые свойства материала могут существенно меняться. Основой для сырья могут быть простые полиэфиры и сложные полиэфиры, а также алифатический изоцианат.

Если в составе полиуретана преобладает простой полиэфир, то основными свойствами полученного вещества станет повышенная стойкость к гидролизу, морозоустойчивость, высокая износостойкость. Дополнительно вещество не будет подвержено действию микроорганизмов.

В случае, когда основу составляют сложные полиэфиры, у готового материала будут несколько иные особенности – дополнительно увеличивается предел прочности на растяжение, износостойкость и появляется возможность быстрого восстановления изначальной формы.

Полиуретан на основе третьего компонента приобретает повышенный уровень сопротивляемости ультрафиолетовому излучению и высокую степень пластичности при отрицательных температурах.

В зависимости от приоритетных свойств готовой продукции, разнятся сферы его применения. Одной из особенностей материала является возможность на изначальной стадии получения вещества задавать и корректировать необходимые параметры, тем самым расширяя область использования. Получают материал в основном методом литья из гранулята – сегментов прямоугольной, круглой или линзовидной формы (рис. 4.12).



Рис. 4.12. Гранулы из полиуретана

Вне зависимости от преобладающего вещества в составе термопластичного полиуретана, полученные материалы обладают целым рядом общих характеристик и полезных свойств.

Термопластичный полиуретан обладает следующими характеристиками:

- материал стойкий к погодным условиям и хорошо держит форму;
- высокая прочность при деформации на изгиб и растяжениях;
- хорошие свойства шумопоглощения и виброгашения;
- возможность окрашивания в любой цвет;
- высокая степень износостойкости.

Кроме того, полимер обладает хорошей устойчивостью к морской воде, жирам, не подвержен воздействию микробов или бактерий. Для дополнительной прочности полимер может быть армирован стекловолокном. Материал имеет высокий уровень устойчивости к естественному старению и допускает повторную переработку.

Термопластичный полиуретан, свойства которого могут меняться в зависимости от способа производства и основного вещества, успешно применяется в различных сферах – автомобильная промышленность, кабельная продукция, производство товаров народного потребления.

В автомобилестроении материал используется для изготовления ручек переключателей элементов изоляции салона, из него изготавливают амортизационные опоры шасси, солнцезащитные козырьки и декоративные элементы.

Полимер прекрасно подходит для изоляции проводки, в качестве оплетки силовых кабелей или для создания шлангов высокого давления.

Касаемо товаров народного потребления, то здесь материалу нет равных. Больше всего из ТПУ изготавливают обувных подошв. Они обладают высокой стойкостью к морозам (зимняя обувь), эластичностью и прочностью, а высокая эргономичность, износостойкость и антисептические свойства сделали эти подошвы основным элементом любой обуви (повседневная, защитная, спортивная).

При производстве товаров для спорта, туризма и отдыха термопластичные полиуретаны также играют важную роль. В качестве примеров можно привести наконечники для лыж, ботинки для зимних видов спорта (сноуборд, коньки), ролики для скейтов, различные крепежные и соединительные элементы.

ТПУ является на сегодняшний день одним из наиболее востребованных полимерных материалов. Обладая прекрасными конструктивными и технологическими свойствами, он используется в различных отраслях, начиная от обмотки силового кабеля, заканчивая декоративной накладкой в салоне автомобиля. Ключевая особенность контролировать и изменять свойства готового материала на стадии производства, открывает перед полимером в будущем практические неограниченные горизонты и сферы применения.

Термопластичный сополиэфир (TPC) – это еще одна разновидность TPE, хотя и не так широко используемая, как TPU. Подобное в большинстве случаев TPE, основным преимуществом TPC является его более высокая стойкость к химическому и ультрафиолетовому воздействию, а также к нагреву до 150 °С.

TPC это блок-сополимеры, состоящие из гибких сегментов алкиленэфирдиолов или сложных эфиров длинноцепных алифатических дикарбоновых кислот и полукристаллических сегментов полибутилентерефталата. Свойства варьируются от аналогичных резинам до аналогичных высокоэластичным инженерным пластикам. Область рабочих температур от -4 до +150°С, при более высоких температурах требуется дополнительная стабилизация. TPC устойчивы к топливам, смазкам и гидролизу, также может быть стабилизирован от влияния УФ и атмосферных воздействий. Перед переработкой гранулы высушивают, материал экструдировать или лить под давлением при температуре 220°С при минимальном времени пребывания, для предотвращения деструкции.

Применение TPC: мембраны, шланги для сжатого воздуха и гидравлики, оболочки кабеля, колпаки, приводящие и запирающие механизмы, основания лыжных ботинок, подшипники скольжения.

Свойства нитей TPE, TPU, TPC для 3D-принтера

- умеренная прочность, очень высокая гибкость и долговечность;
- сложность использования: средняя (TPE, TPC); низкая (TPU);
- температура печати: 210...230 °С;
- температура печатного слоя: 30...60 °С (но не обязательно);
- усадка / деформация: минимальная;
- не растворим;
- пищевая и экологическая безопасность: не опасен.

Преимущества филаментов: чрезвычайно гибкие, идеально подходят для деталей, которые гнутся или сминаются.

Недостатки: трудно печатать, требует узких дорожек нити и медленной скорости печати.

Поликарбонат (PC). Прозрачный как стекло, твердый как металл и легкий как плексиглас – все это поликарбонат – одно из самых выдающихся достижений современного органического синтеза.

Поликарбонат (ПК, PC) – это термопластичный полимер, который не имеет аналогов среди современных полимеров. Он отличается превосходными параметрами светопрозрачности, ударопрочности и термостойкости. Свойства поликарбоната практически не зависят от погодных условий: критически низкие температуры, при которых он может стать хрупким, находятся вне диапазона температур эксплуатации. Его твердость и сопротивление сжатию аналогично алюминию – армированный многослойный монолитный поликарбонат способен выдержать даже выстрел из огнестрельного оружия.

Множество превосходных технико-эксплуатационных характеристик в сочетании с низкой ценой обеспечили этому материалу огромную популярность. Сегодня этот термопластичный полимер используется везде, где необходим прозрачный материал с исключительными механическими свойствами, – от производства солнцезащитных очков до остекления самолетов.

Этот уникальный термопластичный полимер начал стремительно завоевывать мировой рынок с 1950-х годов. Впервые поликарбонат был синтезирован в 1953 году Германом Шнеллом – специалистом немецкой компании BAYER, затем был запатентован под торговой маркой Makrolon. Параллельно была разработана технология производства PC на основе бисфенола А фирмой Mobay Chemical Company (материал MERLON) и General Electric (пластики Lexan и Nalgene). Они предложили новую энергосберегающую технологию производства бисфенола А. Производство PC в промышленных масштабах началось в 60-х годах, а в 70-х мир впервые увидел листовой сотовой ПК (рис. 4.13). Сегодня он известен под многими торговыми марками: Lexan, Makrolon, Novarex, Sparlux, Star-C, Stat-Kon, Xantar Orgalan, Pantile, Calibre, Durolon, Ekonol, Polycarbafil, Polygard, Royalit и Sinvet.

Поликарбонат PC – группа термопластичных полимеров из группы сложных полиэфиров, которые являются эфирами угольной кислоты. Их получают путем реакции конденсации угольной кислоты с диолами (двухатомными фенолами – фосгеном, бисфенолом А).

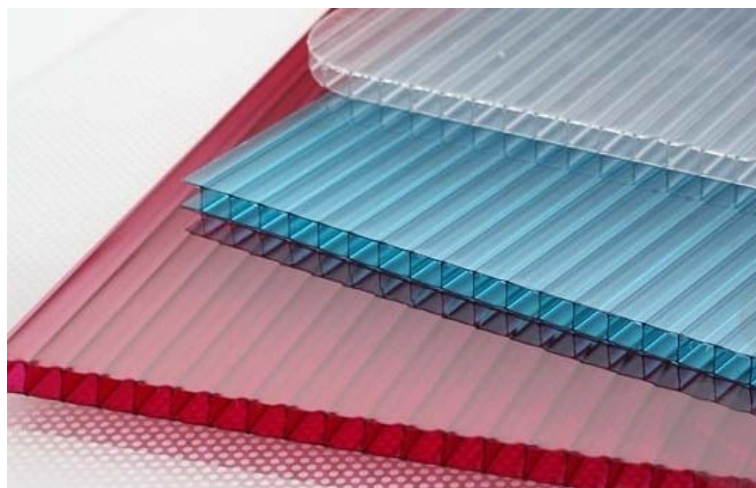


Рис. 4.13. Сотовый поликарбонат

Синтез может осуществляться несколькими способами:
фосгенированием бисфенолов путем межфазной конденсации в присутствии щелочей;

поликонденсацией в расплаве путем нагрева диалкилкарбоната с двухатомным фенолом при 180...300°C;

поликонденсацией в растворе с органическим растворителем и третичными органическими основаниями, необходимыми для связывания соляной кислоты.

Термопластичный полимер на основе бисфенола А – аморфное вещество. Из-за очень плохой кристаллизационной способности полимера чистые продукты из него прозрачны, бесцветны или желтоваты. ПК совместим с множеством химикатов, при контакте с некоторыми проявляет умеренную стойкость или разрушается.

Химические свойства и использование поликарбоната:

- РС устойчив к солям и минеральным маслам;
- умеренная химическая стойкость к слабым кислотам – практически не повреждается при температурах $> 60^{\circ}\text{C}$;
- частично растворяются в хлорированных алифатических и ароматических углеводородах, циклогексаноне и диоксане;
- ПК не устойчив к щелочам, аминам, аммиаку, альдегидам, кетонам, этиловому спирту и др. (быстро разрушается в течение короткого периода времени);
- РС не устойчив к ароматическим углеводородам, к бензину, керосину, анилину, лакам, растворителям, толуолу, метилхлориду (им склеивают ПК) и другим соединениям.

Особенности эксплуатации поликарбоната, обусловленные его химическими свойствами:

- термопласт более восприимчив воздействию химических агентов, когда он находится в напряженном состоянии и/или при деформации;
- воздействие агрессивных к ПК химических реагентов не всегда приводит к снижению его технико-эксплуатационных характеристик – пластик может частично раствориться, размягчиться или абсорбировать химикат;
- в случае химического разрушения могут возникнуть трещины под напряжением – видимые и микроскопические, что приводит к помутнению или порче изделия из ПК;
- нетоксичный и химически инертный материал – PC соответствует требованиям ЕС и FDA для контакта с некоторыми пищевыми продуктами;
- химическая устойчивость ПК к воде не является постоянной и зависит от давления и температуры (до +60 °C) – при более высоких температурах воды ПК постепенно разрушается;
- при уходе за пластиком PC следует избегать составов для чистки стекла с аммиаком;
- следует учитывать, что материал растворим в технических растворителях;
- перед применением герметиков, силикона и клеев необходима проверка на совместимость с ПК.

Это уникальный материал во многих отношениях, как с точки зрения *механических, физических, химических*, так и *теплоизоляционных характеристик*, обуславливающих его широкое применение, в числе которых:

- высокая жесткость, твердость и ударная вязкость (более 20 кДж /м²) во всем диапазоне рабочих температур (до -50°C);
- легкость – плотность материала 1,20 г/см³;
- стабильность формы, размеров, физических и механических свойств в рабочем диапазоне от -100°C до +135°C;
- высокая сопротивляемость ползучести при комнатной температуре;
- хорошая термическая стабильность – длительное удержание термопласта в нагретом состоянии (до +153°C) не изменяет его свойств;

- термостойкость – температура обработки от +280°C до +310°C;
- светопрозрачность – 90% ± 1%;
- показатель преломления – 1,585 ± 0,001;
- низкий коэффициент термического удлинения – напряжение при пределе текучести – 55...65 МПа;
- упругость при растяжении – 2300...2400 МПа;
- предел прочности при растяжении > 70 МПа;
- удлинение на границе текучести – 6...7%;
- низкий коэффициент водопоглощения – 0,1...0,2%.

Технико-эксплуатационные свойства:

- РС в 250 раз превышает ударопрочность кварцевого стекла и почти в 10 раз – плексигласа;
- высокая морозостойкость;
- высокие термоизоляционные параметры;
- высокая паро- и газопроницаемость;
- хорошие диэлектрические свойства (высокое удельное сопротивление);
- термопластичный полимер устойчив к динамическим нагрузкам и к истиранию;
- чистый РС поглощает ультрафиолетовый спектр излучения – без специальных добавок и защитных пленок пластик не устойчив к ультрафиолету;
- огнестойкий, трудновоспламеняемый и самозатухающий материал: класс В1 (стандарт DIN 4102) .
- термопласт РС долговечен – срок его эксплуатации превышает 10 лет;
- легко обрабатывается;
- термопластичный полимер устойчив к погодным условиям (в т.ч. и к граду) и биологическому разрушению;
- гладкая поверхность материала облегчает уход, практически не загрязняется;
- не царапается, не требует защиты от механических повреждений.

Преимущества термопластичного полимера, такие как долговечность, прочность, надежность и эстетичность, очень ценны для строительной отрасли. Эти свойства делают его наиболее универ-

сальным материалом, способным сочетать самые высокие оптические и силовые параметры с отличной теплоизоляцией и малым весом.

Промышленные поликарбонаты. Термопласты могут подвергаться обработке с применением следующих технологий:

- ✓ литье под давлением при 280...320 °С – так получают монолитный поликарбонат;
- ✓ экструзия из гранул при 240...280°С с холодным и горячим формованием – метод изготовления сотового ПК;
- ✓ литье из растворов в метиленхлориде – получение пленок из термопластичных полимеров.

Для улучшения параметров прочности, жесткости и стабильности при высоких температурах промышленные поликарбонаты дополнительно армируются стекловолокном, модифицируются свето-и/или термостабилизаторами:

- модификации ПК с более высокой текучестью используются для получения продукции с большой площадью.
- разновидности РС, усиленные армирующей сеткой из стекловолокна (10...40%), отличаются повышенной жесткостью и стойкостью к образованию трещин.
- модификации с присадками из графита, сульфита молибдена или тефлона обеспечивают пластику повышенную гладкость и устойчивость к истиранию.

Сополимеры, полученные из бисфенола ТМС (1,1-бидксифенилфенилтриметилциклогексана) – прозрачные пластики с расширенным диапазоном рабочих температур (от +160°С до +205°С).

Сополимеры с галогенизированными бисфенолами, в частности с тетрабромбисфенолом, характеризуются пониженной воспламеняемостью. Использование бисфенола S для сополимеризации увеличивает ударную вязкость.

Сотовый поликарбонат: свойства и сфера его использования. Ячеистый (многоперегородчатый) термопластичный полимер изготавливается в виде полых панелей различной толщины, цветов и размеров с дополнительными ребрами жесткости. Многокамерное (сотовое) строение обеспечивает повышенные параметры теплоизоляции (U до 1,0 Вт/м²*К в панелях толщиной 40 мм). Использование его в качестве материала для остекления снижает затраты на отопление помещений.

Сферы применения ячеистого листового термопластика в качестве материала для остекления:

- веранд, зимних садов, беседок и лоджий;
- кровельных покрытий промышленных, коммерческих и спортивных объектов,
- теплиц и бассейнов.

Он широко применяется также для изготовления:

- козырьков, навесов, остановок;
- рекламных панелей;
- акустических экранов;
- перегородок;
- антивандальных дверей и окон;
- световых люков и др.

Монолитный поликарбонат: особенности и области применения. Это литой листовой материал (ГОСТ Р 51136) без внутренних пустот, по оптическим свойствам аналогичный кварцевому стеклу (рис. 4.14).



