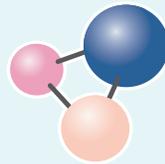


ISSN 1997-308X  
eISSN 2412-8767

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ



ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ  
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

POWDER METALLURGY  
AND FUNCTIONAL COATINGS

2024

Том 18 № 1  
Vol. 18 No. 1

[powder.misis.ru](http://powder.misis.ru)

ISSN 1997-308X  
eISSN 2412-8767

# ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Научно-технический журнал  
Основан в 2007 г.  
Выходит 6 раз в год

2024

Том 18 № 1  
Vol. 18 No. 1

# POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal  
Founded in 2007  
Six issues per year

# ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

ISSN 1997-308X  
eISSN 2412-8767



ФГАОУ ВО Национальный исследовательский  
технологический университет «МИСИС»  
Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1  
<https://www.misis.ru>

## Главный редактор

Евгений Александрович Левашов

д.т.н., академик РАЕН, профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ  
ОСНОВАН В 2007 Г.  
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД

<http://powder.misis.ru>

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ  
для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней.

Журнал включен в базы данных: Scopus, Russian Science Citation Index (RSCI), Ulrich's Periodicals Directory, РИНЦ, БД/РЖ ВИНТИ.

## Редакционная коллегия

- М. И. Алымов – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ИСМАН, г. Черноголовка  
А. П. Амосов – д.ф.-м.н., проф., СамГТУ, г. Самара  
Г. А. Баглюк – д.т.н., акад. НАНУ, проф., ИПМ НАН Украины, г. Киев  
И. В. Блинков – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва  
П. А. Витязь – д.т.н., акад. НАНБ, проф., НАН Беларуси, г. Минск  
В. Ю. Дорофеев – д.т.н., проф., ЮРГПУ (НПИ), г. Новочеркасск  
А. А. Зайцев – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва  
А. Ф. Ильющенко – д.т.н., акад. НАН Беларуси, проф.,  
ГНПО ПМ НАН Беларуси, г. Минск  
Д. Ю. Ковалев – д.ф.-м.н., ИСМАН, г. Черноголовка  
Ю. Р. Колобов – д.ф.-м.н., проф., ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка  
В. С. Комлев – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ИМЕТ РАН, г. Москва  
Ю. М. Королев – д.т.н., проф., НТА «Порошковая металлургия»,  
г. Москва  
В. П. Кузнецов – д.т.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург  
С. В. Кузьмин – д.т.н., чл.-корр. РАН, проф., ВолГТУ, г. Волгоград  
Ю. В. Левинский – д.т.н., проф., ИСМАН, г. Черноголовка  
А. Е. Лигачев – д.ф.-м.н., проф., ИОФ РАН, г. Москва  
А. А. Лозован – д.т.н., проф., МАИ (НИУ), г. Москва  
В. Ю. Лопатин – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва  
В. И. Лысак – д.т.н., акад. РАН, проф., ВолГТУ, г. Волгоград  
А. В. Макаров – д.т.н., чл.-корр. РАН, ИФМ УрО РАН, УрФУ,  
г. Екатеринбург  
С. А. Оглезнева – д.т.н., проф., ПНИПУ, г. Пермь  
И. Б. Пантелеев – д.т.н., проф., СПбГТИ (ТУ), г. Санкт-Петербург  
М. И. Петржиц – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва  
Ю. С. Погожев – к.т.н., доц., НИТУ МИСИС, г. Москва  
В. В. Поляков – д.ф.-м.н., проф., АлтГУ, г. Барнаул  
А. А. Попович – д.т.н., чл.-корр. РАЕН, проф., СПбГПУ,  
г. Санкт-Петербург
- С. Е. Порозова – д.т.н., проф., ПНИПУ, г. Пермь  
А. А. Ремпель – д.ф.-м.н., акад. РАН, проф., ИМЕТ УрО РАН,  
г. Екатеринбург  
А. Н. Тимофеев – д.т.н., АО «Композит», г. Королев  
М. В. Чукин – д.т.н., проф., МГТУ, г. Магнитогорск  
С. Д. Шляпин – д.т.н., проф., МАИ (НИУ), г. Москва  
Д. В. Штанский – д.ф.-м.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва  
H. Danningер – Dr. Sci., Prof., Vienna University of Technology,  
Vienna, Austria  
B. Derin – Dr. Sci. (Phil.), Assoc. Prof., Istanbul Technical University,  
Maslak, Istanbul, Turkey  
Yu. Estrin – Dr. Sci. (Nat.), Prof., Monash University, Clayton, Australia  
I. Konyashin – Dr. Sci. (Econ.), Prof., Element Six GmbH, Burghaun,  
Germany  
S. A. Kulinich – PhD (Chem.), Associate Prof., Tokai University, Hiratsuka,  
Kanagawa, Japan  
L. L. Mishnaevsky – Dr. Habil. (Eng.), Technical University of Denmark,  
Roskilde, Denmark  
A. S. Mukasyan – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., University of Notre Dame,  
Notre Dame, USA  
R. Orrù – Dr. Sci. (Eng.), Prof., University of Cagliari, Cagliari, Italy  
F. Peizhong – Dr. Sci., Prof., China University of Mining and Technology,  
Xuzhou, P.R. China  
С. Pengwan – Dr. Sci., Prof., Beijing Institute of Technology,  
Beijing, P.R. China  
F. Rustichelli – Dr. Sci. (Phys.), Prof., University of Marches, Ancona, Italy  
Zheng YongTing – Dr. Sci., Prof., Harbin Institute of Technology, Harbin,  
P.R. China  
F. Zhengyi – Dr. Sci., Prof., Wuhan University of Technology, Wuhan,  
P.R. China

## Редакция журнала

Адрес: 119049, Москва,  
Ленинский пр-т, 4, стр. 1. НИТУ МИСИС  
Тел.: +7 (495) 638-45-35. Эл. почта: [izv.vuz@misis.ru](mailto:izv.vuz@misis.ru)

Ведущий редактор: А.А. Кудинова  
Выпускающий редактор: О.В. Соснина  
Дизайн и верстка: В.В. Расенец

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.  
Перерегистрация 25.09.2020 г. ПИ № ФС77-79230

