



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-62-72>

Научная статья

Research article



## Аддитивная технология формирования мультиматериальных образцов системы «нержавеющая сталь – высокоэнтروпийные сплавы»

Д. В. Масайло , А. В. Репнин, А. А. Попович,  
Н. Г. Разумов, А. К. Мазеева

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого  
Россия, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29

 [dmasaylo@gmail.com](mailto:dmasaylo@gmail.com)

**Аннотация.** Метод нанесения металлической пасты имеет ряд преимуществ при изготовлении мультиматериалов по сравнению с другими видами аддитивных технологий. Ведутся исследования получения мультиматериалов данным методом, но их количество не так велико. В связи с этим перспективной задачей является расширение исследовательской базы изучения мультиматериалов, получаемых методом нанесения металлической пасты. Целью данной работы являлось исследование образцов мультиматериальной системы сталь 316L–CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub> и сталь 316L–CrMoNbWV, полученных из металлической пасты. Проводились исследования формирования мультиматериальных образцов, а также анализ пористости, микроструктуры, фазового состава и твердости металлической пасты из стали 316L после спекания. В результате были сделаны следующие выводы: при формировании мультиматериальных образцов системы 316L–CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub> нет необходимости формирования переходной зоны из смеси порошков стали 316L и CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub>, так как в ней происходит сильное смешивание двух сплавов. В системе 316L–CrMoNbWV имеется необходимость формирования переходной зоны из смеси порошков, так как это снизит влияние неравномерной усадки. Режимы спекания для мультиматериальных образцов системы 316L–CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub> должны быть изменены по сравнению с режимами для чистых сплавов – температура снижена на 30–45 °С по сравнению с режимами спекания стали 316L. Образец, полученный после спекания металлической пасты из стали 316L, имеет крупные и мелкие сферические поры. Для уменьшения количества подобного рода дефектов можно использовать дегазацию. Кроме того, снижение пористости может быть достигнуто за счет горячего изостатического прессования после спекания. После спекания металлической пасты из стали 316L микроструктура представляет собой очень крупные зерна аустенита с крайне небольшим количеством феррита, скапливающегося по границам зерен.

**Ключевые слова:** аддитивные технологии, нанесение металлической пасты, мультиматериалы, высокоэнтропийные сплавы, сталь 316L

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение о предоставлении субсидии № 075-03-2023-004).

**Для цитирования:** Масайло Д.В., Репнин А.В., Попович А.А., Разумов Н.Г., Мазеева А.К. Аддитивная технология формирования мультиматериальных образцов системы «нержавеющая сталь – высокоэнтропийные сплавы». *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(1):62–72. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-62-72>

# Additive technology for forming multi-material samples of “stainless steel – high-entropy alloys” system

D. V. Masaylo , A. V. Repnin, A. A. Popovich,  
N. G. Razumov, A. K. Mazeeva

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University  
29 Polytekhnicheskaya Str., St. Petersburg 195251, Russian Federation

 dmasaylo@gmail.com

**Abstract.** The Metal Paste Deposition (MPD) method offers several advantages in producing multi-materials compared to other additive technologies. While there have been studies conducted on multi-material production using this method, they are limited. Hence, a significant objective is to expand the research scope concerning multi-materials produced through the MPD method. This study aimed to examine samples of multi-material systems comprising 316L steel with CoCrFeMnNiW<sub>0.25</sub> and 316L steel with CrMoNbWV obtained from metal paste. The investigation involved forming multi-material samples and analyzing the porosity, microstructure, phase composition, and hardness of the 316L steel metal paste after sintering. The findings lead to several conclusions: when forming multi-material samples of the 316L–CoCrFeMnNiW<sub>0.25</sub> system, there is no necessity to create a transition zone using mixed 316L steel and CoCrFeMnNiW<sub>0.25</sub> powders, as these alloys mix strongly within it. However, in the 316L–CrMoNbWV system, forming a transition zone of mixed powders is necessary to mitigate the effects of uneven shrinkage. Altering the sintering modes for multi-material samples of the 316L–CoCrFeMnNiW<sub>0.25</sub> system is recommended; the temperature should be reduced by 30–45 °C compared to the sintering modes for 316L steel. After sintering the metal paste derived from 316L steel, the resulting sample exhibits large and small spherical pores. To minimize these defects, degassing can be employed. Additionally, reducing porosity can be achieved through hot isostatic pressing post-sintering. The microstructure following the sintering of the metal paste from 316L steel consists of coarse austenite grains with minimal ferrite accumulation at the grain interface.

**Keywords:** additive technologies, metal paste deposition, multi-materials, high-entropy alloys, 316L steel

**Acknowledgements:** This research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State Assignment for basic research 075-03-2023-004).

**For citation:** Masaylo D.V., Repnin A.V., Popovich A.A., Razumov N.G., Mazeeva A.K. Additive technology for forming multi-material samples of “stainless steel – high-entropy alloys” system. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(1):62–72. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-62-72>

## Введение

Создание изделий с объемным изменением свойств активно используется в производстве уже многие годы [1; 2]. Подобного рода изделия обладают повышенными эксплуатационными характеристиками [3]. Они применяются в автомобилестроении, аэрокосмической технике, биомедицине, оборонной промышленности и др. [4; 5]. Для получения изделий с функциональным градиентом (мультиматериалов) используются такие производственные методы, как центробежное литье, порошковая металлургия, химическое осаждение из газовой фазы, аддитивные технологии (АТ) и пр. [6]. В последнее время исследования в области АТ имеют повышенный интерес [7].

В отличие от субтрактивного производства, которое включает в себя механическую обработку, а также литья иковки, применение АТ позволяет изготавливать трехмерную геометрию изделия путем непрерывного добавления материала слой за слоем на основе 3D-модели [8]. Аддитивные технологии позволяют использовать различные типы

материалов, включая полимеры, металлы, керамику, стекла, биоматериалы и композитные материалы [9], и имеют следующие виды: стереолитография, селективное лазерное плавление, прямой подвод энергии и материала, экструзия материала, струйное нанесение материала и т.д.

Говоря о производстве мультиматериалов из металлов, можно выделить такие типы АТ, как селективное лазерное плавление и прямой подвод энергии и материала [10]. В этих процессах идет расплавление металлического порошка слой за слоем согласно заданной 3D-модели, что позволяет создавать сложнопрофильные металлические изделия. Однако недостатком данных процессов являются стоимость оборудования и его обслуживание ввиду сложной конструкции и дорогих составляющих [11]. Необходимость расплавления и получения порошковых материалов определенной формы, а также узкий гранулометрический состав (обычно 20–63 мкм для технологии селективного лазерного плавления и 60–120 мкм для технологии прямого подвода энергии и материала) обуславливают ограничения

по применяемым материалам и получению мультиматериалов [12]. Снизить влияние подобного рода недостатков при изготовлении мультиматериальных изделий можно за счет использования аддитивных технологий, в которых не происходит процесса плавления металлических порошков.