Рис. 4.14. Листовой поликарбонат

Панели многослойные из поликарбоната чрезвычайно устойчивы к растрескиванию и механическим повреждениям – он достаточно прочен, чтобы выдерживать большие перепады давления, удары молотком или камнем, что делает его хорошей заменой для стекла. Литой термопластичный полимер идеально подходит для производства прецизионных деталей для оптической и электротехнической промышленности, а также в строительстве – везде, где требуется прозрачность, тепловое сопротивление и высокая ударопрочность:

- в автомобильной, аэрокосмической и фотооптической промышленности – для производства деталей машин, роторов для корпусов насосов, вентиляторов, счетчиков, частей телефонов, фотоаппаратов, осветительных устройств на краях крыльев самолетов;

- в производстве бытовой техники, промышленного и электротехнического оборудования;
- для остекления элементов зданий, подверженных вандализму, промышленного и остекления жилых домов и сооружений (мансардные окна, зимние сады);
- изготовления окон в самолетах, медицинского оборудования, шлемов космонавтов и пилотов F1.

Пластик PC имеет несколько маркировок:

NR – антибликовое покрытие.

PC-HT – высокотермостойкий.

AR – повышенная твердость.

FR – повышенная огнестойкость.

FG – одобрен для контакта с пищевыми продуктами.

Наряду с вышеперечисленными преимуществами выбор поликарбоната также обусловлен и доступной ценой, что делает это решение очень выгодным во всех аспектах.

Поликарбонат (PC), помимо того, что он является самым прочным пластиком для 3D-принтеров, представленной в этом списке, чрезвычайно долговечен и устойчив к физическим воздействиям и нагреву, способен выдерживать температуры до 110°C. Это прозрачный пластик, что объясняет его использование в коммерческой продукции, такой как пуленепробиваемое стекло, маски для подводного плавания, электронные экраны, защитные шлемы для спортсменов (рис. 4.15).

Несмотря на некоторые подобные случаи использования, PC не следует путать с акрилом или плексигласом, которые разрушаются или трескаются под нагрузкой. В отличие от этих двух материалов, PC является умеренно гибким (хотя и не таким, как, например, нейлон), что позволяет ему изгибаться до тех пор, пока в конечном итоге не деформируется.

Нить для 3D-принтера PC гигроскопична, способна впитывать воду из воздуха, поэтому не забывайте хранить ее в сухом прохладном месте, чтобы обеспечить лучшее качество отпечатков.



Рис. 4.15. Шлем, напечатанный на 3D-принтере из поликарбоната

Свойства нити PC:

- прочность – очень высокая;
- эластичность – средняя;
- долговечность – очень высокая;
- сложность применения – средняя;
- температура печати – 270...310°C;
- температура стола – 90...110°C;
- усадка или деформация – значительные;
- растворимость – не растворим;
- пищевая безопасность – не безопасны.

Благодаря своим физическим свойствам, PC является идеальным филаментом для 3D-принтера и для печати деталей, которые должны сохранять свою прочность, ударную вязкость и форму в условиях высокой температуры, таких как электрические, механические или автомобильные компоненты.

4.2. Промышленные неметаллические материалы для аддитивных технологий

К числу промышленных материалов для технологий аддитивного синтеза можно причислить: полипропилен (PP), смесь PC-ABS, PMMA (акрил), FPE, керамику (clay), углеродсодержащие пластики и пр.

Полипропилен (PP) – твердое вещество белого цвета, является продуктом полимеризации пропилена и принадлежит к классу полиолефинов. Проще говоря, это пластиковый полимер с широкой областью применения. Сегодня он является наиболее востребованным со-

временным пластиком благодаря своим отличным потребительским свойствам и универсальностью использования.

Материал получают из пропилена, формула которого C_3H_6 , в результате реакции между пропенем и катализатором Циглера-Натта. Таким образом, его химическая формула выглядит так – $(C_3H_6)_n$. Сегодня существует несколько разновидностей этого вещества, все они имеют одну формулу (рис. 4.16), но отличаются пространственной структурой: изотактический, синдиотактический, атактический.

Изотактическая и синдиотактическая молекулярные структуры могут характеризоваться разной степенью совершенства пространственной регулярности.

Стереизомеры полипропилена существенно различаются по механическим, физическим и химическим свойствам. Атактический полипропилен представляет собой каучукоподобный материал с высокой текучестью, температурой плавления – около $80^\circ C$, плотностью – 850 кг/м^3 , хорошей растворимостью в диэтиловом эфире. Изотактический полипропилен по своим свойствам выгодно отличается от атактического, а именно: он обладает высоким модулем упругости, большей плотностью – 910 кг/м^3 , высокой температурой плавления – $165...170^\circ C$ и лучшей стойкостью к действию химических реагентов. Стереоблокполимер полипропилена при исследовании с помощью рентгеновских лучей обнаруживает определённую кристалличность, которая не может быть такой же полной, как у чисто изотактических фракций, поскольку атактические участки вызывают нарушение в кристаллической решётке. Изотактический и синдиотактический образуются случайным образом;

Для каждого из них характерны свои физические и химические свойства. Например, атактический полимер характеризуется текучестью и низкой температурой плавления, а изотактический, наоборот, упругий и плотный, плавится при 170 градусов Цельсия.

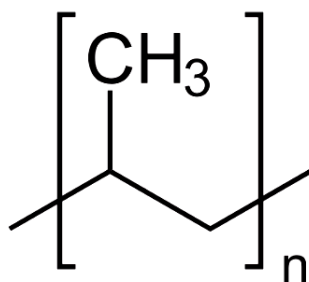


Рис. 4.16. Формула полипропилена (PP)

Основные *физические свойства*:

- низкая плотность материала – $0,91 \text{ г/см}^3$. Полипропилен имеет самую низкую плотность из всех пластмасс, что выгодно отличает его от более плотных аналогов;
- высокая прочность. Многочисленные эксперименты показали, что он выдерживает большую нагрузку, что намного превышает возможности полиэтилена;
- устойчивость к низким температурам. Полимер прекрасно справляется с отрицательными температурами, выдерживая – 10 градусов по Цельсию и более низкие температуры;
- устойчивость к высоким температурам. Выдерживает не только низкие, но и высокие температуры, его температура плавления составляет 160...170 градусов по Цельсию;
- устойчивость к резким перепадам температуры. Быстрая смена температурного режима также не страшна этому материалу. Хорошо выдерживает стремительный переход от минуса к плюсу и обратно;
- превосходные диэлектрические свойства. Высокая диэлектрическая константа вместе с большой диэлектрической прочностью обеспечивают широкие возможности его применения в качестве электроизоляционного материала;
- легкая обработка. Полипропилен легко поддается сварке, распилу, сверлению, хорошо гнется, что значительно расширяет возможности его применения в промышленности и быту;

Химические характеристики:

- устойчивость к агрессии химических веществ. Эта особенность материала позволяет широко применять его для нужд химических предприятий. Он выдерживает воздействие раскаленного металла, различных кислот и испарений. В частности, это свойство используется при изготовлении воздуховодов и вентиляции для вредных производств;
- экологичность и безопасность для окружающей среды и человека. Многочисленные опыты доказали нетоксичность и абсолютную экологическую безопасность этого материала для окружающей среды и человека. Поэтому он используется при производстве емкостей для воды, а также различных жидкостей и сыпучих продуктов питания. Очень часто его применяют при строительстве сооружений для очистки воды.

Данные о стойкости полипропилена к воздействию некоторых химических реагентов приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Химическая стойкость полипропилена

Среда	Температура, °С	Изменение массы, %	Примечание
Продолжительность выдержки образца в среде реагента 7 суток			
Азотная кислота, 50%-я	70	-0,1	Образец рас- трескивается
Натр едкий, 40%-й	70	Незначительное	
	90		
Соляная кислота, конц.	70	+0,3	
	90	+0,5	
Продолжительность выдержки образца в среде реагента 30 суток			
Азотная кислота, 94%-я	20	-0,2	Образец хрупкий
Ацетон	20	+2,0	
Бензин	20	+13,2	
Бензол	20	+12,5	
Едкий натр, 40%-й	20	Незначительное	
Минеральное масло	20	+0,3	
Оливковое масло	20	+0,1	
Серная кислота, 80%-я	20	Незначительное	
Серная кислота, 98%-я	20	>>	
Соляная кислота, конц.	20	+0,2	
Трансформаторное масло	20	+0,2	

Вследствие наличия третичных углеродных атомов полипропилен более чувствителен к действию кислорода, особенно при воздействии ультрафиолета и повышенных температурах. Этим и объясняется значительно большая склонность полипропилена к старению по сравнению с полиэтиленом. Старение полипропилена протекает с более высокими скоростями и сопровождается резким ухудшением его механических свойств. Поэтому полипропилен применяется только в стабилизированном виде. Стабилизаторы предохраняют полипропилен от разрушения как в процессе переработки, так и во время эксплуатации. Полипропилен меньше, чем полиэтилен подвержен растрескиванию под воздействием агрессивных сред. Он успешно выдерживает стандартные испытания на растрескивание под напряжением, проводимые в самых разнообразных средах. Стойкость к растрескиванию в 20%-м водном растворе эмульгатора ОП-7 при 50 °С для полипропилена с показателем текучести расплава 0,5–2,0 г/10 мин, находящегося в напряжённом состоянии, более 2000 ч.

Полипропилен – водостойкий материал. Даже после длительного контакта с водой в течение 6 месяцев (при комнатной температуре) водопоглощение полипропилена составляет менее 0,5 %, а при 60 °С – менее 2%.

Полипропилен имеет более высокую температуру плавления, чем полиэтилен, и соответственно более высокую температуру разложения. Чистый изотактический полипропилен плавится при 176 °С. Максимальная температура эксплуатации полипропилена 120...140 °С. Все изделия из полипропилена выдерживают кипячение, и могут подвергаться стерилизации паром без какого-либо изменения их формы или механических свойств.

Превосходя полиэтилен по теплостойкости, полипропилен уступает ему по морозостойкости. Его температура хрупкости (морозостойкости) колеблется от –5 до –15 °С. Морозостойкость можно повысить введением в макромолекулу изотактического полипропилена звеньев этилена (например, при сополимеризации пропилена с этиленом).

Показатели основных теплофизических свойств полипропилена приведены в табл. 4.2. Показатели электрических свойств полипропилена приведены в табл. 4.3.

Основные способы переработки – формование методами экструзии, вакуум- и пневмоформования, экструзионно-выдувного, инъекционно-выдувного, инъекционного, компрессионного формования, литьё под давлением.

Таблица 4.2

Теплофизические свойства полипропилена

Температура плавления, °С	160–170
Теплостойкость по методу НИИПП, °С	160
Удельная теплоёмкость (от 20 до 60°С), кал/(г·°С)	0,46
Термический коэффициент линейного расширения (от 20 до 100 °С), 1/°С	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Температура хрупкости, °С	От –5 до –15

Таблица 4.3

Электрические свойства полипропилена

Удельное объёмное электрическое сопротивление, Ом·см	$10^{16}–10^{17}$
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	2,2
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	$2 \cdot 10^{-4} – 5 \cdot 10^{-5}$
Электрическая прочность (толщина образца 1 мм), кВ/мм	30–40

Материал предназначен для производства плёнок (особенно упаковочных), мешков, тары, труб, деталей технической аппаратуры, пластиковых стаканчиков, предметов домашнего обихода, нетканых материалов, электроизоляционный материал, в строительстве для вибро- и шумоизоляции межэтажных перекрытий в системах «плавающий пол». При сополимеризации пропилен с этиленом получают некристаллизующиеся сополимеры, которые проявляют свойства каучука, отличающиеся повышенной химической стойкостью и сопротивлением старению.

Исключительная безопасность материала позволяет использовать его для производства детских товаров. Посуда, бытовые принадлежности, игрушки и множество другой продукции для самых маленьких изготавливаются из полипропилена. Сочетание нескольких его свойств – экологичность, высокая износостойкость, прочность обуславливают его широкое применение в быту.

Мировое потребление полипропилена увеличивается с каждым годом. Его доля в производстве товаров народного потребления неуклонно растёт. Он постепенно захватывает новые сегменты рынка, вытесняя менее технологичные полимеры, прежде всего, полистирол и ПВХ. Уступая по такому показателю как экологичность, они постепенно сдают свои позиции на мировом рынке. Под влиянием общест-

венности европейские законодатели медленно, но верно расчищают дорогу новым технологиям. Такие важные показатели как нетоксичность и легкая утилизация уверенно выводят его в лидеры.

Еще одним немаловажным фактором, способствующим росту популярности вещества, является низкая по сравнению с конкурентами цена. Себестоимость является определяющим критерием при производстве любой продукции, и поэтому производители все чаще обращают свое внимание в сторону более дешевых и технологичных материалов.

Перспективы у этого высокотехнологичного материала весьма радужные. Очевидно, что его процент в мировом потреблении будет увеличиваться. Этому способствуют и постоянные исследования, и появление новых технологий и модификаций полипропилена. С большей долей вероятности, так будет продолжаться пока не появятся более совершенные синтетические материалы, но даже тогда пропилен будет широко использоваться в промышленности и народном хозяйстве.

Для вибро- и теплоизоляции также широко применяется пенополипропилен (ППП). Близок по характеристикам к вспененному полиэтилену (пенополиэтилен). Также встречаются декоративные экструзионные профили из ППП, заменяющие пенополистирол. Атактический полипропилен используют для изготовления строительных клеев, замазок, уплотняющих мастик, дорожных покрытий и липких плёнок.

Структура применения полипропилена в России в 2012 году была следующей: 38 % – тара, 30 % – нити, волокна, 18 % – плёнки, 6 % – трубы, 5 % – полипропиленовые листы, 3 % – прочее.

Полипропилен занимает второе место в мире среди полимеров по объёму потребления, с долей 26 % уступая только полиэтилену. Доля занимающего третью позицию поливинилхлорида (18 %) сокращается в пользу полипропилена. 76 % мирового потребления полипропилена приходится на гомополипропилен, остальное на сополимеры. В России потребление полипропилена выросло с 250 тыс. т в 2002 году до 880 тыс. т в 2012 году, при этом остаётся на довольно низком уровне: 1,6 % от мирового или 6 кг на человека в год против 18 кг/чел. в Западной Европе, 17 кг/чел. в США и 12 кг/чел. в Китае.

В мире наблюдается перепроизводство полипропилена: сейчас переизбыток оценивается в размере 7,4 млн тонн в год, в 2015 году

при ожидаемом объёме мирового потребления 66 млн т производственные мощности составят 79 млн т.

Следует иметь в виду, что при 3D-печати полипропиленом могут возникнуть трудности, обусловленные его свойствами. Полукристаллическая структура ПП делает его сложным материалом для 3D-печати. Изменение температуры экструзии может привести к различным свойствам 3D-печатной детали. Например, повышение температуры может улучшить адгезию слоя, в результате чего можно получить более прочные детали.

Для успешных копий самым дешевым и простым решением будет использование полипропиленовой ленты на рабочей пластине. Это обеспечит лучшую адгезию. Следует учесть, что разные модели 3D-принтеров могут дать неодинаковые результаты.

Кроме того, необходимо убедиться, что температура сопла (230-260°C) и пластины (85-100°C) надлежащая, т.к. некоторые 3D-принтеры могут не поддерживать температуру в 260 °C, что может привести к плавлению частей 3D-принтера (что определенно нежелательно).

Несмотря на то, что полипропилен безопасен для пищевых продуктов и нетоксичен, в процессе 3D-печати могут выделяться токсичные испарения. Что касается доступных цветов, варианты более ограничены, чем у других материалов, учитывая, что полипропилен уже очень давно доступен на рынке. Кроме того, он дороже, чем другие пластики для 3D-печати, такие как PLA или ABS.

Полиметилметакрилат (ПММА, оргстекло), или – акриловая смола, синтетический виниловый полимер метилметакрилата, термопластичный прозрачный пластик, известный под наименованиями Plexiglas, Deglas, Acrylite, Lucite, Perspex, Setacryl, плексиглас, акри-ма, новаттро, плексима, лимакрил, плазкрил, акриллекс, акрилайт, акрипласт, акриловое стекло, акрил, метаплекс и многими другими. Может подвергаться окрашиванию и тонированию.