Подписано в печать 20.02.2024. Формат 60×90 1/8  
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 11,75  
Заказ 19161. Цена свободная  
Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСИС  
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1  
Тел./факс: +7 (499) 236-76-17



© НИТУ МИСИС, Москва, 2024



Статьи доступны под лицензией Creative Commons  
Attribution Non-Commercial No Derivatives

# POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL  
FOUNDED IN 2007  
SIX ISSUES PER YEAR

<http://powder.misis.ru>

ISSN 1997-308X  
eISSN 2412-8767



Founder: National University of Science  
and Technology "MISIS"

Address: 4 bld. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russian Federation  
<http://www.misis.ru>

Editor-in-Chief

**Evgeny A. Levashov**

*Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the RANS, NUST MISIS, Moscow, Russian Federation*

Journal is included into the List of peer-reviewed scientific publications recommended by the Highest Attestation Commission of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for publishing the results of doctoral and candidate dissertations. Abstracting/Indexing: Scopus, Russian Science Citation Index (RSCI), Ulrich's Periodicals Directory, VINITI Database (Abstract Journal).

## Editorial Board

**M. I. Alymov** – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Merzhanov Institute of Structural Macrokineetics and Materials Sciences of the RAS, Chernogolovka, Russia  
**A. P. Amosov** – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Samara State Technical University, Samara, Russia  
**G. A. Bagliuk** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the NASU, IPMS NASU, Kiev, Ukraine  
**I. V. Blinkov** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia  
**M. V. Chukin** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia  
**H. Danninger** – Prof., Dr. Sci., Vienna University of Technology, Vienna, Austria  
**B. Derin** – Assoc. Prof., Dr. Sci. (Phil.), Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey  
**V. Yu. Dorofeyev** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), South-Russian State Polytechnical University (NPI), Novocherkassk, Russia  
**Yu. Estrin** – Prof., Dr. Sci. (Nat.), Monash University, Clayton, Australia  
**A. Ph. Ilyushchanka** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the NAS of Belarus, State Research and Production Powder Metallurgy Association, Minsk, Belarus  
**Yu. R. Kolobov** – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the RAS, Chernogolovka, Russia  
**V. S. Komlev** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Institute of Metallurgy of the RAS, Moscow, Russia  
**I. Konyashin** – Prof., Dr. Sci. (Econ.), Element Six GmbH, Burghaun, Germany  
**Yu. M. Korolyov** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Scientific and Technical Association "Powder Metallurgy", Moscow, Russia  
**D. Yu. Kovalev** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Merzhanov Institute of Structural Macrokineetics and Materials Sciences of the RAS, Chernogolovka, Russia  
**S. A. Kulinich** – Assoc. Prof., PhD (Chem.), Tokai University, Hiratsuka, Kanagawa, Japan  
**S. V. Kuzmin** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia  
**V. P. Kuznetsov** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia  
**Yu. V. Levinsky** – Prof., Dr. Sci. (Eng.) Merzhanov Institute of Structural Macrokineetics and Materials Sciences of the RAS, Chernogolovka, Russia  
**A. E. Ligachyov** – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prokhorov General Physics Institute of the RAS, Moscow, Russia  
**V. Yu. Lopatin** – Cand. Sci., NUST MISIS, Moscow, Russia  
**A. A. Lozovan** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Moscow Aviation Institute (NRU), Moscow, Russia

**V. I. Lysak** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the RAS, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia  
**A. V. Makarov** – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the RAS, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia  
**L. L. Mishnaevsky** – Dr. Habil. (Eng.), Technical University of Denmark, Roskilde, Denmark  
**A. S. Mukasyan** – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), University of Notre Dame, Notre Dame, USA  
**S. A. Oglezneva** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Perm National Research Polytechnical University, Perm, Russia  
**R. Orrù** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), University of Cagliari, Cagliari, Italy  
**I. B. Panteleev** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russia  
**F. Peizhong** – Prof., Dr. Sci., China University of Mining and Technology, Xuzhou, P.R. China  
**C. Pengwan** – Prof., Dr. Sci., Beijing Institute of Technology, Beijing, P.R. China  
**M. I. Petrzhik** – Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia  
**Yu. S. Pogozhev** – Assoc. Prof., Cand. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia  
**V. V. Polyakov** – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Altai State University, Barnaul, Russia  
**A. A. Popovich** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresp. Member of the RANS, St. Petersburg State Polytechnical University (National Research University), St. Petersburg, Russia  
**S. E. Porozova** – Dr. Sci. (Eng.), Perm National Research Polytechnical University, Perm, Russia  
**A. A. Rempel** – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Acad. of the RAS, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia  
**F. Rustichelli** – Prof., Dr. Sci. (Phys.), University of Marches, Ancona, Italy  
**S. D. Shlyapin** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Moscow Aviation Institute (NRU), Moscow, Russia  
**D. V. Shtansky** – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), NUST MISIS, Moscow, Russia  
**A. N. Timofeev** – Dr. Sci. (Eng.), JSC "Komposite", Korolev, Russia  
**P. A. Vityaz'** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus  
**A. A. Zaitsev** – Assoc. Prof., Cand. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia  
**Zheng YongTing** – Prof., Dr. Sci., Harbin Institute of Technology, Harbin, P.R. China  
**F. Zhengyi** – Prof., Dr. Sci., Wuhan University of Technology, Wuhan, P.R. China

## Editorial Staff

Address: NUST MISIS,  
4 bld. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russian Federation

Phone: +7 (495) 638-45-35. E-mail: [izv.vuz@misis.ru](mailto:izv.vuz@misis.ru)

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

Re-registration PI No. FS77-79230 (25.09.2020)

PM & FC © NUST MISIS, Moscow, 2024



Articles are available under Creative Commons  
Attribution Non-Commercial No Derivatives

Leading Editor: A.A. Kudinova

Executive Editor: O.V. Sosnina

Layout Designer: V.V. Rasenets

Signed print 20.02.2024. Format 60×90 1/8  
Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 11.75

Order 19161. Free price

Printed in the printing house of the MISIS Publish House  
4 bld. 1 Leninskiy Prosp., Moscow, 119049 Russian Federation  
Phone/fax: +7 (499) 236-76-17

Содержание

Contents



**Рудской А.И.**  
20-я Международная научная конференция  
«Современные материалы, передовые  
производственные технологии и оборудование для них» ..... 5