Альтернативными способами получения мультиматериалов из металлов (а также керамики) с помощью аддитивных технологий без непосредственного плавления металлических порошков являются: струйное нанесение связующего (*Binder Jetting*), струйное нанесение материала (*Material Jetting*), экструзия материала (*Fused Deposition*) и технология нанесения металлической пасты (*Metal Paste Deposition* – MPD) [13]. Последняя технология имеет ряд преимуществ по сравнению с остальными – отсутствие в связующем сложной полимерной основы, отсутствие необходимости производства филамента и т.д. [14]. Характерной особенностью данной технологии является отсутствие необходимости процесса выжигания связующего, так как оно практически полностью испаряется при печати, что позволяет ускорить процесс изготовления и сократить затраты.

Суть метода MPD заключается в нанесении на подложку пасты, содержащей металлический порошок, слой за слоем в нужные места согласно 3D-модели до полного формирования изделия [15]. Паста состоит из металлических частиц, которые связаны смесью воды и связующего: 90 мас. % металлического порошка и 10 мас. % жидкости. Жидкость испаряется во время печати, оставляя после себя «зеленую» деталь, состоящую из частиц металла с менее чем 1 % связующего. Изображение 3D-принтера, работающего по технологии MPD, и схема экструдера представлены на рис. 1.

На данный момент имеется небольшое количество производителей 3D-принтеров, работающих по технологии MPD (канадская фирма «Rapidia», американская компания «Metallic 3D» и американский производитель «Mantle»). Стоит отметить, что нет готовых решений для изготовления мультиматериальных изделий методом MPD [16]. Однако устройства, работающие по данной технологии, могут быть адаптированы под изготовление мультиматериальных изделий за счет либо замены картриджей с сырьем во время печати, либо использования нескольких сопел [17].

Проводился ряд исследований по получению мультиматериальных изделий с применением технологии MPD (и схожих с ней). Авторы [18] изготавливали и проводили исследования образцов, полученных из металлических паст на основе стали, меди и оксида алюминия. Изучено взаимодействие разнородных металлов – установлено отсутствие существенных различий по объемной усадке и повышенной пористости в переходной зоне. В переходной зоне стали с медью возникает смешивание двух сплавов, при этом электропроводность возрастает в 4 раза, а модуль Юнга – на 34 % (по сравнению с образцом из чистой стали). Мультиматериальная система стали с оксидом алюминия имеет более низкий (на 17 %) модуль Юнга (по сравнению с образцом из чистой стали), но при этом отсутствует смешивание сплавов. В работе [19] исследовали мультиматериальные образцы системы «медь – химически модифицированный графен», полученные методом MPD, которые имитировали электрическую батарею. Полученные металлическая и графеновая пасты позволили изготовить прототип электрической батарейки, что говорит о том, что аддитивные технологии могут успешно

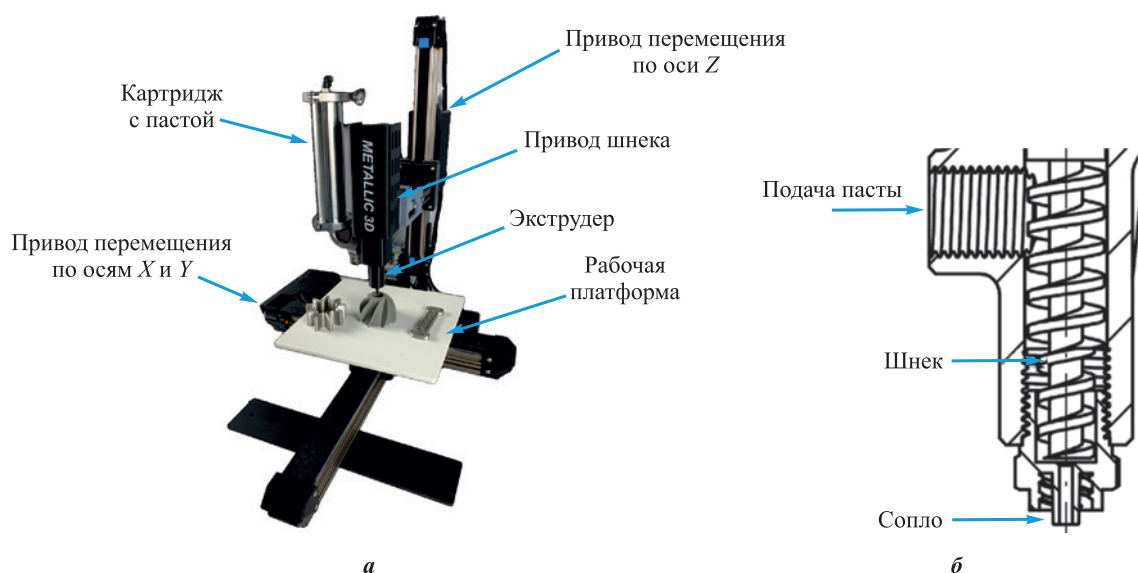


Рис. 1. Изображение 3D-принтера, работающего по технологии MPD (Metallic 3D, а), и схема экструдера (б)

Fig. 1. MPD 3D printer (Metallic 3D, а) and extruder diagram (б)

применяться для изготовления электродов и электрических батарей индивидуальной конфигурации.

Из вышеприведенного литературного обзора видно, что метод нанесения металлической пасты при изготовлении мультиматериалов имеет ряд преимуществ по сравнению с другими видами аддитивных технологий. Ведутся исследования получения мультиматериалов данным методом, но их количество не так велико. В связи с этим перспективной задачей является расширение исследовательской базы изучения мультиматериалов, получаемых методом нанесения металлической пасты. Например, такой высокоэнтропийный сплав (ВЭС), как CoCrFeMnNi, обладает повышенными ударной вязкостью (особенно в криогенных условиях) и пределом выносливости (по сравнению со сталями 304L и 316L), демонстрирует лучшую структурную стабильность при ионном облучении (по сравнению с никелевыми сплавами) и хорошую коррозионную стойкость (на уровне стали 304L). Однако замена обычных конструкционных сплавов (таких, как нержавеющие стали или суперсплавы на основе никеля) на CoCrFeMnNi может увеличить стоимость изделий. В связи с этим использование концепции создания мультиматериалов системы CoCrFeMnNi–316L может быть перспективным решением для улучшения эксплуатационных характеристик без существенного повышения стоимости

изделий [20]. Добавление W в состав CoCrFeMnNi может повысить его температуру плавления. Такой ВЭС, как CrMoNbWV, демонстрирует повышенные коррозионную стойкость, твердость и износостойкость. Перспективным направлением его использования может быть применение в качестве пар трения и в условиях жесткого абразивного износа в агрессивных средах [21].