Материал под маркой Plexiglas создан в 1928 году, запатентован в 1933 году Отто Рёмом (нем. Otto Röhm). С 1933 года началось его промышленное производство фирмой Röhm and Haas (Дармштадт), первые продажи готовых изделий относятся к 1936 году.

Появление органического стекла (в то время – «плексигласа») в период между двумя мировыми войнами было востребовано бурным развитием авиации, непрерывным ростом скоростей полёта всех типов самолётов и появлением машин с закрытой кабиной пилота (эки-

пажа). Необходимым элементом таких конструкций является фонарь кабины пилота. Для применения в авиации того времени органическое стекло обладало удачным сочетанием необходимых свойств: оптическая прозрачность, безосколочность, то есть безопасность для лётчика, водостойкость, нечувствительность к действию авиабензина и смазочных масел.

В годы Второй мировой войны органическое стекло широко применялось в конструкциях фонаря кабины, турелей оборонительного вооружения тяжёлых самолётов, элементов остекления перископов подводных лодок. Однако, ввиду очень легкой возгораемости, при первой же возможности в авиации перешли к другим прозрачным материалам.

Тем не менее, полимеры только частично способны заменять термостойкие стёкла повышенной прочности – в современной авиации во многих случаях они применимы только в виде композитов. Развитие современной авиации подразумевает полёты в верхних слоях атмосферы и гиперзвуковые скорости, высокие температуры и давление, где органическое стекло неприменимо вовсе. Примерами могут служить летательные аппараты, сочетающие в себе качества космических кораблей и самолётов: «Спейс Шаттл» и «Буран».

Существуют органические альтернативы акриловому стеклу – прозрачные поликарбонат, поливинилхлорид и полистирол.

В СССР отечественный плексиглас – оргстекло был синтезирован в 1936 году в НИИ пластмасс (Москва). В наши дни термостойкие фторакрилатные органические стёкла используются в качестве лёгких и надёжных деталей остекления военных и гражданских самолётов, – работоспособны при температурах эксплуатации от -60 до $+250^{\circ}\text{C}$.

Органическое стекло полностью состоит из термопластичной смолы. Химический состав стандартного оргстекла у всех производителей одинаков. Другое дело, когда необходимо получить материал с разными специфическими свойствами: ударопрочными (антивандальными), светорассеивающими, светопропускающими, шумозащитными, УФ-защитными, термостойкими и другими, тогда в процессе получения листового материала может быть изменена его структура или в него могут быть добавлены соответствующие компоненты, обеспечивающие комплекс необходимых характеристик.

Химическая формула: $[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-]_n$. Строение Полиметилметакрилата приведено на рис. 4.17. Температура плавления составляет 160°C , плотность – $1,19 \text{ г/см}^3$.

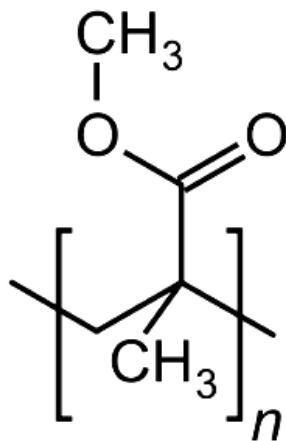


Рис. 4.17. Структура полиметилметакрилата

Эти органические материалы только формально именуется стеклом и относятся к совершенно иному классу веществ, о чём говорит само их название и чем в основном определяются ограничения свойств и, как следствие, возможностей применения, несопоставимых со стеклом по многим параметрам. Органические стёкла способны приблизиться по свойствам к большинству видов неорганических стёкол только в композитных материалах, однако огнеупорными они быть не могут. Стойкость к агрессивным средам органических стёкол также определяется значительно более узким диапазоном.

Тем не менее, этот материал, когда его свойства дают очевидные преимущества (исключая специальные виды стёкол), используется как альтернатива силикатному стеклу. Различия в свойствах этих двух материалов следующие:

- ПММА легче: его плотность (1190 кг/м^3) приблизительно в два раза меньше плотности обычного стекла;
- ПММА более мягок, чем обычное стекло, и чувствителен к царапинам (этот недостаток исправляется нанесением стойких к царапинам покрытий);
- ПММА может быть легко деформирован при температурах выше $+100 \text{ }^\circ\text{C}$; при охлаждении приданная форма сохраняется;
- ПММА легко поддаётся механической обработке обычным металлорежущим инструментом;
- ПММА лучше, чем неспециальные, разработанные с этой целью виды стёкол, пропускает ультрафиолетовое и рентгеновское излучения, отражая при этом инфракрасное; светопропускание оргстекла несколько ниже (92–93 % против 99 % у лучших сортов силикатного);

- ПММА неустойчив к действию спиртов, ацетона и бензола.

Основные преимущества:

- малая теплопроводность (0,2–0,3 Вт/(м·К)) по сравнению с неорганическими стеклами (0,7–13,5 Вт/(м·К));
- высокая светопропускаемость – 92 %, которая не изменяется с течением времени, сохраняя свой оригинальный цвет;
- сопротивляемость удару в 5 раз больше, чем у стекла;
- при одинаковой толщине оргстекло весит почти в 2,5 раза меньше, чем стекло, поэтому конструкция не требует дополнительных опор, что создаёт иллюзию открытого пространства;
- устойчиво к действию влаги, бактерий и микроорганизмов, поэтому может использоваться для остекления яхт, производства аквариумов;
- экологически чистое, при горении не выделяет никаких ядовитых газов;
- возможность придавать разнообразные формы при помощи термоформования без нарушения оптических свойств с прекрасной детализацией;
- механическая обработка осуществляется почти с такой же лёгкостью, как и обработка дерева;
- устойчивость во внешней среде, морозостойкость;
- пропускает 73 % ультрафиолетовых лучей, при этом УФ-лучи не вызывают пожелтения и деградации акрилового стекла;
- устойчивость в химических средах;
- электроизоляционные свойства;
- подлежит утилизации.

Недостатки:

- при пиролизе выделяет вредный мономер – метилметакрилат;
- склонность к поверхностным повреждениям (твёрдость 180–190 Н/мм²);
- технологические трудности при термо- и вакуумформовании изделий – появление внутренних напряжений в местах сгиба при формовке, что ведёт к последующему появлению микротрещин;
- легковоспламеняющийся материал (температура воспламенения +260 °С).

Особенности экструзионного оргстекла по сравнению с литым оргстеклом:

- ряд возможных толщин листов меньше, что определяется возможностью экструдера;
- возможная длина листов больше;
- разнотолщинность листов в партии меньше (допуск по толщине 5 % вместо 30 % у литого акрила);
- меньшая ударостойкость;
- меньшая химическая стойкость;
- большая чувствительность к концентрации напряжений;
- лучшая способность к склеиванию;
- меньший и более низкий диапазон температур при термоформовке (примерно от +150 до +170 °С вместо от +150 до +190 °С);
- меньшее усилие при формовке;
- большая усадка при нагреве (6 % вместо 2 % у литого акрила).

На оргстекло воздействуют разбавленные фтористоводородные и цианистоводородные кислоты, а также концентрированные серная, азотная и хромовая кислоты. Растворителями оргстекла являются хлорированные углеводороды (дихлорэтан, хлороформ, метилен хлористый), альдегиды, кетоны и сложные эфиры. На оргстекло также воздействуют спирты: метиловый, бутиловый, этиловый, пропиловый. При непродолжительном воздействии 10 % этилового спирта взаимодействие с оргстеклом отсутствует.

Оргстекло получают двумя способами: экструзией и литьём. Поэтому существует два типа оргстекла – экструзионное и литое. Сам способ производства накладывает ряд ограничений и определяет некоторые свойства пластика.

Экструзионное оргстекло (англ. extrusion, нем. Extrudiert) получают методом непрерывной экструзии (выдавливания) расплавленной массы гранулированного ПММА через щелевую головку с последующим охлаждением и резкой по заданным размерам.

Блочное (англ. cast, в русском языке утвердились также термины «литьевое», «литое») получают методом заливки мономера ММА между двумя плоскими стёклами с дальнейшей его полимеризацией до твёрдого состояния.

Способы обработки оргстекла: сверление, нарезание резьбы, резьбовое соединение, фрезерование и обработка по заданному профилю, обработка на токарном станке, обработка резанием, пемзование, шлифование, полирование, формование, вакуумное формование, штамповка, втягивание, вдувание, сгибание, нагревание, охлаждение, отжиг, стыкование, склеивание, сварка, окрашивание и металлизация.

В связи со стремительным развитием лазерной техники в последние годы широкую популярность получил лазерный метод обработки ПММА. СО₂-лазеры идеально подходят для этой задачи, поскольку длина волны лазерного излучения этого типа лазера (9,4 – 10,6 мкм) приходится на пик поглощения ПММА. Срез, полученный методом лазерного воздействия, получается гладким, без следов продуктов горения. При лазерной резке прозрачного ПММА не наблюдается изменения цвета на срезе. Цветной ПММА может менять оттенок на срезе в редких случаях.

Как уже отмечено, самолёты и вертолёты, относящиеся к предыдущему поколению, остекляют однослойными или многослойными (композитными) материалами на основе органических и силикатных стёкол. Изделия из оргстекла получают вакуумным формованием, пневмоформованием и штамповкой. Используется также метод холодного формования. Многие области применения этих полимеров пересекаются со стеклом, но оргстекло значительно проще обрабатывается и формуется, а также обладает меньшим весом. Это определяет его преимущество для изготовления различных деталей интерьера, указателей, рекламной продукции и аквариумов. Обычно для связи используется трудоёмкое оптическое стекло. В этом волокне сердцевина делается из кварцево-германатного стекла. Хотя материал стеклянных волокон дешевле пластиковых, их себестоимость выше из-за специальной обработки и технологии изделий. В отдельных, менее ответственных случаях широкое применение для связи имеет пластиковое волокно.

Из необычных областей применения оргстекла следует отметить:

- ✓ изготовление клея-растворителя для самого себя путём получения мономера (метилметакрилата) перегонкой;
- ✓ в сантехнике (акриловые ванны), в торговом оборудовании.

ПММА нашёл широкое применение в офтальмологии: из него уже несколько десятилетий изготавливаются жёсткие газонепроницаемые контактные линзы и жёсткие интраокулярные линзы (ИОЛ), которых в настоящее время имплантируется в мире до нескольких миллионов штук в год. Интраокулярные (то есть внутриглазные) линзы известны под названием искусственного хрусталика, и ими заменяют капсулу, помутневшую в результате возрастных изменений и других причин, приводящих к катаракте.

Органические стёкла как биоматериалы именно из-за таких качеств, как пластичность, позволили заменить стёкла неорганические (например, контактные линзы). Работа учёных в течение более чем 20 лет привела к созданию в конце 1990-х годов силикон-гидрогелевых линз, которые благодаря сочетанию гидрофильных свойств и высокой кислородопроницаемости могут непрерывно использоваться в течение 30 дней круглосуточно. Тем не менее это не стёкла, но оптический материал со своими характеристиками.

Области применения: осветительная техника (плафоны, перегородки, лицевые экраны, рассеиватели), наружная реклама (лицевые стёкла для коробов, световых букв, формованные объёмные изделия), торговое оборудование (подставки, витрины, ценники), сантехника (оборудование ванных комнат), строительство и архитектура (остекление проёмов, перегородки, купола, танц-пол, объёмные формованные изделия, аквариумы), транспорт (остекление самолётов, катеров, обтекатели), приборостроение (циферблаты, смотровые окна, корпуса, диэлектрические детали, ёмкости).

ПММА широко используется в микро- и наноэлектронике. В частности, ПММА нашёл применение в качестве позитивного электронного резиста в электронно-лучевой литографии. Раствор ПММА наносят на кремниевую пластину или другую подложку с помощью центрифуги, в результате чего образуется тонкая плёнка, после чего сфокусированным электронным лучом, например, в растровом электронном микроскопе (РЭМ) создаётся требуемый рисунок. В тех местах плёнки ПММА, куда попали электроны, происходит разрыв межмолекулярных связей, в результате чего в плёнке образуется скрытое изображение. С помощью проявляющего растворителя засвеченные участки удаляются. Помимо электронного пучка рисунок можно сформировать путём облучения ПММА ультрафиолетом и рентгеновским излучением. Преимущество ПММА в сравнении с другими резистами состоит в том, что с его помощью удаётся получать рисунки с линиями нанометровой ширины. Гладкая поверхность ПММА может быть легко наноструктурирована путём обработки в кислородной высокочастотной плазме, а наноструктурированная поверхность ПММА может быть легко сглажена путём облучения вакуумным ультрафиолетом (ВУФ).

Оргстекло применяется в производстве барабанов (DW Design Acryl ShellSet, Tama Mirage). Барабанные установки, сделанные из оргстекла, очень эффектно смотрятся на сцене во время шоу. Тем не

менее, акриловые барабаны проигрывают по звуку деревянным (в силу резонансных качеств) и в студийной работе, как правило, не используются.

Органическое стекло (Plexiglas) отражает звук в шумоизоляционных экранах, в шумоизоляционных барьерах на автомагистралях, мостах, пешеходных переходах, железнодорожных переездах, в коттеджных поселках, для шумоизоляции зданий и прочее. Например, установленная количественная величина звукоизоляции PLEXIGLAS SOUNDSTOP толщиной 12 мм – 32 дБ; толщиной 15 мм – 34 дБ; толщиной 20 мм – 36 дБ; толщиной 25 мм – 38 дБ.

Виды оргстекла. Прозрачное оргстекло. Бесцветный кристалльно прозрачный лист со светопропусканием 92–93 % (при толщине 3 мм), с идеально гладкой поверхностью, отличающейся сильным блеском с обеих сторон. Максимальная прозрачность, отсутствие искажений изображения. Применение: остекление зданий и сооружений (наружное и внутреннее), витрины, прозрачная защита приборов и механизмов.

Прозрачное цветное оргстекло. Равномерно окрашенное в массу прозрачное оргстекло. Наиболее популярны тонированные листы серых (дымчатое), голубых и коричневых (бронза) оттенков. Вообще листы могут быть окрашены в абсолютно любой цвет, иметь многие варианты оттенков разной степени насыщенности, оставаясь при этом прозрачными, не искажающими изображение. Максимальная прозрачность, отсутствие искажений изображения. Применение: остекление транспорта, медицинское оборудование, перегородки, ограждающие конструкции, купола, навесы, атриумы, фонари, теплицы, оранжереи, солярии, элементы мебели, столешницы, полки, торговое и выставочное оборудование, подставки, держатели, «кармашки» информационных стендов, демонстрационные конструкции, модели, изделия наружной и интерьерной рекламы, POSM, сувенирная продукция, номерки, бирки, различные термоформованные изделия, защитное остекление фотографий, картин и стендов, аквариумы, детали интерьера, прозрачные полы, ступени лестниц, перила и так далее. Оформление выставок, шоу, концертов, телестудий.

Прозрачное рифлёное оргстекло. Прозрачное бесцветное и цветное оргстекло с выпуклым рисунком на одной стороне листа, другая сторона гладкая. Эффекты светорассеяния за счёт светопреломления при значительном пропускании видимого света. За такими стёклами предметы и изображения приобретают размытые очертания. Классические виды рифления: «колотый лёд», мелкое и крупное риф-

ление «призматическое», «пчелиные соты», «мелкие волны», «капля». Эксклюзивные виды рифления: «ручей», «укол булавки», «квадраты», «пирамиды», «вельвет», «кожа». Прозрачность, светопреломление, частичное скрытие изображения за листом, особая декоративность. Применение: остекление душевых кабин, шторы ванн, остекление межкомнатных дверей, заполнение перегородок, мебель, элементы дизайна, рассеиватели светильников, подвесные потолки с внутренней подсветкой, декоративные конструкции интерьера.