**Материалы и покрытия, получаемые  
методами аддитивных технологий**

**Конов Г.А., Мазеева А.К.,  
Масайло Д.В., Разумов Н.Г., Попович А.А.**  
Обзор 3D-печати изделий из магнитных материалов:  
виды, применение, достижения и проблемы ..... 6

**Сотов А.В., Зайцев А.И.,  
Абдрахманова А.Э., Попович А.А.**  
Аддитивное производство непрерывно армированных  
полимерных композитов с использованием  
промышленных роботов: Обзор ..... 20

**Полозов И.А., Соколова В.В.,  
Грачева А.М., Попович А.А.**  
Влияние меди на микроструктуру и механические  
свойства титанового орто-сплава, изготовленного  
методом селективного лазерного плавления ..... 31

**Ким А.Э., Озерской Н.Е., Разумов Н.Г.,  
Волокитина Е.В., Попович А.А.**  
Синтез высокоэнтропийных карбидов  
(TiTaNb)<sub>x</sub>Hf<sub>y</sub>Zr<sub>z</sub>C с высокими термоокислительными  
свойствами путем механического легирования  
и искрового плазменного спекания ..... 40

**Репнин А.В., Борисов Е.В.,  
Попович А.А., Голубков Н.А.**  
Исследование механических свойств  
мультиматериальных образцов системы  
VZh159–BrXCrT, полученных методом  
селективного лазерного плавления ..... 52

**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» ..... 62

**Орлов А.В., Репнин А.В., Фарбер Э.М.,  
Борисов Е.В., Попович А.А.**  
Изготовление мультиматериальных образцов  
из сплавов VZh159 и BrXCrT в методе СЛП:  
численное компьютерное моделирование  
и экспериментальные результаты ..... 73

**Озерской Н.Е., Разумов Н.Г., Силин А.О.,  
Борисов Е.В., Попович А.А.**  
Механические свойства стали с высоким  
содержанием азота, полученной методом  
селективного лазерного плавления  
с использованием механически легированных  
сфероидизированных порошков ..... 81

**Rudskoy A.I.**  
The 20<sup>th</sup> International Scientific Conference  
on “Modern Materials, Advanced Manufacturing  
Technologies, and Associated Equipment” ..... 5

**Materials and Coatings Fabricated Using  
the Additive Manufacturing Technologies**

**Konov G.A., Mazeeva A.K.,  
Masaylo D.V., Razumov N.G., Popovich A.A.**  
Exploring 3D printing with magnetic materials:  
Types, applications, progress, and challenges ..... 6

**Sotov A.V., Zaytsev A.I.,  
Abdrahmanova A.E., Popovich A.A.**  
Additive manufacturing of continuous  
fibre reinforced polymer composites  
using industrial robots: A review ..... 20

**Polozov I.A., Sokolova V.V.,  
Gracheva A.M., Popovich A.A.**  
Influence of copper on the microstructure  
and mechanical properties of titanium ortho-alloy  
produced by selective laser melting ..... 31

**Kim A.E., Ozerskoi N.E., Razumov N.G.,  
Volokitina E.V., Popovich A.A.**  
Synthesis of (TiTaNb)<sub>x</sub>Hf<sub>y</sub>Zr<sub>z</sub>C high-entropy  
carbides resistant to high thermal oxidation  
by mechanical alloying and spark plasma sintering ..... 40

**Repnin A.V., Borisov E.V.,  
Popovich A.A., Golubkov N.A.**  
Mechanical properties of the VZh159–CuCr1Zr alloy  
multi-material samples manufactured  
by selective laser melting ..... 52

**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 ..... 62

**Orlov A.V., Repnin A.V., Farber E.M.,  
Borisov E.V., Popovich A.A.**  
Simulating multi-material specimen manufacturing  
from VZh159 and CuCr1Zr alloys via SLM method:  
Computational modeling and experimental findings ..... 73

**Ozerskoi N.E., Razumov N.G., Silin A.O.,  
Borisov E.V., Popovich A.A.**  
Mechanical properties of high-nitrogen steel  
produced via selective laser melting  
using mechanically alloyed and spheroidized powders ..... 81

## 20-я Международная научная конференция «Современные материалы, передовые производственные технологии и оборудование для них»



***А. И. Рудской***

*академик РАН,  
ректор Санкт-Петербургского  
политехнического университета  
Петра Великого*

С 30 июня по 2 июля 2023 г. в Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого была проведена 20-я Международная научная конференция «Современные материалы, передовые производственные технологии и оборудование для них». Конференция проводилась под эгидой 300-летия Российской академии наук и 125-летия со дня основания Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого. Соорганизаторами конференции выступили Министерство науки и высшего образования РФ, Российская академия наук (Отделение химии и наук о материалах), Национальная академия наук Республики Беларусь (Отделение физико-технических наук), Государственная корпорация «Росатом», Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.

На конференции ведущие представители Российской академии наук, высшей школы и про-

мышленности обсудили и проанализировали широкий спектр результатов, отражающих современные тенденции развития науки о материалах и технологических процессов передовых производств. Особое внимание уделялось новейшим разработкам в области получения новых металлических, керамических и композиционных материалов, проектирования технологического оборудования.

Участники конференции подчеркнули, что в настоящее время наблюдается небывалый технологический прорыв, обусловленный внедрением в промышленность перспективных технологий и широкого класса материалов, обеспечивающих требуемый уровень свойств высокотехнологической продукции. Не случайно среди докладчиков конференции были представители различных промышленных предприятий.

В настоящем выпуске журнала представлены статьи, подготовленные по материалам конференции.