Целью данной работы являлось исследование образцов мультиматериальной системы сталь 316L–CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub> и сталь 316L–CrMoNbWV, полученных из металлической пасты. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: установить влияние морфологии и гранулометрического состава металлического порошка, а также переходного слоя из смеси порошков на формирование мультиматериальных образцов, провести исследование пористости, микроструктуры, фазового состава и твердости металлической пасты из стали 316L после спекания.

## Материалы и методы

Для получения мультиматериальных образцов систем 316L–CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub> и 316L–CrMoNbWV использовались металлические порошки, представленные на рис. 2. Видно, что порошки стали

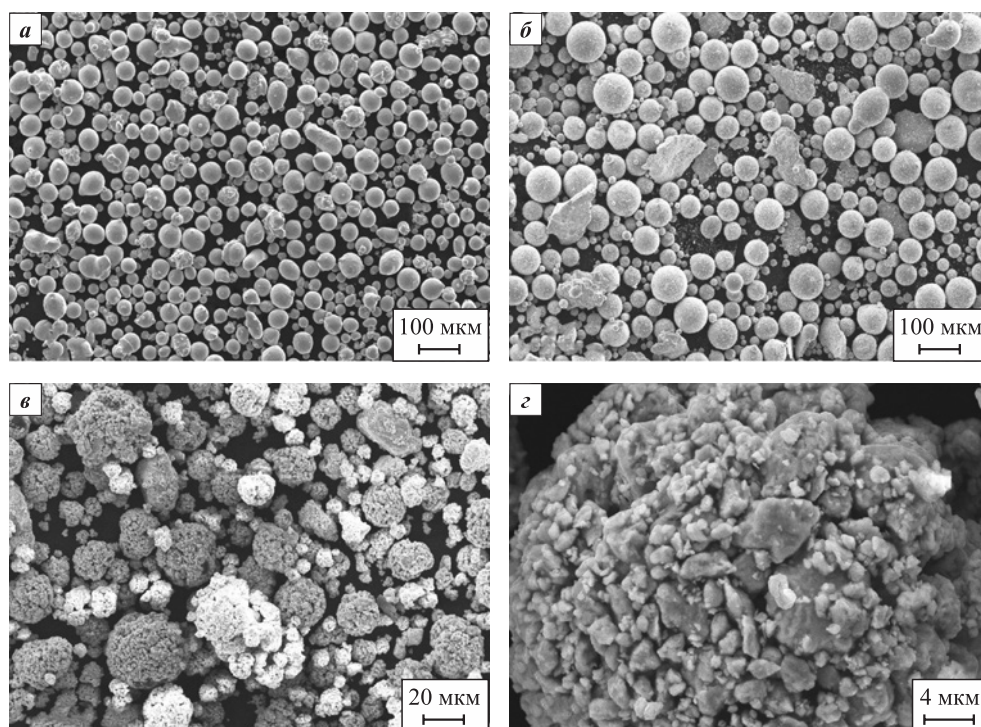


Рис. 2. Морфология металлических порошков

*a* – сталь 316L; *б* – ВЭС CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub>; *в*, *з* – ВЭС CrMoNbWV

Fig. 2. Morphology of metal powders:

*a* – 316L steel; *б* – CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub> HEA; *в*, *з* – CrMoNbWV HEA

316L и ВЭС  $\text{CoCrFeMnNiW}_{0,25}$  имеют сферическую форму, поверхность их частиц преимущественно ровная, наблюдается небольшое количество частиц неправильной формы. Порошок 316L был получен методом газовой атомизации (производитель – ООО «СфераМ», пос. Метлино, Челябинская обл.). Порошок ВЭС  $\text{CoCrFeMnNiW}_{0,25}$  изготовлен с помощью механического легирования в планетарной мельнице «Fritsch Pulverisette 4» (Fritsch GmbH, Германия) по следующему режиму: продолжительность 5–20 ч; скорость вращения основного диска 200–400 об/мин; скорость вращения чаши 400–800 об/мин (вращение против диска); в качестве мелющих тел – стальные шарики диаметром 10 мм при соотношении массы шариков к массе порошка 20:1. После механического легирования частицы сфероидизировали на установке «Tekna ТЕК-15» (Tekna, Канада) с индуктивно связанной плазмой. В качестве плазмообразующего газа использовалась газовая смесь  $\text{Ar-H}_2$ . Скорость подачи порошка составляла от 20 до 25 г/мин [22]. Порошок ВЭС  $\text{CrMoNbWV}$  был также получен с помощью механического легирования в планетарной мельнице «Fritsch Pulverisette 4» (Fritsch GmbH, Германия) по следующему режиму: продолжительность 5 ч; скорость вращения основного диска/чаши 350/700 об/мин; материал мелющих шариков – высокопрочная сталь, их диаметр 7–10 мм, соотношение масс материала и шариков 1:20 [21]. После механического легирования частицы агломерировали на установке спрейной сушки.

Гранулометрический состав порошков определялся методом лазерной дифракции на приборе измерения размера частиц «Analysette 22 NanoTec plus» (Fritsch GmbH, Германия) – результаты измерений представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что гранулометрический состав порошков различается – это может вызвать неравномерную усадку во время изготовления мультиматериальных изделий. Также стоит отметить, что данные, полученные для ВЭС  $\text{CrMoNbWV}$ , относятся к частицам, из которых состоят гранулы порошка, так как в процессе анализа они распались из-за растворения в воде.

В качестве связующего для металлической пасты из стали 316L, ВЭС  $\text{CoCrFeMnNiW}_{0,25}$  и ВЭС  $\text{CrMoNbWV}$  использовался раствор поливинилового спирта с водой концентрацией 7 %. Приготовление раствора осуществлялось за счет его постоянного перемешивания при температуре 80 °C до полного растворения кристаллов поливинилового спирта в воде (~2 ч).

Принтер, для которого была подготовлена металлическая паста из стали 316L, – это 3D-принтер «Tronxy Moore 1 Mini Clay» (Tronxy, Китай). Он работает по технологии экструзии материала, в качестве

Таблица 1. Гранулометрический состав используемых порошков

Table 1. Particle size distribution of metal powders

| Доля, об. % | Размер частиц, мкм |                             |                   |
|-------------|--------------------|-----------------------------|-------------------|
|             | Сталь 316L         | $\text{CoCrFeMnNiW}_{0,25}$ | $\text{CrMoNbWV}$ |
| 10          | <20                | <13                         | <2                |
| 50          | <39                | <50                         | <6                |
| 90          | <70                | <98                         | <18               |

которого выступает керамическая паста. Имеется возможность адаптации данного принтера под использование металлической пасты, для чего необходимо подобрать определенную ее консистенцию.