Матовое белое оргстекло. Светорассеивающий лист белого цвета со светопропусканием от 20 (внешне непрозрачный) до 70 % (полупрозрачный) с гладкой, отличающейся сильным блеском с обеих сторон поверхностью. Равномерное светорассеяние, полное скрытие изображения за листом (при подсветке образуется световой экран).

Цветное матовое оргстекло. Светорассеивающий лист определённого цвета (с указанием цвета по RAL, Pantone или каталогу производителя) с различной степенью светопропускания, идеально глянцева поверхностью. Равномерное светорассеяние, полное скрытие изображения за листом (при подсветке образуется световой экран). Применение: рассеиватели светильников, светящиеся подвесные потолки, подиумы, полы с внутренней подсветкой, торговые и рекламные световые вывески (лайт-боксы) с нанесением аппликации из самоклеящихся плёнок, фотокаширование, шёлкография, дорожные световые короба, пилоны, указатели общественных учреждений, автостоянок и так далее. Объёмные буквы, макеты рекламируемой продукции с внутренней подсветкой, миниатюрные световые короба с указанием улиц (номеров домов), использованием технологии печати по пластикам, медицинская техника, приборы и так далее.

Рифлёное матовое белое и цветное оргстекло. Белое (или цветное) оргстекло с разной степенью светопропускания, рифлением, нанесённым с одной стороны листа, другая сторона гладкая. Неравномерное светорассеяние, полное скрытие изображения за стеклом. Имеет наиболее ограниченные сферы применения: рассеиватели светильников для люминесцентных ламп, декоративные элементы интерьера с внутренней подсветкой.

В табл. 4.4 указаны основные свойства оргстекла.

Свойства РММА

Показатели	Единица измерения	Литьевое орг-стекло	Экструзионное без УФ защиты	Экструзионное с УФ защитой
Предел прочности при растяжении (23°C)	МПа	70		70
Модуль упругости при растяжении	МПа	3000		3500
Относительное удлинение при растяжении (23 °С)	%	4		5
Температура размягчения	°С	+95	+100	+105
Ударная вязкость (не менее) 2,5...4 мм	кДж/м ²	9	9	12
Ударная вязкость (не менее) 5...24 мм	кДж/м ²	13		
Максимальная температура эксплуатации	°С	+80	+80	+80
Температура формования	°С	+150... 170	+150...15 5	+150...15 5
Удельный вес	г/см ³	1,19	1,19	1,19
Коэффициент светопропускания	%	92	92	92

Печать РММА может вызвать затруднения. Чтобы предотвратить усадку и обеспечить максимальную прозрачность, нужна высокая температура сопла. Желательно, чтобы 3D-принтер можно было закрыть корпусе для лучшей регулировки охлаждения.

Полиэстеры (FPE, полиэфиры) – высокомолекулярные соединения, получаемые поликонденсацией многоосновных кислот или их ангидридов с многоатомными спиртами. Известны природные (янтарь, древесная смола, шеллак и др.) и искусственные полиэфиры. Практическое применение получили глифталевые смолы, полиэтилентерефталат, полиэфирмалеинаты и полиэфиракрилаты. Структурная формула полиэстера приведена на рис. 4.18.

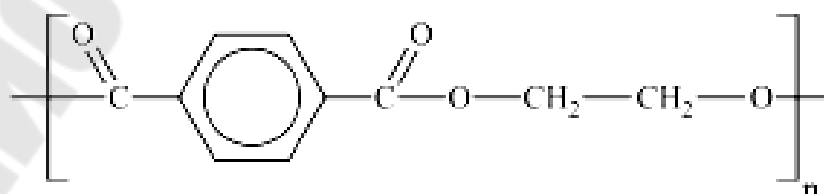


Рис. 4.18. Формула полиэстера

Полиэфирное волокно – синтетическое волокно, формируемое из расплава полиэтилентерефталата или его производных. Достоинства – незначительная сминаемость, отличная свето- и атмосферостойкость, высокая прочность, хорошая стойкость к истиранию и к органическим растворителям; недостатки – трудность крашения, сильная электризуемость, жесткость – устраняется химическим модифицированием. Применяется, например, в производстве различных тканей, искусственного меха, канатов, для армирования шин, в качестве утеплительного материала. Основные торговые названия: лавсан, терилен, дакрон, тетерон, тергаль, тесил.

В зависимости от вида выделяют следующие полиэфирные волокна:

штапельные (волокна конечной штапельной длины, как правило не более 40–45 мм (волокна хлопковой штапельной диаграммы), используемые в текстильной промышленности для выработки пряжи;

филаментные (они же: комплексные нити, непрерывные волокна) – представляют собой нити, состоящие из отдельных бесконечных полиэфирных нитей малой линейной плотности (десятые доли текса и ниже): характеризуются линейной плотностью (как правило – тексом – весом в граммах одного километра нити), филаментарностью – количеством элементарных нитей, из которых оно состоит, титром – средней линейной плотностью одного филамента;

текстурированные – как правило филаментные волокна, подвергнутые специальному извитию филаментов для: придания объема – или – соединения (компактирования) филаментов вместе и т. п.;

мононити;

объемные нити (BCF).

В настоящее время в мировой текстильной промышленности полиэфирные волокна занимают доминирующую позицию среди волокон искусственного происхождения.

Как правило, формирование полиэфирных волокон происходит методом экструзии (продавливания через фильеры) из расплава полимера (полиэтилентерефталат) и воздушного охлаждения. Затем волокна подвергаются вытяжке для достижения необходимой штапельной линейной плотности и прочности. Для получения штапельных (дискретных) волокон осуществляется штапелирование волокнистого жгута путём резки или разрыва (на разрывно-штапелирующей машине, процесс «Тow-to-Тop»).

Применение гибких материалов в 3D печати можно считать огромным шагом для производства. За счет этого спектр возможных применений технологии значительно расширяется. Резиновый пластик FlexibelPolyEster (FPE) – один из материалов, позволяющих создавать гибкие изделия на обыкновенном настольном 3D принтере. Он сочетает в себе прочность, эластичность и термоустойчивость, благодаря чему у пользователей открывается доступ к целому ряду творческих и инженерных применений. Более того, FlexibelPolyEster совместим с другими видами материалов, что, при наличии 3D-принтера с двумя экструдерами, позволяет комбинировать пластики в единой структуре.

При желании печатать резиновым пластиком FlexibelPolyEster, не стоит забывать о том, что методика работы с гибкими материалами отличается от печати привычными пластиками. Причина этому кроется в конструкции экструдера и прижимного механизма современных настольных 3D принтеров. Потому, при печати гибкими материалами стоит помнить о таких правилах:

не давить на нить пластика при подаче. Филамент просто согнется внутри экструдера;

не выставлять высокую скорость печати: печатать нужно на небольших (20...40 мм/с) скоростях. В противном случае не избежать прогибания и проскальзывания нити между прижимным механизмом и колесом экструдера;

между колесом экструдера и термобарьером (трубка в которую попадает пластиковая нить после колеса экструдера) не должно быть свободного пространства. Иначе нить пластика с большой вероятностью согнется и заполнит собой пустоты. При наличии подобной конструкции в 3D-принтере, в свободное пространство следует поместить тефлоновую трубку. Таким образом, на выходе из двигателя экструдера будет сразу попадать в трубку, минуя пустоту.

Технические характеристики полиэстера FPE и режимы настройки принтера приведены в табл. 4.5.

Два заметных аспекта FPE: хорошая адгезия между слоями и умеренно высокая стойкость к нагреву и различным химическим соединениям. Учитывая широкий диапазон филамента FPE для 3D-принтера, наиболее полезным способом отличить разные нити этого типа является значение Шора (например, 85A или 60D), где большее число указывает на меньшую гибкость.

Таблица 4.5

Характеристики полиэстера

Основной показатель	Значение
Предел прочности при растяжении	более 35 МПа
Растяжение	500%
Плотность	1200 кг/м ³
Температура экструдера	220...250°C
Температура платформы	100...110 °C
Толщина слоя	0,1...0,3 мм
Толщина стенки	0,03 мм и больше
Скорость подачи пластика	20...50 мм/с
Технология 3D печати	FDM
Диаметр нити пластика	1,75 мм

Поликарбонатный ABS-сплав (PC-ABS) представляет собой прочный термопластик, сочетающий в себе прочность и термостойкость поликарбоната с гибкостью ABS. Обычно используется в автомобильной промышленности, электронике и телекоммуникациях. Является одним из наиболее широко используемых промышленных термопластов в мире.

При использовании в качестве филамента для 3D-принтера в этой нити привлекают те же преимущества, но существует компромисс – это немного более сложный процесс печати. Во-первых, поскольку PC-ABS гигроскопичен, рекомендуется выпаривать его перед печатью. Во-вторых, требуется высокая температура печати (не менее 260°C). В-третьих, он имеет тенденцию к деформации, поэтому также

необходима высокая температура печатного стола (по крайней мере, 100°C, может достигать 140°C).

PC/ABS-материалы отличаются следующими характеристиками:

- высокой стойкостью к ударным нагрузкам;
- оптимальной прочностью при растяжении и изгибе;
- климатической и химической устойчивостью;
- низким водопоглощением;
- сплав ПК/АБС – совмещает лучшие качества АБС-пластика и поликарбоната, чрезвычайно прост при переработке;
- сбалансированное соотношение ингредиентов позволяет материалу сочетать твёрдость и упругость.

Применение сплав поликарбоната и АБС-пластика:

- при оформлении интерьера и экстерьера транспортных средств (бампер, спойлер, радиатор, колпаки колёс, воздухозаборник, облицовка дверей, панель управления, компоненты аккумулятора).
- в корпусах мобильных телефонов и бытовых приборов.
- при изготовлении станков и оборудования разного назначения.
- в деталях светотехники.
- в компьютерной промышленности и оптической индустрии.
- в производстве электроинструмента, спортивного инвентаря, медицинских товаров.

Акрилонитрил стирол акрилат (ASA, АСА) – одна из достойных альтернатив ABS пластику, идеально подходит для эксплуатации в условиях окружающей среды. В связи с этим основные сферы его использования – автомобилестроение, элементы ландшафтного дизайна, технические изделия для наружного применения, рекламы.

Кроме высоких твердости, жесткости и относительной простоты 3D-печати, ASA обладает хорошей химической стойкостью, температуростойкостью и, что самое важное, формо- и цветоустойчивостью под воздействием различных факторов окружающей среды. Изделия из ABS пластика имеют тенденцию к желтению со временем, особенно при эксплуатации в уличных условиях. В случае с ASA – подобные проблемы отсутствуют. Так что скворечники и садовые гномы будут выглядеть одинаково привлекательно и через полгода или год использования.

Еще одно небольшое преимущество ASA относительно ABS – меньшая усадка во время 3D-печати. Но все равно будьте аккуратны с режимами охлаждения – ASA может становиться хрупким после 3D-печати при слишком сильном охлаждении.

Пластик ASA находит свое широкое применение при изготовлении деталей в автомобилестроительной индустрии. Это оформление элементов интерьеров автомобилей, изготовление решеток для радиаторов, а также из этого пластика изготавливаются корпуса кондиционерного оборудования, дорожные указатели, пластиковые детали для производства мотоциклов и другие изделия. Особую популярность пластик ASA завоевал как исходный материал при производстве ламповых плафонов и изделий светотехники, особенно в группе, актуальных сегодня, антивандальных изделий, так как этот вид пластика отличается повышенной ударопрочностью.

К достоинствам пластика ASA относятся его влагонепроницаемые и водоотталкивающие свойства. Также этот пластик не поддается воздействию разбавленных кислот, минеральных, смазочных масел, ASA не изменяет своих свойств при контактах с горюче-смазочными материалами. Изделия изготовлены с пластика ASA способны сохранять свою форму и не разрушатся при значительных ударных нагрузках. При использовании на открытом воздухе полимерные изделия с ASA не желтеют и не отличаются хрупкостью, не коробятся при повышенных температурах, легко поддаются окрашиванию.

Применение ASA:

- наружные детали автомобиля, решетки радиаторов, корпус зеркала заднего вида, детали сельскохозяйственных машин, детали морских и речных судов;
- корпусные детали бытовой техники, корпуса телефонов, мобильных телефонов. корпусные детали кухонного оборудования (аппаратов для варки кофе, микроволновых печей, сырорезок и др.), корпуса электрических зубных щеток, решетки воздушных кондиционеров, корпусные детали вентиляторов;
- светотехника, плафоны ламп, датчики для применения вне помещения, наружные выключатели, выключатели для ванных комнат, корпусные детали электрооборудования для эксплуатации вне помещения;
- детали корпуса спутниковой антенны, садово-парковое оборудование, разбрызгиватели для полива, тележки, оборудование для пляжей, бассейнов;
- дорожные указатели, сигнальные огни, детали наружной рекламы, детали кресел, почтовые ящики, ящики для огнетушителей;

- аксессуары для гольфа, рекреационное оборудование, оборудование для ванных комнат, игрушки, модели машин и судов, спортивные товары, доски для серфинга.

Особенности 3D-печати ASA. Рекомендаций по 3D-печати ASA вы можете найти много различных вариантов. Но в этом разделе представлены результаты тестирования режимов 3D-печати ASA от MonoFilament.

Первое, что хотелось бы отметить, это то, что для 3D-печати ASA, как и ABS предпочтительно использовать 3D-печати с закрытой камерой, чтобы предотвратить растрескивание и усадку деталей при охлаждении. Температурные режимы экструдера (в нашем случае) оптимальные были от 250 до 255°C, на выбор температуры так же влияет скорость печати, чем выше скорость тем выше необходима температура. Если вы хотите получить хорошее качество печати и высокую адгезию между слоями, то печатать ASA нужно на низких скоростях 30...40 мм/с. Но не забывайте, что это только рекомендации, и все зависит от требований, предъявляемых к вашему изделию. Это связано с тем, что ASA при быстром охлаждении склонен к деламинации. Хотелось бы отметить, что для ASA температура экструдера может колебаться в диапазоне от 245 до 265°C в зависимости от расхождения точности показаний температуры на разных сборках 3D-принтеров. Температура платформы 115...125°C. При температуре платформы ниже 110 °C наблюдалась межслойная деламинация даже в закрытом принтере (рис. 4.19).

Несмотря на использование термоковрика для 3D-печати Bluepad от компании FLASHFORGE, присутствует отлипание модели от стола. Чтобы полностью защитить деталь от коробления мы сделали рафт с ABS+, что помогло избавиться от этой проблемы, а для печати на чистое стекло – лучше дополнительно использовать раствор ABS в ацетоне или другие адгезивы.



Рис. 4.19. Межслойная деламация

Если ваша модель требует использования поддержек и рафта, то при печати ASA отделить их будет очень сложно. Лучше всего в этом случае для поддержек использовать растворимые поддержки с HIPS пластика.

При печати маленького бокса (6x4x2см) с крышкой (это была одна модель) наблюдалась небольшая усадка около 0,8...1%, примерно, как и у ABS пластика.

Для получения изделия с высокими физико-механическими характеристиками и высокой межслойной адгезией стоит использовать высокие температуры 3D-печати – более 250 °С экструдера и 115...150°C платформы с низкой скоростью печати – 30...40мм/сек.

Напечатанные изделия очень хорошо шлифуются и обрабатываются парами ацетона или этилацетата (рис. 4.20).



Рис. 4.20. Внешний вид изделия из ASA пластика после окончательной обработки

Недостатком ASA пластика, по большому счету, можно считать присутствие запаха стирола при 3D-печати, и необходимым есть использование помещений с хорошей вентиляцией.