УДК 669.018.58

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-6-19>

Обзорная статья

Review article



## Обзор 3D-печати изделий из магнитных материалов: виды, применение, достижения и проблемы

Г. А. Конов, А. К. Мазеева , Д. В. Масайло,

Н. Г. Разумов, А. А. Попович

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

**Аннотация.** 3D-печать, или аддитивное производство (АП), – это активно развивающаяся область техники, позволяющая изготавливать уникальные изделия практически любой сложной формы, которую зачастую невозможно получить традиционными технологиями. В настоящее время помимо работ с изделиями из полимерных и металлических конструкционных материалов востребованной также становится 3D-печать изделий из функциональных материалов. В данном обзоре представлен анализ литературных данных по 3D-печати изделий из магнитных материалов. Кратко рассмотрены основные технологии АП – фотополимеризация в ванне, селективное лазерное спекание, струйное нанесение связующего, моделирование методом наплавления, прямое написание чернилами, электронно-лучевая плавка, прямой подвод энергии и материала, синтез на подложке с помощью лазера, а также используемые в АП магнитные материалы – магнитотвердые сплавы Nd-Fe-B и Sm-Co, магнитотвердые и магнитомягкие ферриты, магнитомягкие сплавы типа пермаллоев и электротехнических сталей. Показано, что на данный момент материалы, изготовленные методами 3D-печати, пока уступают по своим свойствам аналогичным материалам, полученным более традиционными методами, однако основные преимущества 3D-печати – создание единичных изделий сложной формы и сокращение отходов материала, при этом ведутся работы по улучшению комплекса свойств. В некоторых случаях, например при использовании металл-полимерных композиций, магнитные характеристики 3D-изделий из них в целом уже сопоставимы с традиционными аналогами. В обзоре приведены основные направления применения 3D-печати магнитных изделий – в частности, показано, что весьма перспективно изготовление мягких роботов с быстрым откликом и высокой степенью свободы, а также магнитов с оптимизированной топологией, позволяющих генерировать магнитное поле с высокой степенью однородности. Также представлены основные проблемы 3D-печати магнитных изделий и возможные способы их решения.

**Ключевые слова:** 3D-печать, аддитивное производство, аддитивные технологии, магнитные материалы

**Благодарности:** Данная работа была выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-13-00305).

**Для цитирования:** Конов Г.А., Мазеева А.К., Масайло Д.В., Разумов Н.Г., Попович А.А. Обзор 3D-печати изделий из магнитных материалов: виды, применение, достижения и проблемы. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2024;18(1):6–19. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-6-19>

## Exploring 3D printing with magnetic materials: Types, applications, progress, and challenges

G. A. Konov, A. K. Mazeeva , D. V. Masaylo,

N. G. Razumov, A. A. Popovich

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University  
29 Polytekhnicheskaya Str., St. Petersburg 195251, Russian Federation mазееваalina@gmail.com

**Abstract.** 3D printing, also known as additive manufacturing (AM), represents a rapidly evolving technological field capable of creating distinctive products with nearly any irregular shape, often unattainable using traditional techniques. Currently, the focus in 3D printing

extends beyond polymer and metal structural materials, garnering increased attention towards functional materials. This review conducts an analysis of published data concerning the 3D printing of magnetic materials. The paper provides a concise overview of key AM technologies, encompassing vat photopolymerization, selective laser sintering, binder jetting, fused deposition modeling, direct ink writing, electron beam melting, directed energy deposition and laser powder bed fusion. Additionally, it covers magnetic materials currently utilized in AM, including hard magnetic Nd–Fe–B and Sm–Co alloys, hard and soft magnetic ferrites, and soft magnetic alloys such as permalloys and electrical steels. Presently, materials produced through 3D printing exhibit properties that often fall short compared to their counterparts fabricated using conventional methods. However, the distinct advantages of 3D printing, such as the fabrication of intricately shaped individual parts and reduced material wastage, are noteworthy. Efforts are underway to enhance the material properties. In specific instances, such as the application of metal-polymer composites, the magnetic properties of 3D-printed products generally align with those of traditional analogs. The review further delves into the primary fields where 3D printing of magnetic products finds application. Notably, it highlights promising areas, including the production of responsive soft robots with increased freedom of movement and magnets featuring optimized topology for generating highly homogeneous magnetic fields. Furthermore, the paper addresses the key challenges associated with 3D printing of magnetic products, offering potential approaches to mitigate them.

**Keywords:** 3D printing, additive manufacturing, additive technologies, magnetic materials

**Acknowledgements:** This work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 23-13-00305).

**For citation:** Konov G.A., Mazeeva A.K., Masaylo D.V., Razumov N.G., Popovich A.A. Exploring 3D printing with magnetic materials: Types, applications, progress, and challenges. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(1):6–19. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-6-19>

## Введение

Магнитные материалы имеют способность создавать собственное магнитное поле. Они широко применяются в электротехнических устройствах [1–3], таких как генераторы, трансформаторы, системы магнитной записи и др., поэтому возможность изготовления конструкций с заданными геометрией и архитектурой является очень важной. Традиционные методы получения изделий ограничены простыми формами, требуют дорогой оснастки и необходимости сложной постобработки, что приводит к удорожанию малотоннажного производства уникальных изделий и большому количеству отходов материалов. В связи с этим все больше исследований посвящено разработке новых технологий, в том числе трехмерной 3D-печати.

С помощью 3D-печати возможно создавать конструкции произвольной формы со сложной геометрией из разнообразных материалов, включая полимеры [4; 5], металлы [6–8], керамику [9–11], композиты [12–14] и др. Она позволяет сократить время и затраты на производство и контролировать форму, а также печатать из нескольких материалов и изготавливать конструкции, которые ранее зачастую невозможно было получить традиционными методами. Технология 3D-печати открывает огромные возможности для производства магнитных материалов сложной формы с одновременным сокращением отходов при создании уникальных изделий, неподвластных традиционным методам. Для раскрытия потенциала 3D-печати магнитных материалов требуется дальнейшее изучение материалов и процессов.

Целью данной работы являлся обзор опубликованных к настоящему времени работ по аддитивному производству магнитных материалов, применяющихся для этого конкретных технологий 3D-печати,

областей использования полученных таким способом материалов, возможностей и достижений аддитивных технологий в данном направлении, а также существующих на данный момент проблем и перспектив их решения.

## 1. Технологии 3D-печати для изготовления магнитных материалов

Для создания магнитных материалов с помощью 3D-печати используются различные технологии и материалы. Рассмотрим некоторые из них.

**Фотополимеризация в ванне** (*vat photopolymerization*) [15; 16] (рис. 1, а) – это технология 3D-печати, в которой используются жидкие полимеры в качестве исходных материалов и лазер, проектор или жидкокристаллический экран в качестве источника излучения.