Для спекания пасты из стали 316L применялась вакуумная печь (Carbolite Gero GmbH & Co. KG, Германия). Режимы спекания были следующие: нагрев до температуры 600 °C со скоростью 5 °C/мин, выдержка 1 ч; последующий нагрев до 1380 °C со скоростью 5 °C/мин, выдержка 3 ч; охлаждение с печью. Обработка проводилась в атмосфере водорода. Травление образца из стали 316L для выявления микроструктуры осуществлялось в царской водке.

Макроструктуру переходной зоны «зеленых» деталей мультиматериальных образцов изучали с помощью стереомикроскопа «Leica M125» (Leica Microsystems, Германия).

Температуру плавления порошка ВЭС  $\text{CoCrFeMnNiW}_{0,25}$  определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке NETZSCH DSC 404 F3 Pegasus (NETZSCH GmbH, Германия) в корундовом тигле при скорости нагрева 20 К/мин в диапазоне температур 1200–1600 °C и среде аргона высокой чистоты. ДСК-кривая процесса плавления представляет собой эндотермический пик зависимости теплового потока от температуры, который имеет три характерные температуры –  $T_{\text{нач}}$ ,  $T_{\text{пик}}$  и  $T_{\text{кон}}$ . Температура начала пика ( $T_{\text{нач}}$ ) определяется как точка пересечения интерполированной базовой линии и касательной, проведенной к точке отклонения восходящей стороны пика. Температура пика ( $T_{\text{пик}}$ ) представляет собой температуру, соответствующую наибольшему расстоянию между ДСК-кривой и базовой линией. Температура окончания пика ( $T_{\text{кон}}$ ) определяется как точка пересечения интерполированной базовой линии и касательной, проведенной к точке отклонения ниспадающей стороны пика.

Микроструктуру образца из стали 316L и структуру «зеленых» деталей мультиматериальных образцов изучали с помощью оптического микроскопа «Leica DMI8 M» (Leica Microsystems, Германия). Фазовый состав анализировали на рентгеновском дифрактометре «Rigaku SmartLab» (Rigaku

Corporation, Япония). Микротвердость по Викерсу измеряли на микротвердомере «MicroMet 5101» (Buehler Ltd, США).

## Результаты и их обсуждение

На рис. 3 представлены мультиматериальные образцы («зеленые» детали) систем  $316L-CoCrFeMnNiW_{0,25}$  и  $316L-CrMoNbWV$  после формирования. Из рис. 3, а видно, что в образце  $316L-CoCrFeMnNiW_{0,25}$  без переходной зоны из смеси порошков имеется преимущественно ровная граница с небольшим смешиванием двух сплавов. Образец  $316L-CoCrFeMnNiW_{0,25}$  с переходной зоной из смеси порошков имеет неровную дугообразную границу с существенным смешиванием двух сплавов (рис. 3, б). В образце  $316L-CrMoNbWV$  без переходной зоны из смеси порошков наблюдается глубокая трещина по границе раздела, которая вызвана неравномерной усадкой из-за разницы в гранулометрическом составе двух сплавов (рис. 3, в). При наличии переходной зоны из смеси порошков в образце  $316L-CrMoNbWV$  отсутствуют глубокие трещины, граница ровная, но присутствует смешивание двух сплавов (рис. 3, г).

На рис. 4 представлены мультиматериальные образцы («зеленые» детали) систем  $316L-CoCrFeMnNiW_{0,25}$  и  $316L-CrMoNbWV$  при съемке металлографических шлифов.

Из анализа металлографических шлифов видно, что граница раздела между  $316L$  и  $CoCrFeMnNiW_{0,25}$  в мультиматериальных образцах системы сталь  $316L-CoCrFeMnNiW_{0,25}$  не имеет разрывов, несплошностей и других дефектов и отличается достаточной плавностью перехода от одного сплава к другому (рис. 4, а). Граница раздела между  $316L$  и  $CoCrFeMnNiW_{0,25} + 316L$  также не имеет разрывов, несплошностей и других дефектов, но является менее выраженной по сравнению с границей раздела между  $316L$  и  $CoCrFeMnNiW_{0,25}$  (рис. 4, б). Граница раздела между  $316L$  и  $CrMoNbWV$  – ярко выраженная, так как частицы сплава  $CrMoNbWV$  намного меньше частиц сплава  $316L$ , на границе отсутствуют разрывы, несплошности и другие дефекты (рис. 4, в). Граница раздела между  $316L$  и  $CrMoNbWV + 316L$  менее выраженная и также не имеет разрывов, несплошностей и других дефектов (рис. 4, г). Можно предположить, что отсутствие разрывов, несплошностей и других дефектов на границах раздела мультиматериальных образцов систем  $316L-CoCrFeMnNiW_{0,25}$  и  $316L-CrMoNbWV$  позволит снизить вероятность образования дефектов после процесса спекания.

Из анализа литературных данных по исследованию получения мультиматериальных изделий методами АТ следует, что переходная зона, где происходит смешивание разнородных сплавов, требует отдельных оптимизированных параметров