Carbon Fiber (угленасыленный пластик) – это первая специальная разработка от европейской компании ColorFabb, предназначенная для изготовления деталей высокой жесткости. 3D-пластик *Carbon Fiber XT-CF20* представляет собой объединение углеродного волокна (20 %) и композитного материала на основе сложного сополиэфира (PLA, ABS, PETG или нейлон). Такое сочетание обеспечивает высокую прочность, небольшой вес и приятную матовую поверхность печатных изделий. 3D пластик *Carbon Fiber XT-CF20* обладает высокой ударной вязкостью и высокой прочностью расплава. За счет этих характеристик материал идеально подходит для применения в изготовлении функциональных моделей и прототипов, а также в создании готовых изделий. 3D-пластик *Carbon Fiber XT-CF20* от ColorFabb подходит для применения практически во всех моделях 3D-принтеров, среди которых такие устройства, как Ultimaker, Makerbot, Leapfrog Creator, CreatBot, Prusa и т.д.

Представленный материал имеет ряд неоспоримых преимуществ. В частности, 3D пластик *Carbon Fiber XT-CF20* отличается:

- чрезвычайно высоким модулем упругости на изгиб (в 2 раза превышает аналогичное значение для PLA пластика);
- умеренным удлинением на разрыв;
- прочностью;
- высокой температурой стеклования;
- очень высоким значением прочности расплава;
- высокой вязкостью расплава;
- хорошей размерной точностью и стабильностью;
- практически полным отсутствием запаха;
- легкостью в постобработке;
- приятной матовой поверхностью создаваемых изделий (рис. 4.21).

В табл. 4.6 приведены различные характеристики и параметры печати пластиком *Carbon Fiber XT-CF20*.

ColorFabb XT Clear является отличной альтернативой PLA пластику. XT пластик можно использовать даже на 3D-принтерах без подогрева стола. Основным компонентом *ColorFabb XT Clear* является знакомый многим пластик PETG, которой характеризуется огромной долговечностью и высокой температурой плавления.



Рис. 4.21. Внешний вид модели, напечатанной из углеродсодержащего пластика Carbon Fiber XT-CF20

Материал обладает определенной эластичностью, зависящей от толщины. Если напечатанную деталь гнуть, но не ломать, то она вернется к прежней форме. Поверхность моделей выходит несколько глянцевой, что может быть весьма привлекательно в ряде случаев.

Таблица 4.6

Свойства пластика Carbon Fiber XT-CF20

Удельная плотность	1,35 гр/см ³
Литейная усадка	0,2 – 0,4%
Температура тепловой деформации (1,81 МПа)	65 °С
Поверхностное сопротивление	10 ⁹ Ом
Максимально допустимое содержание влаги	0,02%
Температура плавления	235 – 255 °С
Температура литья	60 – 75 °С
Предел прочности на разрыв	76 МПа
Относительное удлинение на разрыв	7,5%
Предел прочности на изгиб	110 МПа
Модуль упругости на изгиб	6,2 ГПа
Ударная вязкость по Изоду, с надрезом	6 кДж/м ²
Ударная вязкость по Изоду, без надреза	60 кДж/м ²
Температура печати	240 – 260 °С
Скорость печати	40 – 70 мм/с
Температура рабочей платформы	60 – 70 °С

Особенности ColorFabb XT Clear:

- прозрачный;
- прочный;
- немного гибкий (не рвется);
- имеет термоусадку сравнимую с PLA;
- можно использовать на принтерах без подогрева платформы;
- высокотемпературный (не боится бытового повышения температуры).

PLA-CCF (Carbon Fiber) – это материал с введением в PLA пластик 10% углеродных волокон для улучшения механических свойств изделий. Изделия, полученные из этого материала более жесткие, обеспечивают отличную структурную прочность и адгезию между слоями при очень низкой деформационной усадке. PLA-CCF жесткий и легкий по сравнению с обычным PLA, но он более хрупкий.

Этот материал не более прочный, а более жесткий, что означает увеличение структурной опоры конструкции, делая ее менее гибкой. Такие свойства материала делают его идеальным для создания таких изделий как корпуса дронов или радиоуправляемых машин, рам, кожухов, инструментов и других изделий которые не должны прогибаться.

PLA CCF (Carbon Fiber) оптимизирован для 3D-печати, углеродные волокна достаточно короткие, чтобы не забивать сопло экструдера принтера, но в то же время достаточно длинные, чтобы обеспечить жесткость изделий. Этот материал является достаточно абразивным, поэтому при длительном использовании может привести к износу сопла экструдера.

4.3. Фотополимеры для аддитивных технологий

Особое место в области аддитивного производства занимают фотополимерные смолы. Фотополимерные материалы используются в 3D-принтерах, работающих по технологиям MJM, SLA и PolyJet. В эту группу объединены вещества, которые послойно отверждаются под действием ультрафиолетового излучения или лазера.

Основные характеристики фотополимерных материалов:

- высокая точность и детализация;
- гладкие поверхности готовых изделий;
- наличие выжигаемых материалов;

- относительная хрупкость (за исключением нескольких материалов);
- низкая температура размягчения и деформации у большинства материалов.

В зависимости от типа материала, применяемой технологии и оборудования, фотополимерные материалы могут решать широкий круг производственных, творческих и научных задач:

- печать мастер-моделей для литья в силикон;
- печать выжигаемых литейных мастер-моделей;
- быстрое прототипирование для различных целей;
- печать образцов для проверки собираемости;
- производство тестовых образцов продукции;
- печать пресс-форм для небольших серий.

Различают фотополимеры для профессиональных и промышленных 3D-принтеров.

Фотополимеры для **профессиональных 3D-принтеров**. К этой группе относятся вещества, используемые для построения в большинстве 3D-принтеров серии ProJet компании 3D Systems и 3D-принтерах серии Objet компании Stratasys:

– фотополимеры VisiJet серий M3, M5 и FTX – применяются в 3D-принтерах ProJet. Общее количество – около 20. Каждый из материалов обладает одним характерным свойством (например, повышенная прочность, выжигаемость, прозрачность и пр.);

– фотополимеры серий Vera и Tanga – применяются в 3D-принтерах Objet. Каждый материал (также как и в случае с VisiJet) отличается характерными свойствами, прозрачностью или цветом. Подробнее с характеристиками каждого из материалов вы можете ознакомиться здесь.

Фотополимеры для **промышленных 3D-принтеров**:

– материалы серии VisiJet SL – используются в промышленных SLA-машинах ProJet 6000/7000 компании 3D Systems. Включают в себя максимальный выбор физических свойств;

– фотополимеры серии Somos – применяются в 3D-принтерах компании Uniontech. Есть водостойкие, термостойкие, высокопрочные, прозрачные и другие материалы.

Более подробно о фотополимерах для **профессиональных 3D-принтеров**.

Компания 3D Systems производит широкую линейку материалов для серии профессиональных 3D-принтеров ProJet: фотополимеры, пластик, воск.

VisiJet M3 Black – очень прочный материал черного цвета. Схож по качеству поверхности изделиями, изготовленными с помощью прямого отлива. Используется в сферах, где необходима высокая прочность и качество поверхностей. Обеспечивает потрясающую детализацию. Материал VisiJet M3/M5 Black обладает прекрасными физическими свойствами. Он применяется в функциональном тестировании, производстве инструментов и изготовлении конечных деталей. VisiJet M3 Black используется там, где необходима быстрая и качественная печать очень прочных и гибких изделий: в промышленности, автомобилестроении, производстве корпусов электроприборов, сантехнических изделий и других отраслях (рис. 4.22).



Рис. 4.22. Пример изделий, напечатанных из VisiJet M3 Black

VisiJet M3 Crystal – полупрозрачный и очень прочный пластик. Прекрасно подходит для проверки функциональности, производства готовой продукции и прототипов. Обладает шестым классом биосовместимости, благодаря чему может применяться в медицине. Материал VisiJet M3 Crystal применяется также в промышленности и дизайне. Из него изготавливают очень прочные детали и сложные конструкции с определенной степенью прозрачности, когда необходим визуальный доступ внутрь изделия. Технические характеристики фотополимера VisiJet M3 Crystal приведены в табл. 4.7.

VisiJet M3 Navy – универсальный материал, предназначенный для изготовления пластиковых моделей различной формы и сфер применения. Обеспечивает высокую детализацию и качество поверхностей. Этот материал применяют для производства выжигаемых мастер-моделей, по которым изготавливаются литейные формы. Сферы применения: промышленность, медицина, ювелирное производст-

во, металлургия, автомобилестроение, приборостроение (рис. 4.23).
Зольность – 0,01%.

Таблица 4.7

Технические характеристики фотополимера VisiJet M3 Crystal

Показатель	Значение
Плотность при 80 °С, г/см ³	1,02
Прочность на разрыв, МПа	42,4
Модуль упругости при растяжении, МПа	1463
Относительное удлинение при разрыве, %	6,83
Прочность на изгиб, МПа	49
Термическая деформация, °С	56



Рис. 4.23. Пример изделий, напечатанных из VisiJet M3 Navy

VisiJet M3 Procast – этот материал обеспечивает наилучшее качество моделей для точного литья. Идеально подходит для высокоточного производства: тонких медицинских инструментов, ювелирных изделий, микроэлектроники, металлических деталей. Зольность – 0,01%. Также *VisiJet M3 Procast* используется для создания высокоточных выжигаемых мастер-моделей. Прототипы, созданные с использованием этого материала, обеспечивают высокую детализацию и качество поверхностей. Сферы применения: микроэлектроника, медицина, стоматология, ювелирное производство, автомобилестроение, приборостроение.

VisiJet M3 Proplast – это экономичный полупрозрачный материал для построения самого широкого спектра моделей. *VisiJet M3 Proplast* используется для печати широкого спектра изделий в самых разных сферах. Кроме того, он может использоваться для производства выжигаемых моделей для точного литья.

VisiJet M3 Techplast – серый пластиковый материал, обеспечивающий экономичную 3D-печать моделей для самых разных сфер. *VisiJet M3 Techplast* применяется для печати широкого спектра изделий в самых разных сферах: производство, дизайн, металлургия, машиностроение, медицина и другие (рис. 4.24). Этот материал может применяться для производства выжигаемых мастер-моделей.

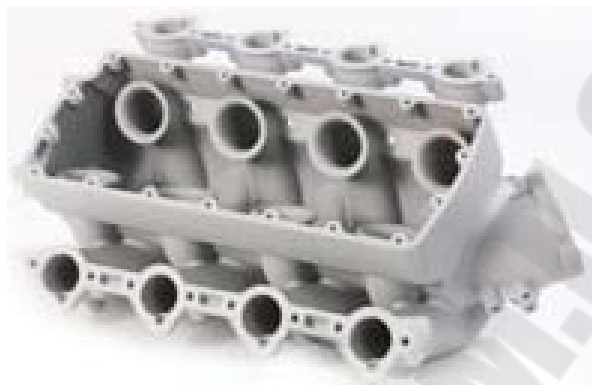


Рис. 4.24. Изделие, напечатанное на 3D-принтере из *VisiJet M3 Navy*

VisiJet M3/M5-X – полимерный материал, полностью имитирующий свойства ABS-пластика. Идеален для быстрого прототипирования, проверки формы, дизайна, функциональности. Очень прочный и устойчивый к воздействию высоких температур. *VisiJet M3/M5-X* применяется для печати широкого спектра изделий в самых разных сферах: производство, дизайн, металлургия, машиностроение, медицина и других. Его используют везде, где необходимы очень прочные модели с заранее известными характеристиками.

VisiJet M5 MX – специальный инженерный материал, по своим свойствам и внешнему виду максимально близкий к промышленному пластику. Используется для функционального тестирования, оценки формы и дизайна, быстрого изготовления готовой продукции. Имеет полупрозрачный янтарный цвет. Применяется для быстрого прототипирования широкого спектра изделий в самых разных сферах: производство, дизайн, металлургия, машиностроение, медицина и других.

VeroClear – фотополимерный материал, с помощью которого вы сможете создавать как совершенно прозрачные, так и тонированные изделия с разной степенью прозрачности. Он демонстрирует прекрасную стабильность формы и прочность, имитируя полупрозрачную пластмассу. С его помощью изготавливают различные изделия: от очков и светопропускаемых элементов до медицинских устройств. В со-

четании с материалами другого цвета, можно получать уникальные изделия с узорами и сложной окраской. Объединение VeroClear с эластичными материалами позволит печатать модели с нужными физическими свойствами.

Rigur – это фотополимер нового поколения, имитирующий свойства полипропилена. Он эластичен, обладает улучшенной ударной вязкостью, прекрасно держит форму и обеспечивает гладкую поверхность изделий. Материал Rigur обычно используется для быстрого создания моделей, испытания соответствия, формы и функциональности для изделий точной подгонки, подвижных и гибких изделий, упаковок и другой продукции (рис. 4.25).



Рис. 4.25. Изделия, созданные из фотополимера Rigur

RGD720 – универсальный полимерный материал, имитирующий стандартную прозрачную пластмассу. Сочетает гладкость поверхности и прекрасную формоустойчивость. Благодаря сочетанию прозрачности, формоустойчивости и гладкости поверхности, прозрачный фотополимер RGD720 позволяет создавать прозрачные и цветные полупрозрачные модели изделий: от очков и светопроницаемых покрытий до медицинских устройств.

VeroWhite – жидкий полимер, который затвердевает под действием ультрафиолета. Однотонный белый материал VeroWhitePlus может применяться для создания прототипов, для которых особенно важен визуальный (зрительный) анализ формы. Именно белый цвет позволяет точнее всего воспринимать форму. Семейство материалов Vero включает в себя не только белый, но и черный, голубой и серый цвета и позволяет пользователям принтеров Eden изготавливать непрозрачные модели, которые имеют максимальное сходство с конечным изделием. Материалы обладают высокими механическими свойствами и способностью выдерживать нагрузки на изгиб.

DurusWhite – материал, специально разработанный для 3D-принтеров Objet, использующих технологию PolyJet. Однотонный бе-

лый материал DurusWhite, аналогичный полипропилену, может применяться для создания элементов типа защелок, которые будут использоваться многократно.

TangoGray и *TangoBlack* – жидкие полимеры, которые затвердевают под действием ультрафиолета. Это резиноподобные гибкие материалы. Модели из этих материалов получаются очень похожими на конечные изделия, особенно по тактильным ощущениям. Использование таких материалов открывает новые возможности для систем печати Eden.

RGD525 – термостойкий материал, обладающий прекрасной формостойкостью. Деформационная теплостойкость 63...67 °С. Термальная обработка в программируемой печи может увеличить этот показатель до 80 °С.

Термостойкий материал имитирует температурные характеристики стандартной пластмассы, что идеально подходит для температурных испытаний статических деталей (рис. 4.26):

- испытание соответствия и функциональное температурное исследование статических деталей;
- детали высокой четкости, требующие превосходного качества поверхности;
- модели для выставки в условиях очень яркой освещенности;
- термоустойчивые монтажные и крепежные элементы;
- постобработка методами окрашивания, оклеивания или металлизации;
- модели для перевозки;
- краны, трубы и бытовая техника;
- испытания горячим воздухом или водой.

RGD525 может сочетаться с эластичным материалом и создавать гибкий ряд материалов с регулируемыми свойствами.



Рис. 4.26. Примеры изделий из фотополимера RGD525

Биосовместимый фотополимер *MED610* обладает отличной прозрачностью, жесткостью, биосовместимостью, сохранением формы в течение долгого времени. Он применяется в медицине и стоматологии для изготовления стоматологических кап, ортодонтических приспособлений и хирургических ортопедических гид. Его свойства представлены в табл. 4.8.

Таблица 4.8

Технические характеристики фотополимера VisiJet M3 Crystal

Показатель	Значение
Прочность на разрыв, МПа	50...65
Модуль упругости при растяжении, ГПа	2...3
Относительное удлинение при разрыве, %	10...25
Прочность на изгиб, МПа	75...110
Ударная вязкость по Изоду (с надрезом), дж/м ²	20...30
Поглощение воды, %	1,1...1,5

Фотополимеры для *промышленных 3D-принтеров*. Материалы линейки VisiJet SL позволяет создавать модели самой высокой сложности и самого высокого качества для удовлетворения широкого спектра коммерческих и производственных задач. Ниже представлены основные отличительные особенности и преимущества каждого фотополимера.