В технологии SLA (*stereolithography apparatus*) применяется лазер, который методом сканирования по точкам освещает фотополимерную смолу, находящуюся в резервуаре принтера. Лазерный луч направляется на дно резервуара и с помощью зеркальных гальванометров поточечно освещает область, которую необходимо отвердить в соответствии с разработанной компьютерной 3D-моделью изделия. Таким образом формируется затвердевший слой согласно заданному сечению модели, затем платформа поднимается на толщину одного слоя и процесс повторяется, пока изделие не будет полностью напечатано.

Проекторы используются в технологии цифровой обработки света (DLP – *digital light processing*) [17] для создания трехмерных объектов из фотополимерной смолы. Они работают путем одновременного освещения всего слоя смолы излучением оптического

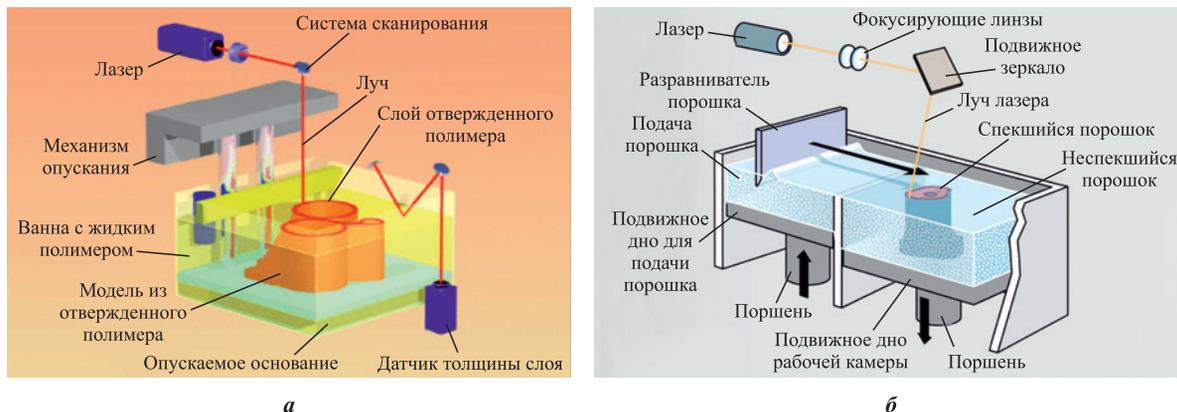


Рис. 1. Метод фотополимеризации в ванне [21] (а) и метод СЛС [22] (б)  
Fig. 1. Vat photopolymerization method [21] (a) and SLS method [22] (b)

диапазона, в результате чего весь слой затвердевает за одну операцию без применения сканирования. Для направления световой проекции используются тысячи микрозеркал, известных как цифровые микрозеркальные устройства (DMD – *digital micromirror devices*). Они контролируют отражение света на поверхности смолы, позволяя создавать изображения с помощью пикселей и вокселей, аналогично тому, как это реализовано в 2D- или 3D-камерах.

Фотополимеризация также может осуществляться с помощью жидкокристаллического экрана (LCD – *liquid crystal display*) [18–20]. LCD-печать отличается от проекторного метода отсутствием зеркал и применением мощных жидкокристаллических (ЖК) панелей. Вместо этого свет излучается на модель с помощью светодиодов. ЖК-панель блокирует свет в областях, которые не требуют отверждения фотополимера. Только участки, которые должны быть отверждены, позволяют проходить свету на готовую деталь. Этот метод упрощает процесс печати и не требует использования зеркал или гальванометров. Технологии DLP и LCD ускоряют процесс печати по

сравнению с технологией SLA, однако достигаемая степень детализации изделий у них несколько хуже.

Метод фотополимеризации в ванне известен своей высокой точностью и детализацией, что делает его популярным выбором для изготовления небольших сложных деталей, прототипов и моделей. Магнитные материалы для данного метода создаются с использованием магнитной жидкости или пигмента.

**Селективное лазерное спекание (СЛС)** [15; 12–24] (рис. 1, б) – это метод, где лазер используется для спекания порошка. В отличие от метода фотополимеризации в ванне, в этом процессе применяются порошки, которые находятся в специальном контейнере вместо жидкого материала. Лазер спекает порошок, создавая твердую поверхность с заданным, согласно заранее подготовленной 3D-модели, сечением. Для получения магнитных изделий методом СЛС в качестве исходных материалов используются магнитные порошки.

**Струйное нанесение связующего (BJ – binder jetting)** [25–29] (рис. 2, а) – это процесс аддитивного производства, который включает нанесение жидкого

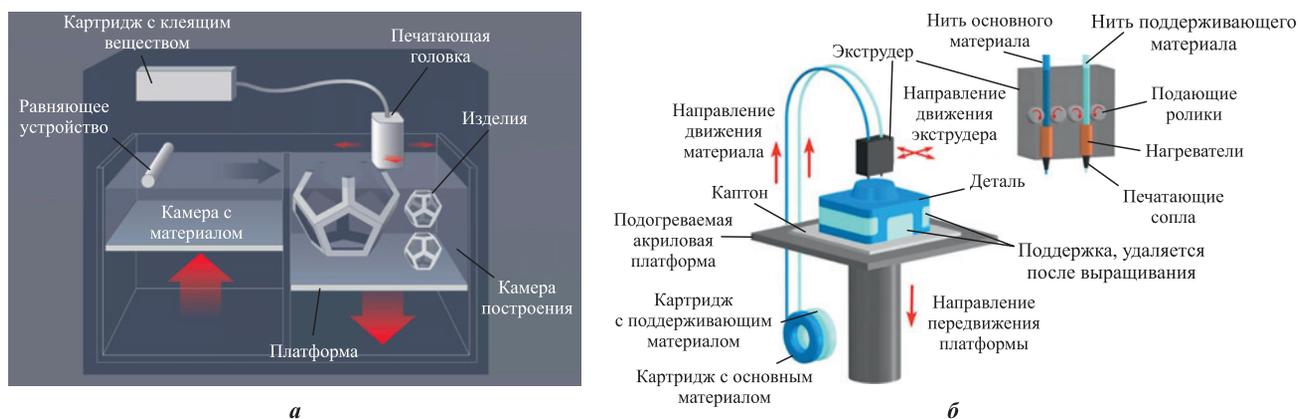


Рис. 2. Методы BJ [33] (а) и FDM [34] (б)  
Fig. 2. BJ method [33] (a) and FDM method [34] (b)