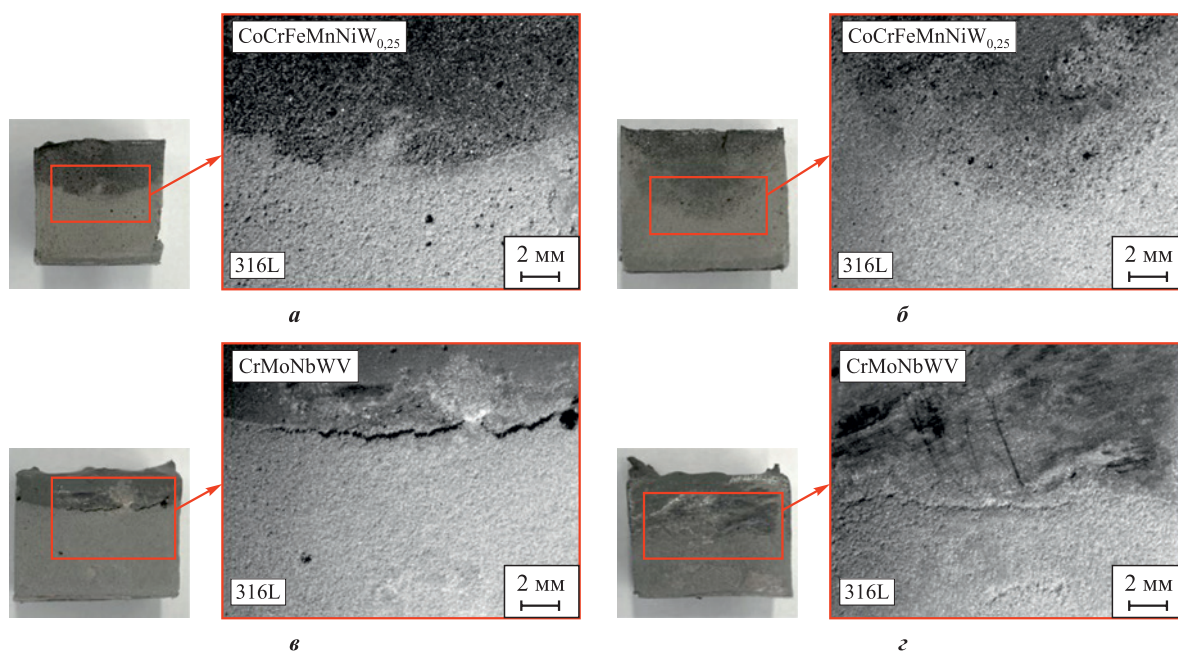


Рис. 3. Исследование переходных зон мультиматериальных образцов («зеленые» детали) систем сталь  $316L-CoCrFeMnNiW_{0,25}$  (а, б) и сталь  $316L-CrMoNbWV$  (в, г)

а, в – без переходной зоны; б, г – с переходной зоной из смеси соответствующих порошков

Fig. 3. Study of transition zones in multi-material samples («green» bodies) of  $316L-CoCrFeMnNiW_{0,25}$  (а, б) and  $316L-CrMoNbWV$  (в, г) systems

а, в – absence of a transition zone; б, г – presence of a transition zone with mixed powders

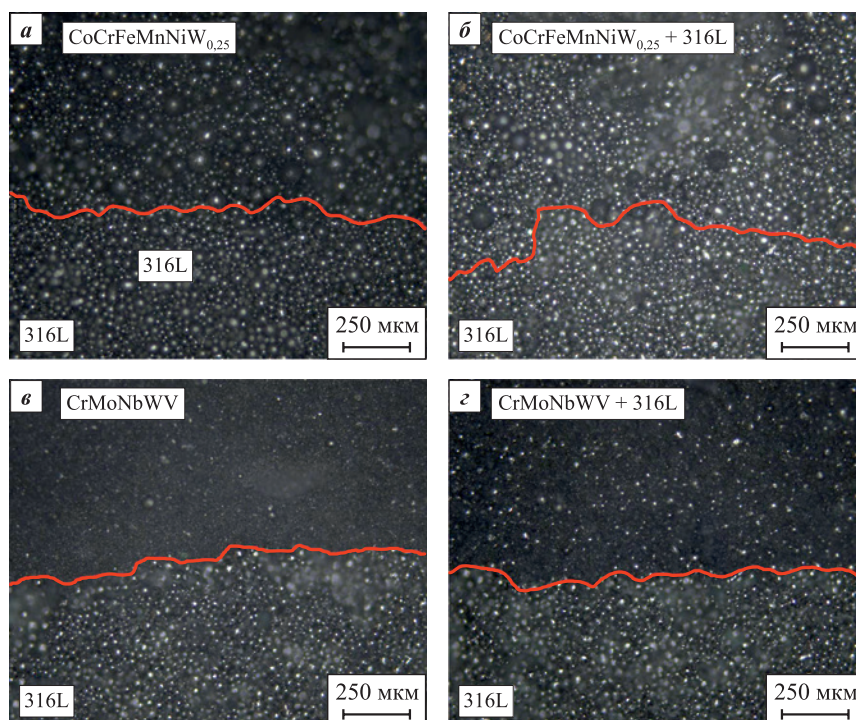


Рис. 4. Исследование границы раздела в мультиматериальных образцах («зеленые» детали) систем сталь 316L–CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub> (а, б) и сталь 316L–CrMoNbWV (в, з)

а, в – без переходной зоны; б, з – с переходной зоной из смеси соответствующих порошков  
Красная линия – граница раздела зон различного химического состава

Fig. 4. Analysis of interfaces in multi-material samples (“green” bodies) from the 316L–CoCrFeMnNiW<sub>0.25</sub> (a, б) and 316L–CrMoNbWV (в, з) systems

а, в – absence of a transition zone; б, з – presence of a transition zone with mixed powders  
Red line indicates the interface between zones of different chemical composition

печати [23–25]. Это связано с тем, что свойства смеси отличаются от свойств чистых сплавов и использование режимов чистых сплавов для смеси может вызвать нестабильный процесс синтеза, что повлечет образование дефектов. В методе MPD основное взаимодействие разнородных сплавов происходит во время спекания. Так как отсутствует возможность раздельного воздействия на различные зоны мультиматериальных образцов во время спекания, то предпочтительным будет уменьшение области смешивания сплавов, для того чтобы снизить объем материала, где может возникнуть нестабильный синтез. На основании этого и из анализа рис. 3 и 4 можно сделать следующие выводы: желательное отсутствие переходной зоны из смеси порошков стали 316L и CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub> в мультиматериальных образцах системы 316L–CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub>, так как в ней происходит сильное смешивание двух сплавов. В системе 316L–CrMoNbWV предпочтительным будет наличие переходной зоны из смеси порошков, так как это снизит влияние неравномерной усадки.

После формирования следующим этапом идет спекание мультиматериальных образцов. Для осуществления этого процесса необходимо знать темпе-

ратуру плавления сплава, для того чтобы подобрать правильные режимы спекания. Режимы спекания для стали 316L известны и были описаны выше. Для ВЭС CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub> была определена температура плавления порошка по методике дифференциальной сканирующей калориметрии, результаты исследования представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты определения температуры плавления порошка CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub> методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Table 2. Investigation of CoCrFeMnNiW<sub>0.25</sub> powder melting temperature by differential scanning calorimetry

| Номер измерения  | Диапазон измерений |      |       |
|------------------|--------------------|------|-------|
|                  | Начало             | Пик  | Конец |
| 1                | 1355               | 1386 | 1389  |
| 2                | 1362               | 1391 | 1394  |
| 3                | 1372               | 1398 | 1401  |
| 4                | 1383               | 1409 | 1412  |
| 5                | 1393               | 1418 | 1421  |
| Средние значения |                    |      |       |
|                  | 1373               | 1400 | 1403  |

Из табл. 2 видно, что средняя температура плавления  $\text{CoCrFeMnNiW}_{0,25}$  лежит в диапазоне от  $1373 \pm 19^\circ\text{C}$  до  $1403 \pm 16^\circ\text{C}$ , при этом температура плавления стали 316L – от  $1402 \pm 15^\circ\text{C}$  до  $1435 \pm 30^\circ\text{C}$  [26]. Следовательно, режимы спекания, которые использовались для стали 316L, не подойдут для спекания мультиматериальных образцов системы  $316\text{L}-\text{CoCrFeMnNiW}_{0,25}$  и должны быть изменены: температуру надо снизить на  $30-45^\circ\text{C}$  по сравнению с режимами спекания стали 316L. Из табл. 2 также следует, что по мере проведения измерений идет рост температур. Можно предположить, что это связано с выгоранием марганца, который имеет самую низкую температуру плавления и кипения среди всех элементов ВЭС. Изменение концентрации наименее тугоплавкого элемента приводит к повышению температур. В связи с этим при выборе режимов спекания стоит ориентироваться на начальные измерения температур плавления  $\text{CoCrFeMnNiW}_{0,25}$  и проводить дополнительные экспериментальные исследования.