VisiJet SL Flex. Имеет свойства полипропилена, белый (непрозрачный), обладает высокой гибкостью и сохранением формы, высоким разрешением и точностью деталей, отлично подходит для защелкивающихся устройств.

VisiJet SL Clear. Обладает свойствами поликарбоната, кристальной прозрачностью, твердостью, долговечностью, биосовместимостью. Подходит для печати выставочных экземпляров, а также для получения изделий методом QuickCast.

VisiJet SL Tough. Имеет свойства полипропилена и ABS-пластика. Серый и непрозрачный, прочный, ударостойкий. Применяется в дизайне и для изготовления силиконовых пресс-форм.

VisiJet SL Impact. Также обладает свойствами полипропилена и ABS-пластика. Белый и непрозрачный, прочный, ударостойкий. Применяется для изготовления различных приспособлений в сборочном производстве.

VisiJet SL Black. Имеет свойства ABS-пластика. Черного цвета, прочный и ударостойкий. Применяется для изготовления разнообразных деталей в автомобилестроении и товаров народного потребления. Идеален для изготовления электронных корпусов.

VisiJet SL e-Stone – заменитель зуботехнического гипса. Медицинский материал, применяемый для создания рабочих моделей для зубных протезов, для реставрации коронок и зубных мостов, используется в процессе ортодонтической термоформовки.

VisiJet SL HiTemp. Этот полупрозрачный фотополимер обладает температуростойкостью до +130°C, влаго- и химстойкостью. Подходит для изготовления различных изделий в различных отраслях машиностроения, приборостроения и др. (рис. 4.27, *а*).

VisiJet SL Jewel. Данный фотополимер синего цвета обладает низкой усадкой, высокой точностью при построении изделий ювелирного назначения, низкой стоимостью (рис. 4.27, *б*).



а)

б)

Рис. 4.27. Примеры изделий из фотополимера VisiJet SL HiTemp (*а*) и VisiJet SL Jewel (*б*)

Для промышленного использования также разработана целая серия фотополимерных смол марки Assura.

Assura 25 Plastic – белый и непрозрачный мягкий, высокоточный материал со свойствами, близкими к полипропилену и ABS-пластику. Для материала характерны гибкость и эластичность.

Обладает рядом преимуществ:

- внешний вид и свойства, повторяющие свойства литого полипропилена;
- высокая гибкость и способность принимать исходную форму после деформаций;
- превосходная точность;

- расширенные возможности для моделирования;
- позволяет создавать надежные и прочные функциональные прототипы;

- используется для создания мастер-моделей для литья;
- максимальное качество и надежность.

Сферы применения: полноценные функциональные узлы и элементы конструкций для автомобильной промышленности, бытовой электроники, игрушек, предметов с защелкивающимися корпусами; мастер-модели для литья в силикон; для ускорения производства путем замены технологий ЧПУ-обработки ABS-пластика и полипропилена на 3D-печать; концептуальные и маркетинговые модели.

Accura Amethyst – специальный материал, предназначенный для ювелирного производства. Позволяет создавать максимально точные мастер-модели с высочайшим разрешением.

Преимущества материала:

- высочайшая точность;
- исключительная детализация;
- параметры материала обеспечивают высокую теплостойкость;
- детали контрастного пурпурного цвета легко отличимы от других материалов в технологии формовки;
- материал может использоваться для непосредственного литья.

Сферы применения: печать мастер-моделей, используемых для создания резиновых литейных форм в ювелирном деле; концептуальные модели высокого разрешения.

Accura Bluestone – жесткий и прочный нано-композит для наиболее требовательных задач, требующих высочайшего качества материала.

Преимущества материала

- исключительная жесткость;
- устойчивость к высоким температурам;
- высочайшая точность и влагостойкость;
- высокое сопротивление к деформациям даже при больших нагрузках;
- выдерживают температуру 250°C;
- детали сохраняют свойства в течение долгого времени;

– отличные механические свойства материала сохраняются даже на длинных и вытянутых деталях.

Сферы применения: тестирование аэродинамики моделей в сфере автоспорта и авиации; элементы осветительных приборов, подвергающихся нагреву от электрических компонентов; корпуса электрических и механических компонентов; ёмкости, взаимодействующие с водой и другими жидкостями; детали для силовых агрегатов автомобилей; корпуса и контейнеры, требующие высокой жесткости и прочности; изоляционные компоненты, разъемы, адаптеры, розетки. В ряде случаев может заменять керамические элементы, используемые в электронике. Свойства Accura Bluestone представлены в табл. 4.9.

Таблица 4.9

Технические характеристики фотополимера Accura Bluestone

Показатель	Значение
Прочность на разрыв, МПа	66...68
Модуль упругости при растяжении, ГПа	7,6...11,7
Относительное удлинение при разрыве, %	1,4...2,4
Прочность на изгиб, МПа	124...154
Ударная прочность, дж/м	13...17
Температура деформации (УФ-отверждение), °С	65
Температура деформации (с 120°С пост-отверждением), °С	267...284
Коэффициент теплового расширения, мкм / м °С	33...44
Температура стеклования, °С	71...83
Твердость по Шору	92

Accura CastPro – точно дозируемый материал, разработанный для осуществления высококачественного литья по технологии QuickCast.

Преимущества:

- совместим со многими металлами;
- устойчивость к высокой влажности и жидкостям;
- улучшенный показатель теплового расширения;
- высокая точность и стабильность моделей;
- устойчивость к горению;
- материал повышает эффективность литья.

Сферы применения: литье по выплавляемым моделям; создание форм и шаблонов QuickCas; прототипы литых изделий.

Accura CeraMAX Composite – жесткий керамический армированный композитный материал с высочайшими тепло-, влаго- и износостойкостью.

Преимущества материала:

- обладает физическими свойствами пластика и керамики;
- высокая термостойкость;
- влагостойкость и жесткость;
- выдерживают температуру до 220 °С;
- модели очень стойки к износу при интенсивном применении;
- детали сохраняют свойства и размеры в течение длительного периода.

Сферы применения: элементы конструкций, требующие высокой тепло- и износостойкости; жесткие конструкции и функциональные прототипы; композитные компоненты со свойствами, присущими керамическим; модели произведений искусства и архивных моделей; влагоустойчивые модели; автомобильная и аэрокосмическая промышленность (рис. 4.28).



Рис. 4.28. Примеры изделий из фотополимера *Accura CeraMAX Composite*

Accura ClearVue – полностью прозрачный пластик, имитирующий свойства и внешний вид поликарбоната и ABS-пластика.

Преимущества: высокая четкость и прозрачность; прочность и жесткость; влагостойкость.

Сферы применения: создание прототипов общего назначения; модели, требующие исключительной прозрачности материала; фары и линзы; модели для наблюдения потока жидкости внутри различных

узлов; прозрачные конструкции; сложные конструкции с защелкивающимися элементами; медицинское оборудование (рис. 4.29).



Рис. 4.29. Примеры изделий из фотополимера *Accura ClearVue*

Accura e-Stone – точный и прочный материал для создания стоматологических моделей. Материал имитирует традиционные гипсовые модели для создания слепков. Применяется для изготовления стоматологических моделей с применением цифровых технологий; создания учебных и рабочих моделей коронок и мостов; ортодонтических рабочих и учебных моделей.

Преимущества:

- адаптирован к стандартной стоматологической лабораторной практике;
- повышенная детализации моделей;
- возможность повторного использования.

Accura Peak – жесткий, высокоточный пластик с отличной термостойкостью и влагостойкостью. Применяется для изделий, находящихся в условиях высоких температур; создания оборудования, работающего с водой и другими жидкостями; получения моделей для тестирования аэродинамики; изготовления светильников, датчиков, чайников и прочих подобных приборов (рис. 4.30).



Рис. 4.30. Корпуса электрочайников из фотополимера *Accura Peak*

Accura Xtreme White 200 – сверхжесткий и прочный пластик, напоминающий по свойствам полипропилен или ABS-пластик.

Преимущества:

- исключительно жесткий и прочный;
- непревзойденная прочность и сопротивляемость ударам;
- подходит для сборки корпусов и функционального тестирования;
- идеален для создания литевых мастер-моделей.

Сферы применения: прототипирование; защелкивающиеся конструкции; прочные корпуса; компоненты бытовой электроники; мастер-модели для силиконовых формовок.

4.4. Экзотические материалы для аддитивных технологий

К экзотическим материалам для формирования изделий методами аддитивного синтеза можно отнести: древесно- и керамиконаполненные материалы, биоразлагаемый, токопроводящий, ферромагнитный, светящийся в темноте, изменяющие свет в зависимости от температуры материалы на основе пластиков.

На создание филамента *Lay-Ceramic* сотрудников компании Kai Parthy вдохновил Dries Verbruggen, который уже несколько лет работает над экструдерами для фарфоровой массы.

В отличие от филамента PORO-LAY, который становится весьма пористым после промывки водой, Lay-ceramic – плотный материал. «Я пытался соединить керамический порошок (начал я эти эксперименты более двух лет назад) со своими полимерными основами, и наблюдал, что произойдет с полученным материалом в процессе:

- 1) печати на моем домашнем гергар-е.
- 2) выжигания полимерного компонента в печи/духовке при контролируемой температуре.
- 3) обжига объекта до превращения глины в керамику при 1200°C.
- 4) глазирования объекта эмалью, для придания ему водонепроницаемых или декоративных свойств» – говорит Кай.

Из филамента Lay-ceramic можно создавать предметы, которые потом можно обжечь и превратить в керамику (рис. 4.31).

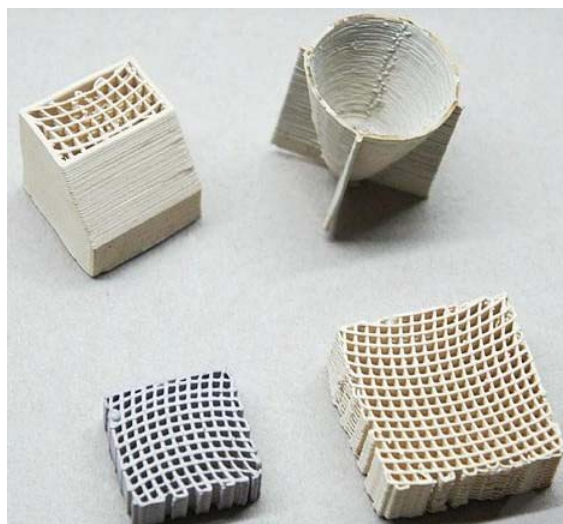


Рис. 4.31. Изделя, полученные на 3D-принтере из керамического филамента

После того, как изделие отпечатано, эта «зеленая» керамика должна еще пройти процесс термообработки чтобы превратиться в прочное, готовое керамическое изделие. Процесс термообработки состоит из двух стадий:

- 1) процесс поэтапного выжигания полимерного компонента. Температура должна быть в диапазоне от 250 до 500°C.
- 2) процесс обжига. Температура достигает 1200°C.

Полимерная глина широко используется в декоративно-прикладном искусстве. Применяется для изготовления:

- сувениров, украшений, бижутерии;
- предметов интерьера;
- букетов и цветочных композиций;
- ёлочных игрушек;
- авторских кукол.

Полимерная глина позволяет передать тонкие скульптурные детали, эффективно имитировать различные материалы и текстуры. Характерным отличием от пластилина является возможность длительного хранения изделий.

Wood или **Woodfill (древеснонаполненный)** – это PLA, в который добавляют очень мелкие древесные опилки. В результате чего, изготовленные с применением данного пластика изделия получают фактуру древесины (рис. 4.32).



Рис. 4.32. Внешний вид моделей из древеснонаполненного пластика

Используется в декоративных целях. Из него можно печатать изделия, которые будут хорошо смотреться на полке или на столе. Чашки, фигурки, сувениры. Также можно изготавливать архитектурные макеты.

Параметры печати:

Температура экструзии – 190-230°C;

Температура стола – 20-60°C;

Обдув – желателен;

Межслойная адгезия – средняя;

Адгезия к столу – хорошая;

Технические характеристики зависят от степени наполнения древесными волокнами. По характеристикам почти идентичен обычному PLA, но – чем больше древесных волокон в него добавлено, тем меньше прочность и упругость конечных объектов.

Меняя температуру экструдера, можно изменять оттенки и текстуру получаемого изделия (рис. 4.33).



Рис. 4.33. Изменение оттенка моделей в зависимости от температуры печати

Достоинства древеснонаполненных пластиков: легкость печати, внешний вид и фактура максимально приближены к древесине, приятные тактильные ощущения.

Недостатки: невозможность печати узкими соплами (забивается), чуть большая абразивность, прочность изделий снижена, по сравнению с классическим PLA.

LAYWOO-D3 пластик – специальный расходный материал, рассчитанный на имитацию древесины. Фактически, Laywoo-D3 содержит микроскопические частицы древесины, что и обуславливает уникальный внешний вид и некоторые физические характеристики готовых изделий. Объем натуральной древесины составляет около 40%. В качестве связующего материала используется термопластик наподобие полилактида (PLA). Как результат, материал легко поддается экструзии принтерами, оптимизированными для печати популярными PLA и ABS-пластиковыми.

Laywoo-D3 весьма неприхотлив, не требуя климатического контроля рабочей камеры или подогрева столика. Температура экструзии варьируется от 185 °С до 230 °С. При этом экструзия при относительно низкой температуре дает результат светлых оттенков, а при высокой – темного цвета.

Таким образом, имеется возможность визуального имитирования годовалых колец за счет изменения температурного режима в ходе печати.

Материал прекрасно поддается механической обработке, позволяя сверлить и шлифовать готовые изделия. Кроме того, Laywoo-D3 может быть окрашен или лакирован. Интересный момент: так как для производства используются органические материалы, Laywoo-D3 не имеет характерного для ABS или нейлона «пластикового» запаха. Неокрашенные модели имеют запах натуральной древесины. Также, использование органических элементов означает отсутствие вредных испарений при печати и не токсичность готовых изделий, что позволяет печатать пищевую тару и игрушки.

В итоге можно выделить основные достоинства Laywoo-D3:

- почти нулевая деформация;
- во время печати возможно делать поверхность грубой, гладкой или чередовать;
- можно печатать годовые кольца;
- хорошо прилипает к платформе, не требует подогреваемой платформы;

– рекомендуемая температура экструдера – от 185°C (для светлого цвета) до 230°C (темный цвет);

– материал состоит на 40% из дерева;

Laywoo-D3 производится компанией немецкой компанией RepRap GmbH по спецификациям изобретателя материала, Кая Парти. Материал доступен в виде мотков нити диаметром 1,75мм или 3мм – стандартного размера для FDM-принтеров.

Биоразлагаемые пластики. Интерес к новым, экологичным материалам, усилившийся в последние десятилетия, ожидаемо имел последствия также и в области пластмасс и синтетических смол. Концепция создания материалов из натуральных материалов биологического происхождения прочно заняло умы изобретателей в этой сфере.

Следует уточнить, что широко употребляемый термин «биопластики» не является характеристичным определением одной группы веществ и может относиться к полимерам различного происхождения.

Так, следует разделять биоосновные (bio-based) и биоразлагаемые (biodegradable) пластики. Если первый предполагает получение мономера из природного сырья, а затем полимеризацию мономера в обычные пластики (ПЭ, ПА, ПЭТ и др.), то для вторых ключевой аспект – это возможность быстрого разложения пластика в естественной среде в течение короткого времени.

Пример: Из биологического сырья получен этиловый спирт, из которого произведен этилен. При полимеризации этилена получен полиэтилен (ПЭ). Такой ПЭ можно отнести к биоосновным (поскольку он был произведен из естественного сырья), но при этом продукт никак не отличим от ПЭ, полученного из нефтяного сырья.

В то же время полибутилсукцинат (PBS), являющийся биоразлагаемым пластиком, может быть получен из н-бутана, являющийся продуктом C₄-фракции.