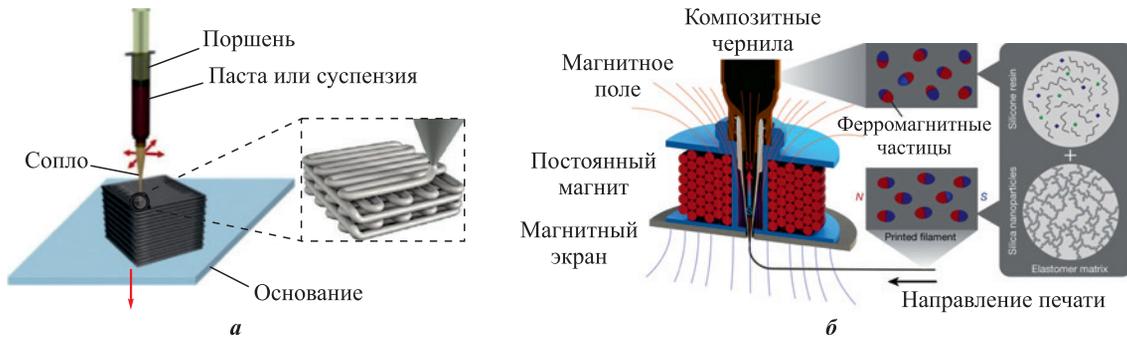


Рис. 3. Технология DIW [32] (а) и технология DIW с приложенным магнитным полем [32] (б)

Fig. 3. DIW technique [32] (a) and magnetic field-assisted DIW technique [32] (b)

связующего вещества на слой порошка для селективного связывания его частиц вместе. Затем слой порошка уплотняется, и процесс повторяется слой за слоем, пока объект не будет полностью сформирован. Несвязанный порошок удаляют, оставляя только затвердевший объект. Для печати магнитных материалов с помощью этого метода используются магнитные частицы, которые в процессе печати смешиваются со связующим веществом.

**Моделирование методом наплавления** (FDM – *fused deposition modeling*) [29; 30] (рис. 2, б) – этот тип 3D-печати основан на наложении пластичного материала, обычно термопластичных полимеров, на существующие слои. Нить подается в нагретое сопло, где она плавится и осаждается на платформу сборки в точном порядке, определяемом печатаемой 3D-моделью, и таким образом формируются слои материала, которые охлаждаются и затвердевают, образуя объект нужной формы. Для создания магнитных материалов используются специальные композиционные нити, содержащие магнитные частицы.

**Прямое написание чернилами** (DIW – *direct ink writing*) [31; 32] (рис. 3) – это один из методов

3D-печати, который позволяет создавать сложные структуры с высокой точностью и детализацией. Для DIW применяются материалы в виде жидкой пасты (рис. 3, а), которая после печати затвердевает – или за счет испарения воды в случае использования связующего на водной основе, или путем его полимеризации под воздействием высоких температур порядка 100 °С или источника УФ-излучения. Для управления формой и свойствами напечатанных материалов существует несколько подходов, включая применение магнитного поля (рис. 3, б). Магнитное поле может быть использовано для создания направленной ориентации частиц материала, что может улучшить магнитные свойства и способствовать управлению формой напечатанных объектов.

**Электронно-лучевая плавка** (EBM – *electron beam melting*) (рис. 4, а) [25; 32; 35; 36] – это метод печати, который использует электронный луч для сплавления металлических порошков в трехмерный объект. При EBM в вакуумной камере генерируется электронный луч, направляемый на порошковый слой, который начинает расплавляться. Таким образом создаются металлические объекты. Для изготов-

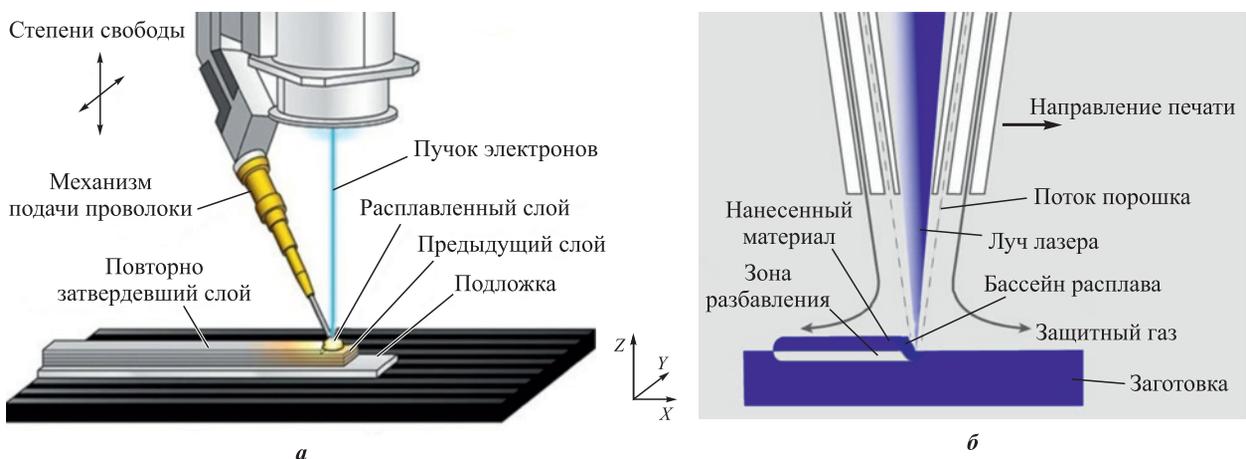


Рис. 4. Методы EBM [37] (а) и DED [38] (б)

Fig. 4. EBM method [37] (a) and DED method [38] (b)

ления магнитных материалов используются порошки с магнитными частицами.

**Прямой подвод энергии и материала** (DED – *directed energy deposition*) (рис. 4, б) [32; 39; 40] – это метод печати с применением лазера или плазмы для плавления металлических порошков и создания трехмерных объектов. При DED материал нагревается до тех пор, пока не начнет плавиться, а затем его направленный поток сваривается со слоем ниже. Этот метод печати хорошо подходит для создания объектов из металла и керамики. Для получения данным методом магнитных материалов в качестве исходных материалов используются порошки с магнитными частицами.