На рис. 5 представлены результаты спекания металлической пасты из стали 316L. Видно, что

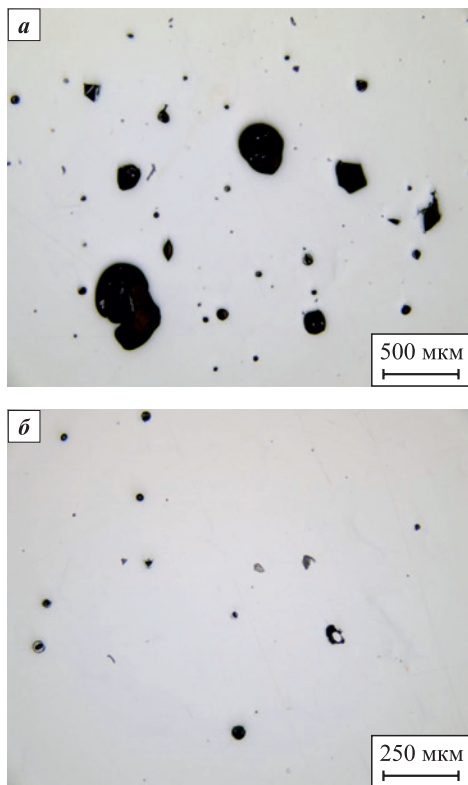


Рис. 5. Металлографический шлиф спекленного образца из стали 316L

*a* – область на шлифе с крупными сферическими порами  
*б* – область на шлифе с мелкими сферическими порами

Fig. 5. Porosity of a 316L sintered specimen

*a* – area on the resurface with large spherical pores  
*b* – area on the resurface with small spherical pores

спекленный образец из стали 316L имеет крупные (рис. 5, *a*) и мелкие (рис. 5, *б*) сферические поры. Можно предположить, что они образовались из-за наличия пузырьков газа, которые возникли во время получения пасты. Для уменьшения количества подобного рода дефектов можно использовать дополнительный технологический этап получения металлической пасты – дегазацию. Кроме того, снижение пористости может быть достигнуто за счет горячего изостатического прессования (ГИП) после спекания.

На рис. 6 представлена микроструктура спекленного образца из стали 316L, которая представляет собой крупные зерна аустенита, что характерно для аустенитной нержавеющей стали марки 316L [27]. Это подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа (рис. 7). С помощью программы «Achalit Metal» (ООО «АКСАЛИТ СОФТ», г. Екатеринбург) была определена средняя площадь зерен, которая составила  $0,05 \text{ мм}^2$  (для трех полей зрения и порядка 25 зерен в каждом). Стоит отметить, что размер зерен образца, спекленного из металлической пасты из стали 316L, намного больше, чем у зерен спекленных образцов из стали 316L, изготовленных с помощью струйного нанесения связующего или экструзии материала [28; 29]. Это может быть связано с тем, что

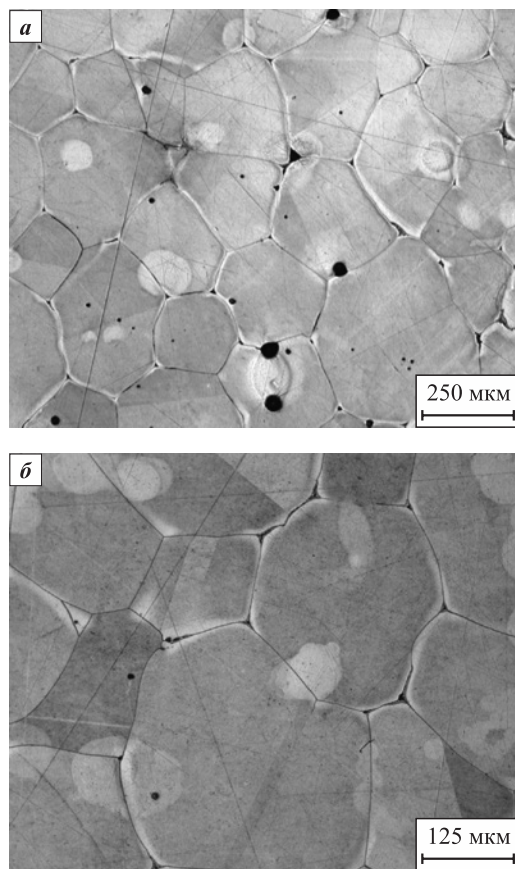


Рис. 6. Микроструктура спекленного образца из стали 316L

Fig. 6. Microstructure of metal 316L paste after sintering

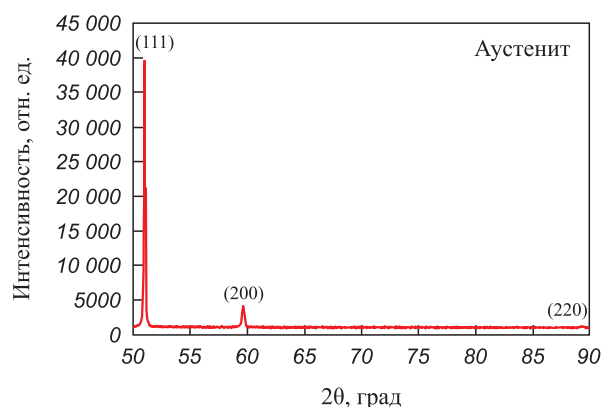


Рис. 7. Фазовый состав спеченного образца из стали 316L

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of metal 316L paste after sintering

размер порошка (и, соответственно, размер исходных зерен), из которого состоит металлическая паста из стали 316L, больше размера порошка (и исходных зерен), используемого при изготовлении образцов, полученных методами, описанными выше [30]. Значения микротвердости составили  $132 \pm 4$  HV, что ниже, чем при спекании образцов после струйного нанесения связующего или экструзии материала [31].