По данным Европейского института биопластиков (рис. 4.34), мировые мощности по производству биопластиков составляют 4,16 млн. т, что в сравнении с рынком обычных пластиков составляет менее 1%. Только 12% от этих мощностей составляют мощности производства непосредственно биоразлагаемых пластиков.



Рис. 4.34. Мировые мощности производства биопластиков

В структуре потребления биоразлагаемых пластиков (рис. 4.35) в мире до 75% занимает упаковка. Другими секторами потребления являются: общественное питание и фастфуд – до 9%, волокна и нити – 4%, медицина – 4% и агрохимия – 2%.

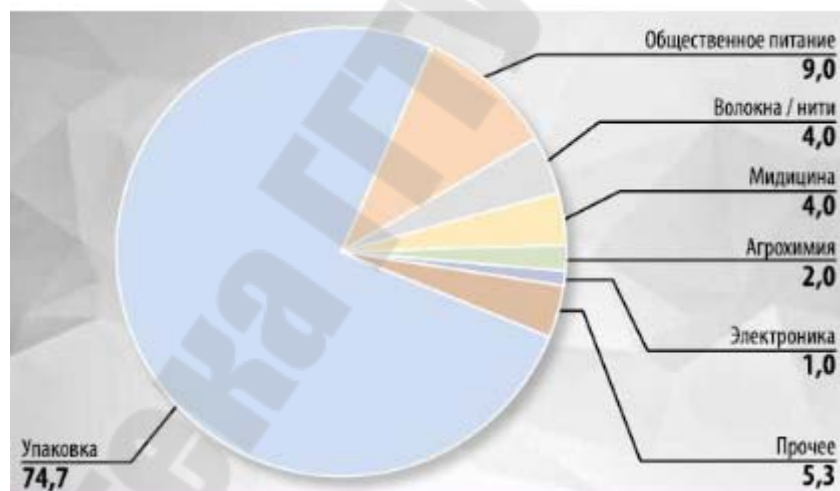


Рис. 4.35. Структура потребления биоразлагаемых пластиков

Столь большое значение упаковки в секторе можно объяснить самой идеей биоразлагаемых пластиков: снизить нагрузку на экосистему со стороны использованных упаковочных материалов, которые составляют значительную часть от массы бытовых отходов.

В отличие от абсолютного большинства пластмасс биоразлагаемые полимеры могут расщепляться в условиях окружающей среды с помощью микроорганизмов, таких как бактерии или грибки. Поли-

мер, как правило, считается биоразлагаемым, если вся его масса разлагается в почве или воде за период в шесть месяцев. Во многих случаях продуктами распада являются углекислый газ и вода.

Полимеры, поддающиеся биологическому разложению, были разработаны несколько десятилетий назад, но их полномасштабное коммерческое применение разворачивалось очень медленно. Это происходило оттого, что они, в целом, были более затратными и имели менее устойчивые физические свойства, чем у традиционных пластмасс. Кроме того, не существовало достаточных стимулов для производителей изделий из пластмасс для того, чтобы включать биоразлагаемые материалы в свою продукцию.

Так, хорошо известный советскому потребителю биополимер на основе вискозы – целлофан – в полной мере отвечал концепции экологически чистых материалов, быстроразлагающихся в природе, но был быстро вытеснен БОПП-пленками и пленками из ПЭ и лавсана за счет их лучших механических характеристик и химической стойкости. Теперь их, в свою очередь, будет вытеснять новое поколение биоразлагаемых полимеров.

На развитие биоразлагаемых пластиков оказали существенное влияние два фактора:

- 1) законодательное ограничение использования упаковки из «обычных» пластиков в ряде стран по ряду причин.
- 2) развитие технологий, позволяющих снизить производственные издержки и улучшить их механические свойства

Мировое потребление биоразлагаемых пластиков развивается высокими темпами (рис. 4.36). Среднегодовой рост составляет 27%. В период с 2012 по 2016 г. потребление выросло в 2,7 раза. Темпы роста потребления превысили темпы, предсказанные ранее рядом экспертов.



Рис. 4.36. Мировое потребление биоразлагаемых пластиков, тыс. т

Контейнеры, пленки и пеноматериалы, изготовленные из биоразлагаемых полимеров, используются для упаковки мяса, молочных продуктов, выпечки и пр. Другим наиболее распространенным применением являются одноразовые бутылки и стаканчики для воды, молока, соков и прочих напитков, тарелки, миски и поддоны. Еще одним рынком сбыта для таких материалов является производство мешков для сбора и компостирования пищевых отходов, а также пакетов для супермаркетов. Развивающимся применением этих полимеров является рынок сельскохозяйственных пленок.

В структуре биоразлагаемых пластиков (рис. 4.37) наибольшее (до 43%) место занимает полилактид (polylactic acid, PLA), являясь наиболее типичным и распространенным биопластиком, схожим по свойствам с АБС-пластиками, полиэтиленом и полистиролом. Другим распространенным биоразлагаемым пластиком в этом ряду является полибутилсукцинат (PBS), аналог полипропилена, полибутиратадипинтерeftалат (PBAT) – 18%, полигидроксибутират (PHB), другие полигидроксиалконаты – 11%.



Рис. 4.37. Структура и соотношение биоразлагаемых пластиков

Крупнейшими компаниями-производителями биоразлагаемых пластиков являются в США: NatureWorks, в Европе – BASF, Novamont, в Японии Mitsubishi Chemicals.

В большой степени развитию биоразлагаемых пластмасс способствуют законодательные ограничения использования упаковки из обычных пластиков в ряде стран:

- Австралия. В 2004 власти ввели полный запрет полиэтиленовых пакетов;
- Бангладеш. Использование полиэтиленовых пакетов запрещено полностью после того, как было обнаружено, что они,

засорив дренажные системы, явились основной причиной наводнений, затопивших в 1988 и 1998 гг. около 70 % территории страны;

- Дания. В 1994 г введен налог на полиэтиленовые пакеты, которые торговля раздает покупателям бесплатно;
- Ирландия. С 2002 г власти установили минимальную стоимость полиэтиленового пакета, значительно превышающую его реальную цену;
- Италия. Запрещено любое использование одноразовых полиэтиленовых пакетов в торговле;
- Калифорния (США). С 2003 г полимерные пакеты запрещены к использованию во всех торговых центрах;
- Тайвань. С 2003 г полимерные пакеты запрещены к использованию во всех торговых центрах;
- Китай. С 2003 г полимерные пакеты запрещены к использованию во всех торговых центрах;
- Латвия. На одноразовые полиэтиленовые пакеты в супермаркетах введен дополнительный налог;
- Кения, Руанда, Танзания. Полиэтиленовые пакеты полностью запрещены в этих странах.

Существует принципиальная возможность получения продуктов высокого передела из природного сырья. Так, из древесной щепы, себестоимость которой составляет не более 40 долл. за 1 т, возможно получение ряда продуктов, среди которых, помимо ксилитозы и лигнина, есть глюкоза, являющаяся сырьем для продуктов более высокого передела, среди которых, в свою очередь, этиловый спирт, полигидроксобутират (PHB), полигидроксилалконаты (PHA). Продуктом молочнокислого брожения глюкозы является молочная кислота (основным применением молочной кислоты в мире является пищевая промышленность: консервант и пищевая добавка E270. В 2016 г. средняя цена в России составила 1 851 долл./т.), при полимеризации которой, например, по технологии компании Sulzer Chemtech Uhde Inventa-Fischer, получают полилактид (PLA). Среднеимпортная цена полилактида (PLA) по результатам 2016 г. составила 9 500 долл./т. Разница в этих значениях – 40 долл. и 9 500 долл. за 1 т составляет коммерческий потенциал производства биоразлагаемых пластиков на основе полилактида.

bioFila (биоразлагаемый) – основное достоинство данного филамента для 3D-печати – это не прочность или уникальные физические свойства, а отсутствие вреда экологии.

Параметры печати и технические характеристики зависят от производителя пластика.

При массовом изготовлении прототипов много пластика уходит на неудачные модели, которые приходится выбрасывать. Использование данного пластика позволяет снизить экологический ущерб при изготовлении таких моделей. На рис. 4.38 показана модель, полученная при печати из биоразлагаемого пластика.



Рис. 4.38. Модель из биоразлагаемого пластика bioFila

Данный пластик используется, когда не нужна особая прочность или гибкость конечного изделия, но планируется печать большого количества прототипов.

Достоинства bioFila: экологичность и простота печати.

Недостаток – низкая прочность.

Как уже отмечалось выше, PLA является биоразлагаемым пластиком. Помимо этого выпускаются марки: twoBEars' bioFila и Biome3D от Biome Bioplastics.

Conductive (электропроводный) – это пластик, который можно использовать в качестве токопроводящих элементов в электрических цепях.

В основе лежит PLA или ABS, в состав которых введены электропроводящие частицы. Поэтому свойства электропроводящего пластика зависят от исходного материала. Сопротивление обычно достаточно высоко и составляет сотни Ом на сантиметр длины.

Параметры печати и технические характеристики зависят от материала – основы, наполнителя и степени наполнения. Сильно меняются у разных производителей.

Этот пластик может использоваться в небольших поделках, в которых не нужны большие токи или высокое сопротивление может быть нивелировано большой площадью напечатанного проводника. Идеален для учебных пособий.

Достоинства: электропроводность и при использовании двухэкструдерных принтеров можно печатать проводники сразу в готово изделия.

Недостаток – низкая электропроводность – для пропускания небольшого тока требуется печать проводников с большим сечением. На рис. 4.39 изображено электрическое устройство с элементами из электропроводного пластика (элементы черного цвета).



Рис. 4.39. Электрическое устройство с элементами из электропроводного пластика

Преимущество данного пластика раскрывается на двухэкструдерном принтере. Если в один экструдер заправить обычный пластик, а в другой – токопроводящий, то можно получить деталь с размещенными в ней электрическими проводниками (рис. 4.40).

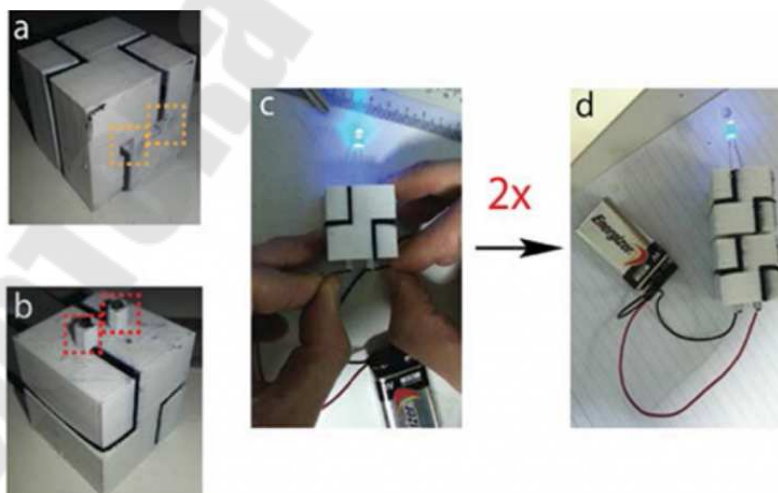


Рис. 4.40. Детали с внутри расположенными токопроводящими элементами

Magnetic (магнитный) – в основе данного пластика все те же PLA или ABS, только на этот раз в качестве присадки используется ферромагнетик. За счет этого пластик приобретает способность притягиваться к магнитам.

Параметры печати и технические характеристики зависят от материала – основы, наполнителя и степени наполнения. Сильно меняются у разных производителей.

Пластик отличается высокая плотность, как и у металлонаполненных пластиков, а также высокая абразивность. Для печати данным пластиком латунное сопло лучше поменять на стальное. Магнитные свойства невысоки, поэтому применять его лучше в декоративных изделиях (рис. 4.41).



Рис. 4.41. Пример декоративной конструкции с элементами из магнитопластика

Достоинство пластика – способность взаимодействовать с магнитами.

Недостатки пластика – слабое взаимодействие с магнитами и высокая абразивность (для печати лучше использовать сопла из нержавеющей стали).

Color-Changing (Изменяющий цвет) – еще один композит PLA или ABS, но в данном случае – способный изменять цвет при изменении температуры. Используется при печати декоративных изделий.

Параметры печати и технические характеристики зависят от материала – основы, наполнителя и степени наполнения. Сильно меняются у разных производителей.

Достоинство – способность менять цвет при изменении температуры.

Недостатки зависят от пластика-основы.

На рис. 4.42. Приведен пример модели из пластика, изменяющего цвет в процессе печати с различными температурами.



Рис. 4.42. Модель из пластика, изменяющего цвет

Glow-in-the-Dark (фосфоресцирующий пластик) – еще один вид декоративного филамента, в основе которого может лежать PLA, ABS или PETG. К базовому пластику добавляется пигмент, способный накапливать световую энергию и излучать её в темноте. Свойства данного филамента зависят от базового пластика.

Параметры печати и технические характеристики зависят от материала – основы, наполнителя и степени наполнения. Сильно меняются у разных производителей.

Хорошо подходит для печати декоративных изделий и игрушек, от которых требуется недолгое и неяркое свечение (рис. 4.43).

Достоинство – светится в темноте.

Недостатки: зависят от пластика-основы.



Рис. 4.43. Игрушки из фосфоресцирующего пластика

4.5. Вспомогательные материалы для аддитивных технологий

К вспомогательным материалам относятся такие материалы, которые участвуют при печати изделий, но не входят в их структуру после окончательной доработки деталей: материалы поддержки (PVA, HIPS), материалы лучшей адгезии со столом (клеи), очищающие и моющие материалы и пр.

Поливиниловый спирт или «PVA-пластик» – уникальный расходный материал, существенно расширяющий возможности 3D-печати при использовании принтеров с двойным экструдером. PVA растворим в воде, что делает его совершенно непригодным для создания долговечных изделий, но позволяет использовать в качестве опорного материала при печати моделей сложной геометрической формы (рис. 4.44).

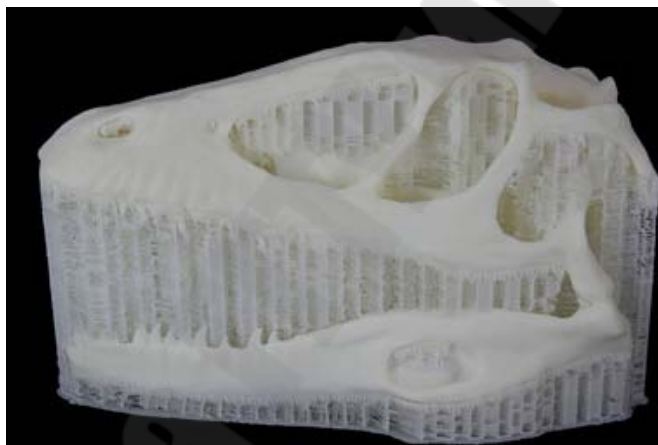


Рис. 4.44. Модель сложной геометрической формы с поддержкой из PVA-пластика

Одним из ограничений 3D-печати является невозможность «печати по воздуху», что осложняет создание навесных элементов. Такие технологии, как выборочное лазерное спекание (SLS), решают эту проблему за счет использования порошковых материалов распределяемых по всей площади рабочей камеры – неизрасходованный материал одного слоя служит поддержкой для элементов следующего слоя (рис. 4.45).

В случае же с FDM-печатью сам материал наносится выборочно. Соответственно, навесные элементы могут не иметь достаточной опоры – все зависит от угла отклонения и разрешения печати, но даже при оптимальном разрешении печать горизонтальных элементов

большой длины (так называемых «мостов») возможна только в ущерб качеству или невозможна вообще. В таких случаях создаются искусственные временные конструкции, называемые «опорами» или «поддержками», предназначенные для удаления по завершении печати.