**Синтез на подложке с помощью лазера** (L-PBF – *laser powder bed fusion*) [15; 22; 32] (рис. 5) – это метод, аналогичный способу СЛС, однако в данном случае лазер применяется не для спекания, а для сплавления порошка.

## 2. Обзор магнитных материалов в аддитивном производстве

Магнитные материалы [42; 43] обычно разделяют на две группы: магнитомягкие и магнитотвердые материалы. Критерием отнесения материала к одной из групп является коэрцитивная сила ( $H_c$ ), которая у магнитомягких материалов должна быть ниже 4 кА/м, а у магнитотвердых, соответственно, – выше 4 кА/м. Магнитомягкие материалы обычно используются для изготовления сердечников трансформаторов, магнитных и электромагнитных экранов, СВЧ-устройств и др., а магнитотвердые – для производства постоянных магнитов, различных датчиков и т.д.

### 2.1. Магнитомягкие материалы

Магнитомягкие материалы [42–44] – это материалы, которые легко намагничиваются и размагничиваются.

Они характеризуются низкой коэрцитивной силой ( $H_c$ ), что позволяет обеспечивать низкие потери на перемагничивание и делает их подходящими для применений, требующих быстрых изменений магнитных полей. Также к таким материалам часто предъявляются требования по высокой индукции насыщения ( $B_s$ ) и высокой магнитной проницаемости, в том числе при высоких частотах. Магнитомягкие материалы используются в самых разных устройствах – таких, как электродвигатели [45; 46], трансформаторы [47; 48], магнитные датчики [49], магнитные и электромагнитные экраны [50; 51] и т.д.

Пермаллои [52; 53] – это группа сплавов на основе железа и никеля, обладающих высокой магнитной проницаемостью и служащих основой для многих деталей, применяемых в электротехнической аппаратуре. Такие материалы широко используются в промышленности, включая производство моторов, генераторов, индуктивностей, трансформаторов и других устройств. Благодаря своим магнитным свойствам пермаллои могут применяться в 3D-печати для создания сложных магнитных конструкций. Для производства пермалловых деталей с помощью 3D-печати можно использовать технологию L-PBF, обеспечивающую высокую точность и требуемое качество деталей. В частности, в работе [52] 3D-печать с помощью L-PBF применялась для непосредственного изготовления магнитных экранов пермаллоя на основе Ni-Fe волоконно-оптических гироскопов в космических аппаратах. Сравнительная оценка магнитно-мягких свойств напечатанного пермаллоя Ni-15Fe-5Mo с отжигом и без него показала, что они были сопоставимы с таковыми у традиционно обработанных деталей пермаллоя. Это говорит об осуществимости и применимости L-PBF.

Электротехнические стали Fe-Si (содержание железа и кремния может быть в различном соотноше-

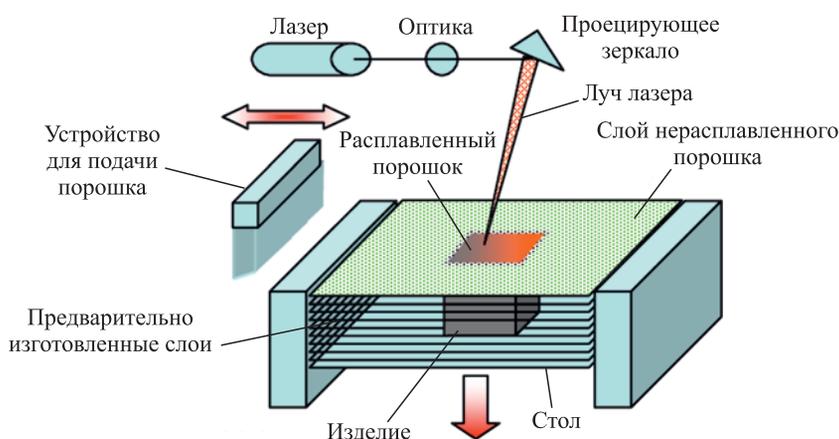


Рис. 5. Метод L-PBF [41]

Fig. 5. L-PBF technique [41]

нии, например 6,9 % Si) [54] – это магнитные материалы, которые обладают высокой магнитной проницаемостью, низкой коэрцитивной силой и высокой электропроводностью, что делает их применяемыми в таких различных областях, как электроника, автомобильная промышленность, микроэлектроника и др. В аддитивном производстве данные сплавы могут быть использованы для создания магнитных компонентов, таких как тороиды, сердечники трансформаторов, магнитопроводов, а также другие элементы с применением метода L-PBF [54].

Магнитомягкие ферриты ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ферриты  $\text{Ni-Zn}$  и  $\text{Ni-Zn-Cu}$ ) используются для изготовления сердечников трансформаторов, элементов СВЧ-устройств, а также могут применяться в качестве магнитных наполнителей при создании мягких роботов и манипуляторов.

## 2.2. Магнитотвердые материалы

Магнитотвердые материалы [32; 55–59] способны удерживать сильное магнитное поле даже в отсутствие внешнего магнитного поля и часто используются для изготовления постоянных магнитов. Они трудно намагничиваются, но могут сохранять свою намагниченность после снятия внешнего магнитного поля. Такие материалы должны обладать высокими значениями  $H_c$ ,  $B_r$  и максимального энергетического произведения  $(BH)_{\max}$ . Они обычно применяются в областях, где требуется сильное и постоянное магнитное поле, например в двигателях, генераторах, магнитных запоминающих устройствах, а также в датчиках различных типов. Одними из самых распространенных материалов, используемых для изготовления постоянных магнитов, являются сплавы на основе систем  $\text{Nd-Fe-B}$  и  $\text{Sm-Co}$ , а также магнитотвердые ферриты.