## Выводы

В данной работе были исследованы образцы мультиматериальной системы сталь 316L–CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub> и сталь 316L–CrMoNbWV, полученные из металлической пасты. В частности, изучено влияние морфологии и гранулометрического состава металлического порошка, а также переходного слоя из смеси порошков на формирование мультиматериальных образцов. Проведено исследование пористости, микроструктуры, фазового состава и твердости металлической пасты из стали 316L после спекания. На основании результатов проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Выяснено, что при формировании мультиматериальных образцов системы 316L–CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub> нет необходимости создания переходной зоны из смеси порошков стали 316L и CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub>, так как в ней происходит сильное смешивание двух сплавов. В системе 316L–CrMoNbWV имеется необходимость формирования переходной зоны из смеси порошков, так как это снизит влияние неравномерной усадки.

2. Режимы спекания для мультиматериальных образцов системы 316L–CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub> должны быть изменены по сравнению с режимами для чистых сплавов – так, температуру необходимо снизить на 30–45 °C по сравнению с температурой спекания стали 316L.

3. Спеченный образец из стали 316L имеет крупные и мелкие сферические поры, его микроструктура представлена крупными зернами аустенита (площадь зерен около 0,05 мм<sup>2</sup>), микротвердость составляет  $132 \pm 4$  HV.

## Список литературы / References

1. Akshaya S.L., Prakash A., Bharati Raj J. Applications of functionally graded materials in structural engineering – A review. *Lecture Notes in Civil Engineering*. 2021;97:553–566.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-030-55115-5\\_51](https://doi.org/10.1007/978-3-030-55115-5_51)
2. Ghanavati R., Naffakh-Moosavy H. Additive manufacturing of functionally graded metallic materials: A review of experimental and numerical studies. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021;13:1628–1664.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.05.022>
3. Bandyopadhyay A., Zhang Y., Onuikwe B. Additive manufacturing of bimetallic structures. *SN Applied Sciences*. 2020;17(2):256–294.  
<https://doi.org/10.1007/s42452-020-2918-6>
4. Bandyopadhyay A., Traxel K.D., Lang M., Juhasz M., Eliaz N., Bose S. Alloy design via additive manufacturing: Advantages, challenges, applications and perspectives. *Materials Today*. 2022;52:207–224.  
<https://doi.org/10.1016/j.matod.2021.11.026>
5. El-Galy I.M., Saleh B.I., Ahmed M.H. Functionally graded materials classifications and development trends from industrial point of view. *SN Applied Sciences*. 2019;1:1378.  
<https://doi.org/10.1007/s42452-019-1413-4>
6. Saleh B., Jiang J., Fathi R., Al-hababi T., Xu Q., Wang L., Song D., Ma A. 30 Years of functionally graded materials: An overview of manufacturing methods, applications and future challenges. *Composites. Part B: Engineering*. 2020;201:108376.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108376>
7. Liu G., Zhang X., Chen X., He Y., Cheng L., Huo M., Yin J., Hao F., Chen S., Wang P., Yi S., Wan L., Mao Z., Chen Z., Wang X., Cao Z., Lu J. Additive manufacturing of structural materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2021 1;145:100596.  
<https://doi.org/10.1016/j.msere.2020.100596>
8. Zhai X., Jin L., Jiang J. A survey of additive manufacturing reviews. *Materials Science in Additive Manufacturing*. 2022;1(4):21. <https://doi.org/10.18063/msam.v1i4.21>
9. Srivastava M., Rathee S., Patel V., Kumar A., Koppad P.G. A review of various materials for additive manufacturing: Recent trends and processing issues. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022;21:2612–2641.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.10.015>
10. Zhang X., Liang E. Metal additive manufacturing in aircraft: Current application, opportunities and challenges. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019;493(1):012032.  
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/493/1/012032>
11. Gunasekaran J., Sevel P., Solomon I.J. Metallic materials fabrication by selective laser melting: A review. *Materials Today Proceedings*. 2021;37(2):252–256.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.162>