Рис. 4.45. Пример использования порошковой технологии SLS

К сожалению, механическое удаление таких конструкций оставляет следы на готовой модели, что приводит к необходимости последующей механической обработки. В худшем же случае, опоры могут вообще оказаться вне досягаемости механических инструментов. Последнее возможно при создании моделей со сложной открытой внутренней структурой.

В качестве наглядного примера можно использовать Гильбертов куб. Построение такой модели со стандартными опорами обернется кошмаром при попытке их удаления. К счастью, у владельцев FDM-принтеров с двойной печатной головкой есть более разумная опция: печать композитной модели с построением опор из водорастворимого пластика, то есть PVA.

В данном случае PVA служит в роли наполнителя пустот, поддерживающего слои рабочего ABS-пластика. Готовую модель будет необходимо выдержать в обычной воде до полного растворения PVA-пластика (рис. 4.46).

Время выдержки может занять достаточно длительное время, достигающее нескольких часов. Период зависит от размера модели и температуры воды, но может быть сокращен за счет периодического или постоянного помешивания раствора.

PVA-пластик поставляется в виде стандартных катушек с нитью диаметром 1,75 мм или 3 мм. Рекомендуемая температура экструзии

составляет 160...175°C. Превышение указанной температуры может привести к пиролизу (термическое разложение).

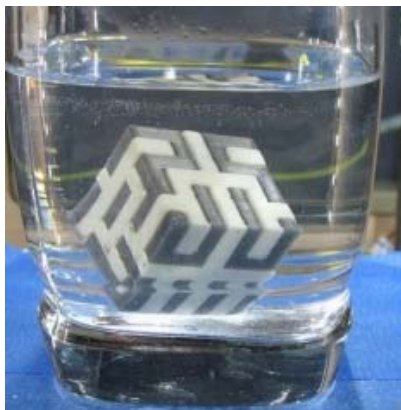


Рис. 4.46. Композитная модель из ABS-пластика и PVA выдерживается в воде

PVA вырабатывается из различного сырья, включая этиленовый газ (выделяемый при созревании некоторых фруктов и овощей), этиловый спирт (медицинский) и нефтепродукты, но в любом случае в готовом виде нетоксичен и не представляет опасности для здоровья.

Будучи водорастворимым, материал гигроскопичен (легко впитывает влагу), что следует учитывать при печати. Рекомендуется просушка материала перед печатью во избежание деформаций или выделения пара.

Просушку можно осуществить даже в обыкновенной духовке: около шести часов при температуре 80 °C должно быть вполне достаточно для залежавшейся катушки. В целом же, рекомендуется хранить PVA в вакуумной упаковке.

Стоимость PVA достаточно велика и может достигать \$90 за 1кг. В то же время, при правильном подходе к построению опор расход материала будет относительно невелик. Рекомендуется проводить построение сетчатых опор при 3D-печати, а не сплошных.

Так как материал не предназначен для изготовления конечных изделий, цветные версии, как правило, недоступны. Материал поставляется в натуральном белом цвете.

Полистирол (HIPS) широко известен каждому из нас по множественным бытовым изделиям и строительным материалам: одноразовой посуде, игрушкам, упаковкам, облицовочным материалам, бытовой технике и т.д. Фактически, с момента широкого внедрения в начале 1950-х этот пластик стал одним из наиболее популярных по-

лимеров в мире благодаря низкой стоимости и всевозможным комбинациям с другими пластиками и эластомерами.

Принято считать, что в 3D-печати полистирол появился недавно, но это не совсем так. Одним из популярных сополимеров полистирола является ABS-пластик. Многие расходные нити для FDM-печати, продающиеся под видом ABS, на самом деле представляют собой смесь ABS с полистиролом. Выявить такие образцы достаточно просто по рекомендуемой производителем температуре экструзии: для чистого ABS достаточно $180^{\circ}\text{C} \dots 190^{\circ}\text{C}$, в то время как полистирол требует нагревания до 240°C .

На самом деле, говоря о недавнем внедрении полистирола в FDM-печать, мы подразумеваем использование «HIPS» или «УПС» – ударопрочного полистирола, являющегося наиболее распространенным вариантом материала в традиционном производстве. Ударопрочный полистирол – сополимер стирола с бутадиеновым каучуком. Именно из этого материала создавались и создаются корпуса электронных устройств, хотя в последнее время все более популярным вариантом становится ABS-пластик.

Тем не менее, HIPS продолжает использоваться в производстве и постепенно находит место в 3D-печати ввиду легкости, устойчивости к кислотам и щелочам, достаточно высокой прочности и хорошей ценовой доступности (рис. 4.47).



Рис. 4.47. Катушка филамента и напечатанные модели из HIPS

Печать HIPS весьма схожа с печатью ABS-пластиком. Материал несколько привередлив ввиду относительно высокой степени усадки, что требует использования подогреваемой платформы и, как правило, рафтов. Кроме того, весьма желательно использование принтеров с закрытым корпусом для поддержания фоновой температуры. Единственным существенным отличием является более высокая температура экструзии порядка 230...240°C, но как уже было сказано, распространенные под видом ABS-пластика сополимеры ABS и полистирола требуют аналогичного температурного режима.

Так как HIPS достаточно легко растворяется в лимонене (очищенном цитрусовом масле), HIPS может быть использован в качестве материала для построения опор при печати ABS-пластиком при условии наличия двойного экструдера. Наиболее известным и удобным опорным материалом считается водорастворимый поливиниловый спирт (PVA), однако этот материал несравнимо более дорог – примерно в 4,5 раза. С другой стороны, Лимонен тоже относительно дорог, но в целом использование комбинации полистирола и Лимонена более выгодно.

На рис. 4.48 показан процесс очистки модели из ABS-пластика от растворенного полистирола.

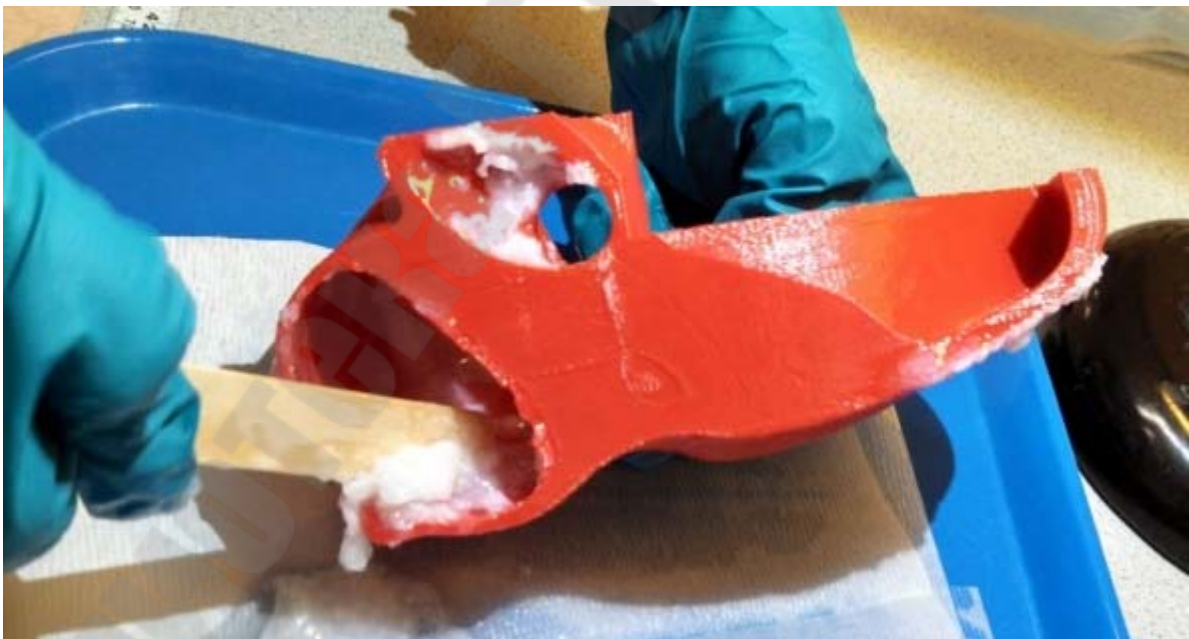


Рис. 4.48. Процесс очистки модели из ABS-пластика от растворенного полистирола

Опять же, для использования HIPS в качестве опорного материала при печати ABS необходимо предварительно убедиться в отсутствии полистирола в ABS-нити, иначе может раствориться сама модель. Для проверки достаточно выдержать кусочек ABS-пластика в Лимонене в течение нескольких часов. Стоит иметь в виду, что, несмотря на свое органическое происхождение, Лимонен является достаточно сильным раздражителем кожи и слизистых оболочек. Настоятельно рекомендуется использовать защитные перчатки и очки.

HIPS и ABS хорошо схватываются, но легко отделяются друг от друга, что позволяет удалять опоры вручную без особого труда при достаточно простой геометрии изделия. На готовой модели практически не остается следов от поддерживающего материала, что выгодно отличает этот метод от построения модели и опор из одного и того же пластика.

HIPS достаточно безопасен, вплоть до использования в качестве материала для пищевых контейнеров. Тем не менее, в HIPS может содержаться незначительное количество остаточного мономера – стирола. Стирол весьма токсичен и может выделяться в виде паров при нагревании HIPS. Рекомендуется производить печать в хорошо проветриваемом помещении.

В табл. 4.10 приведены технические характеристики HIPS.

Таблица 4.10

Технические характеристики HIPS

Температура экструзии	230...240 °C
Предел прочности на изгиб	33 МПа
Предел прочности на разрыв	62 МПа
Модуль упругости при изгибе	2280 МПа
Относительное удлинение при разрыве	65 %
Усадка при охлаждении	0,8 %
Плотность материала	1,05 г/см ³
Рекомендуемая температура столика	90 °C

Клей для платформы 3D-принтера. С его помощью модель надежно фиксируется на платформе. Многие пользователи 3D-принтера часто сталкиваются с проблемой отлипания напечатанного объекта, особенно углов. На деталях изготовленных из PLA пластика этот эффект менее заметен, а вот на деталях, изготовленных из ABS пластика

этот эффект очень заметен. При чём чем больше объект, тем сильнее отлипают его углы. Особенно большой проблемой данный эффект становится при печати объектов с острыми углами. Это весьма неприятная ситуация, которая может привести к полному отлипанию объекта от платформы и как следствие, разрушения всего процесса печати. Перед началом печати нанести тонкий слой клея при помощи специального шпателя на область печати.

Если используется подогрев платформы, то в таком случае клей необходимо наносить непосредственно перед началом экструдирования пластиковой нити. Клей представлен и поставляется во множестве разных цветов. Он не токсичен и не вреден для человека. Вес одного тюбика с клеем для 3D печати составляет 15 или 50 грамм. Использование данного типа клея незаменимо при печати ABS-пластиком.

Данный тип клея разрешается наносить на:

- стеклянную платформу,
- металлическую платформу,
- картон,
- голубой скотч.

Запрещено наносить на акриловую платформу (можно наносить только поверх голубого скотча. Но даже подобное использование не рекомендуется производителем.)

FullCure 705 Support – жидкий фотополимер, который застывает под действием ультрафиолета. Материал поддержки для моделей со сложной геометрией, включающей нависающие элементы и внутренние полости. FullCure Support удаляется обычной водопроводной водой. Для наиболее эффективного удаления материала поддержки с поверхности моделей, используется система промыва Objet WaterJet.

В отличие от других материалов, **cleaning** используется не для печати объектов, а для очистки экструдеров. Его задача – удалить любой материал, оставшийся на экструдере после предыдущих 3D печатей. Очистка сопла – хорошая практика в целом. Но это особенно актуально, когда вы используете материалы с разными температурами печати или цветами. В общем, процедура заключается в ручной подаче и возврате **cleaning** материала в разогретое сопло, чтобы выдавить остатки предыдущего материала.

Несколько пунктов стоит выделить:

- "температура печати" зависит от материала, который вы использовали до этого и от материала, который будете использовать в

дальнейшем (cleaning материал стабилен в диапазоне от 150 до 280°C);

- как правило, достаточно использовать до 10 см cleaning материала за раз;
- существуют и другие методы очистки, включая популярную “cold pull” технологию, которая похожа на приведенную выше, но не требует специальный материал для очистки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бондалетова, Л.И. Полимерные композиционные материалы: Учебное пособие / Л. И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.
2. Выбор и применение материалов: учебное пособие. В 5 томах / Н.А. Свидунович [и др.] : под ред. Н.А. Свидуновича. – Минск : Беларуская навука, 2019. – 625 с. : ил.
3. Гаршин, А.П. Материаловедение. Техническая керамика в машиностроении: учебник для академического бакалавриата / А.П. Гаршин. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Изд-во Юрайт, 2016. – 296 с.
4. Каменев, С.В. Технологии аддитивного производства : учебное пособие / С.В. Каменев, К.С. Романенко ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Оренбургский Государственный Университет. - Оренбург : Оренбургский государственный университет, 2017. - 145 с. : ил. - Библиогр. в кн. - ISBN 978-5-7410-1696-1 ; То же [Электронный ресурс]. - URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=481769> (05.07.2019).
5. Материаловедение: Учебник для вузов / Б.Н. Арзамасов и [др.]. – 8-е изд., стереотип. – М: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. – 468 с.: ил.
6. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты // Перепелкин К. Е.– СПб.: ЦОП Профессия, 2015. –380 с.
7. Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е изд. // Михайлин Ю.А. –СПб.: ЦОП Профессия, 2015. –822 с.
8. Материаловедение: справочные материалы / авт.-сост. В.А. Брагин, Э.А. Бубнов, В.С. Крохалев ; Министерство образования и науки Российской Федерации и др. – Екатеринбург : , 2018. – 194 с. : ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=498300> (дата обращения: 29.01.2020). – Библиогр.: с. 166-168. – Текст : электронный.
9. Машиностроительная керамика / А.П. Гаршин и [др.]. – СПб: Изд-во СпбТУ, 1997. – 726 с.
10. Методы получения нанодисперсных порошков // Винников В. П., Генералов М. Б.– СПб.: ЦОП Профессия, 2016. –240 с.
11. Рогов, В.А. Новые материалы в машиностроении: Учеб. пособие / В.А. Рогов, В.В. Соловьев, В.В. Копылов. – М: РУДН, 2008. – 324 с.

12. Специальные стали и сплавы : учебное пособие / А.А. Ковалева, Е.С. Лопатина, В.И. Аникина, Т.Р. Гильманшина ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Сибирский Федеральный университет. – Красно-ярск : СФУ, 2016. – 232 с. : ил., табл., схем. – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=497714> (дата обращения: 29.01.2020). – Библиогр. в кн. – ISBN 978-5-7638-3470-3. – Текст : электронный.

13. Расходные материалы для моделирования методом послойного наплавления (FDM/FFF) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://3dtoday.ru/wiki/FDM_materials/ – Дата обращения: 20.06.2019).

14. Пластик для 3D печати поддержки HIPS [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://250041.ua.all.biz/plastik-dlya-3d-pechati-podderzhki-hips-g8707738>– Дата обращения: 20.06.2019).

15. Этапы 3D-печати. Цифровая модель с поддерживающими конструкциями [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.orgprint.com/wiki/3d-pechat/Jetapy-3D-pechati>– Дата обращения: 20.06.2019).

16. Технологии лазерного аддитивного производства металлических изделий [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://geektimes.ru/post/218271/>– Дата обращения: 20.06.2019).

17. Выборочное лазерное спекание [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://3dtoday.ru/wiki/SLS_print/– Дата обращения: 20.06.2019).

Поздняков Евгений Петрович

МАТЕРИАЛЫ АДДИТИВНОГО СИНТЕЗА

Пособие

**по одноименной дисциплине для студентов
специальности 1-36 07 02 «Производство изделий
на основе трехмерных технологий»
дневной формы обучения**

Подписано к размещению в электронную библиотеку
ГГТУ им. П. О. Сухого в качестве электронного
учебно-методического документа 27.03.21.

Рег. № 62Е.

<http://www.gstu.by>