12. Nandhakumar R., Venkatesan K. A process parameters review on selective laser melting-based additive manufacturing of single and multi-material: Microstructure, physical properties, tribological, and surface roughness. *Materials Today Communications*. 2023;35:105538. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105538>
13. Camargo I.L., Fortulan C.A., Colorado H.A. A review on the ceramic additive manufacturing technologies and availability of equipment and materials. *Cerâmica*. 2022;68:329–347. <https://doi.org/10.1590/0366-69132022683873331>
14. Saadi M., Maguire A., Pottackal N.T., Thakur M., Ikram M., Hart A.J., Ajayan P., Rahman M. Direct Ink Writing: A 3D printing technology for diverse materials. *Advanced Materials*. 2022;34(28): 2108855. <https://doi.org/10.1002/adma.202108855>
15. Agrawal R., Anantachaisilp F., Tirano J., Zea Ramirez H., Marquez Z., Luhrs C. Paste-based 3D printing of metallic materials: effect of binders and precursor sizes. *Materials Research Express*. 2019;6(10):106561. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3996>
16. Rocha V.G., Saiz E., Tirichenko I.S., García-Tuñón E. Direct ink writing advances in multi-material structures for a sustainable future. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020;8(31):15646–15657. <https://doi.org/10.1039/D0TA04181E>
17. Liu W., Zhang Y.S., Heinrich M.A., Ferrari F., Jang H.L., Bakht S.M., Alvarez M.M., Yang J., Li Y.-C., Santiago G., Trujillo-de Miri A.K., Zhu K., Khoshakhlagh P., Prakash G., Cheng H., Guan X., Zhong Z., Ju J., Zhu G.H., Jin X., Shin S.R., Dokmeci M.R., Khademhosseini A. Rapid continuous multimaterial extrusion bioprinting. *Advanced Materials*. 2017;29(3):1604630. <https://doi.org/10.1002/adma.201604630>
18. Xu C., Quinn B., Lebel L.L., Therriault D., L'espérance G. Multi-material Direct Ink Writing (DIW) for complex 3D metallic structures with removable supports. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019;11(8):8499–8506. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b19986>
19. Rocha V.G., García-Tuñón E., Botas C., Markoulidis F., Feilden E., D'Elia E., Ni N., Shaffer M., Eduardo Saiz E. Multimaterial 3D printing of graphene-based electrodes for electrochemical energy storage using thermoresponsive inks. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017;9(42):37136–37145. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10285>
20. Sokkalingam R., Chao Z., Sivaprasad K., Muthupandi V., Jayaraj J., Ramasamy P., Eckert J., Prashanth K.G. Additive manufacturing of CoCrFeMnNi high-entropy alloy/AISI 316L stainless steel bimetallic structures. *Advanced Engineering Materials*. 2022;25(7):2200341. <https://doi.org/10.1002/adem.202200341>
21. Razumov N., Makhmutov T., Kim A., Shemyakinsky B., Shakhmatov A., Popovich V., Popovich A. Refractory CrMoNbWV high-entropy alloy manufactured by mechanical alloying and spark plasma sintering: Evolution of microstructure and properties. *Materials*. 2021;14(3):621. <https://doi.org/10.3390/ma14030621>
22. Makhmutov T., Razumov N., Kim A., Ozerskoy N., Mazeleva A., Popovich A. Synthesis of CoCrFeNiMnW<sub>0.25</sub> high-entropy alloy powders by mechanical alloying and plasma spheroidization processes for additive manufacturing. *Metals and Materials International*. 2021;27(1):50–54. <https://doi.org/10.1007/s12540-020-00747-0>
23. Wits W.W., Amsterdam E. Graded structures by multi-material mixing in laser powder bed fusion. *CIRP Annals*. 2021;70(1):159–162. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2021.03.005>
24. Chen K., Wang C., Hong Q., Wen S., Zhou Y., Yan C., Shi Y. Selective laser melting 316L/CuSn10 multi-materials: Processing optimization, interfacial characterization and mechanical property. *Journal of Materials Processing Technology*. 2020;283:116701. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2020.116701>
25. Wei C., Li L. Recent progress and scientific challenges in multi-material additive manufacturing via laser-based powder bed fusion. *Virtual and Physical Prototyping*. 2021;16(3):347–371.
26. Pichler P., Simonds B.J., Sowards J.W., Pottlacher G. Measurements of thermophysical properties of solid and liquid NIST SRM 316L stainless steel. *Journal of Materials Science*. 2020;55(9):4081–4093. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04261-6>
27. Santamaria R., Salasi M., Bakhtiari S., Leadbeater G., Iannuzzi M., Quadir M.Z. Microstructure and mechanical behaviour of 316L stainless steel produced using sinter-based extrusion additive manufacturing. *Journal of Materials Science*. 2022;57(21):9646–9662. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06828-8>
28. Cabo Rios A., Hryha E., Olevsky E., Harlin P. Sintering anisotropy of binder jetted 316L stainless steel: part II – microstructure evolution during sintering. *Powder Metallurgy*. 2022;65(4):283–295. <https://doi.org/10.1080/00325899.2021.2020486>
29. Sadaf M., Bragaglia M., Nanni F. A simple route for additive manufacturing of 316L stainless steel via Fused Filament Fabrication. *Journal of Manufacturing Processes*. 2021;67:141–150. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.04.055>
30. Park D.Y., Lee S.W., Park S.J., Kwon Y.-S., Otsuka I. Effects of particle sizes on sintering behavior of 316L stainless steel powder. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2013;44: 1508–1518. <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1477-x>
31. Krakhmalev P., Fredriksson G., Svensson K., Yadroitsev I., Yadroitsava I., Thuvander M., Thuvander M., Peng R. Microstructure, solidification texture, and thermal stability of 316L stainless steel manufactured by laser powder bed fusion. *Metals*. 2018;8(8):643. <https://doi.org/10.3390/met8080643>

## Сведения об авторах



**Дмитрий Валерьевич Масайло** – к.т.н., заместитель заведующего лабораторией «Синтез новых материалов и конструкций» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (СПбПУ)

 **ORCID:** 0000-0001-5516-9848

 **E-mail:** dmasaylo@gmail.com

**Арсений Вячеславович Репнин** – инженер лаборатории «Синтез новых материалов и конструкций» СПбПУ

 **ORCID:** 0009-0001-3157-3317

 **E-mail:** repnin\_arseniy@mail.ru

**Анатолий Анатольевич Попович** – д.т.н., профессор, директор Института машиностроения, материалов и транспорта СПбПУ

 **ORCID:** 0000-0002-5974-6654

 **E-mail:** popovicha@mail.ru

**Николай Геннадьевич Разумов** – к.т.н., заведующий лабораторией «Синтез новых материалов и конструкций» СПбПУ

 **ORCID:** 0000-0002-7147-6239

 **E-mail:** n.razumov@onti.spbstu.ru

**Алина Константиновна Мазеева** – к.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории «Синтез новых материалов и конструкций» СПбПУ

 **ORCID:** 0000-0002-8980-0869

 **E-mail:** mazeevaalina@gmail.com

## Information about the Authors

**Dmitry V. Masaylo** – Cand. Sci. (Eng.), Deputy Head of the Laboratory “Synthesis of new materials and structures”, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (SPbPU)

 **ORCID:** 0000-0001-5516-9848

 **E-mail:** dmasaylo@gmail.com

**Arseniy V. Repnin** – Engineer of the Laboratory “Synthesis of new materials and structures”, SPbPU

 **ORCID:** 0009-0001-3157-3317

 **E-mail:** repnin\_arseniy@mail.ru

**Anatoly A. Popovich** – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Director of the Institute of Machinery, Materials, and Transport, SPbPU

 **ORCID:** 0000-0002-5974-6654

 **E-mail:** popovicha@mail.ru

**Nikolai G. Razumov** – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory “Synthesis of new materials and structures”, SPbPU

 **ORCID:** 0000-0002-7147-6239

 **E-mail:** n.razumov@onti.spbstu.ru

**Alina K. Mazeeva** – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Laboratory “Synthesis of new materials and structures”, SPbPU

 **ORCID:** 0000-0002-8980-0869

 **E-mail:** mazeevaalina@gmail.com

## Вклад авторов



## Contribution of the Authors

**Д. В. Масайло** – планирование экспериментов, написание статьи, участие в обсуждении результатов.

**А. В. Репнин** – проведение экспериментов, обработка полученных результатов, написание статьи.

**А. А. Попович** – концептуализация идеи, определение цели работы и ее задачи, участие в обсуждении результатов.

**Н. Г. Разумов** – критический анализ литературы, участие в обсуждении результатов, формирование выводов исследования.

**А. К. Мазеева** – проведение исследований методом дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа, обработка и анализ полученных результатов.

**D. V. Masaylo** – designed the experiments, wrote the manuscript, participated in the discussion of the results.

**A. V. Repnin** – conducted the experiments, processed the results, drafted the manuscript.

**A. A. Popovich** – developed the main conceptual ideas and outline the proof, defined the purpose of the study, participated in the discussion of the results.

**N. G. Razumov** – critically analyzed the existing literature, participated in the discussion of the results, contributed to drawing conclusions based on the study findings.

**A. K. Mazeeva** – conducted research using differential scanning calorimetry and X-ray diffraction analysis, processed and analyzed the results.

Статья поступила 27.06.2023 г.

Доработана 02.10.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

Received 27.06.2023

Revised 02.10.2023

Accepted 04.10.2023