Магниты  $\text{Nd-Fe-B}$  [60–62] относятся к самым высокоэнергетичным типам магнитов, которые существуют на данный момент. Они обладают высокой плотностью энергии и могут создавать сильные магнитные поля, что делает их очень востребованными в таких различных применениях, как электроника, электромеханика и медицинское оборудование. Как правило, магниты на основе системы  $\text{Nd-Fe-B}$  получают путем спекания заготовки, спрессованной из исходного порошка, и последующей инфильтрации легкоплавким сплавом на основе системы  $\text{Pr-Cu}$  для повышения коэрцитивных характеристик. В работе [63] был предложен подход по применению метода L-PBF к смеси порошка  $\text{Nd-Fe-B}$  и порошка эвтектического сплава  $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})_3(\text{Cu}_{0,25}\text{Co}_{0,75})$  для получения магнита с магнитными зернами  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и немагнитной межзеренной прослойкой за одну технологическую операцию.

Особенностью применения 3D-печати к металлическим материалам, в частности магнитным сплавам  $\text{Nd-Fe-B}$ , является пористость, которая возникает как в результате низкого уровня введенной энергии излучения и появления зон несплавления, так и из-за слишком высокой дозы введенной энергии, приводящей к интенсивному испарению металла в зоне прохода лазерного луча. Авторы [64] путем варьирования мощности лазера и скорости сканирования в технологии L-PBF подобрали оптимальные режимы для обеспечения стабильности процесса плавления сплава на основе  $\text{Nd-Fe-B}$  и получения качественного сплавленного трека для последующего изготовления конкурентоспособных постоянных магнитов.

Магнитам на основе  $\text{Nd-Fe-B}$  при их получении методами металлической 3D-печати также присущи появление трещин и высокая хрупкость. В работе [65] был предложен метод двойного сканирования, когда каждый слой сканировался дважды: первый раз – с полной мощностью лазера, а второй раз – с мощностью вдвое меньшей. За счет частичного переплава уже нанесенного слоя такой подход позволял получать более плотные образцы с меньшим количеством дефектов в виде пор и трещин и избегать их разрушения при отделении от подложки.

Магниты со связующим [66; 67] изготавливаются из полимеров, в которые вводят магнитные частицы – в основном ферриты ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). Магниты со связующим обладают меньшей энергией, чем традиционные спеченные магниты на основе железа, никеля или кобальта, но могут быть полезны в некоторых случаях, когда необходим легкий и гибкий магнит. К тому же они относительно дешевы и просты в производстве. Изготовление магнитов на основе ферритов в 3D-печати имеет множество преимуществ: во-первых, возможно создание магнитов разных размеров и форм, а во-вторых, они могут быть произведены практически любой геометрии, что является недоступным для традиционных методов.

Одним из наиболее распространенных методов изготовления магнитов на основе ферритов в 3D-печати является метод экструзии материала с приложенным внешним магнитным полем. Он заключается в том, что через сопло подается расплавленный пластик на специальную платформу. После этого создается внешнее магнитное поле с помощью постоянного магнита либо катушки с током. Это поле направлено на композит, состоящий из полимера и магнитных частиц, и заставляет ориентироваться магнитные частицы в полимере в определенном направлении. Затем полимер остывает и затвердевает, и композит принимает окончательную форму анизотропного магнита.

Магниты на основе ферритов со связующим в 3D-печати имеют широкое применение. Они используются для создания рабочих поверхностей,

устройств для хранения данных, магнитных игрушек и многого другого. Кроме того, такие магниты могут быть изготовлены в форме логотипа или другой индивидуальной формы.

На сегодняшний день магниты с полимерным связующим [68–70] получили повышенное внимание в промышленности из-за таких их преимуществ, как сопоставимые магнитные свойства (по сравнению с традиционными методами прессования и литья под давлением), гибкость формы, низкая стоимость и приемлемые механические свойства [71; 72].

Вместо традиционных методов прессования и литья под давлением для изготовления магнитов широко применяются методы 3D-печати. Например, метод ВJ использовался для печати изотропных магнитов на основе Nd–Fe–B с полимерным связующим, с заданной формой, с использованием частиц размером ~70 мкм в качестве исходного материала [26]. По завершении печати полученная грин-модель была отверждена при температуре от 100 до 150 °С. Далее проводилась инфильтрация поверхности уретановой смолой, в результате чего плотность магнита достигла 3,47 г/см<sup>3</sup> – это соответствует 46 об. % плотности Nd–Fe–B (7,6 г/см<sup>3</sup>), что указывает на то, что остаточная индукция образцов магнитов, изготовленных методом струйного нанесения связующего, составляющая порядка 0,3 Тл, сопоставима со значениями остаточной индукции 0,5 и 0,65 Тл, получаемыми у стандартных изотропных магнитов, производимых традиционными методами прессования и литья под давлением [26]. Кроме того, такой подход позволяет управлять магнитными характеристиками в процессе печати, что обеспечивает максимальную эффективность при их использовании.

Магниты Sm–Co [73] также обладают высококоэрцитивными свойствами (их уровень уступает только характеристикам магнитов на основе NdFeB) и могут применяться в 3D-печати, особенно когда требуется высокая температурная стойкость. Магниты на основе системы Sm–Co часто являются многокомпонентными с добавлением таких элементов, как Fe, Cu, Zr. Они обладают высокой энергетической плотностью и характеризуются высокой температурной стабильностью, а также устойчивостью к механическим воздействиям. Благодаря этим уникальным свойствам магниты Sm–Co используются во многих сферах человеческой деятельности, начиная от медицинских приборов и заканчивая электроникой и автомобильной промышленностью.

Однако производство Sm–Co-магнитов в традиционном виде достаточно затратно и трудоемко, что делает их доступность для небольших производителей ограниченной. С этой проблемой можно справиться с помощью 3D-печати. Основные преимущества 3D-печати Sm–Co-магнитов заключаются

в возможности снизить производственные затраты благодаря производству магнитов малыми партиями.

Несмотря на все преимущества, использование 3D-печати (например, L-PBF) для изготовления Sm–Co-магнитов имеет свои недостатки. Одним из них является относительно низкая механическая прочность магнитов, произведенных этим методом, что может ограничивать их применение в некоторых областях, особенно в авиации и на морском транспорте. Тем не менее 3D-печать сплавов Sm–Co представляет огромный потенциал и может стать перспективным направлением для развития производства магнитных материалов в будущем. Сокращение затрат на производство при сохранении качества и производительности, а также возможность производить более сложные изделия сделают 3D-печать Sm–Co-магнитов востребованным методом в промышленности [74].

Магнитотвердые ферриты [75; 76], также известные как керамические или ферритовые магниты, представляют собой тип постоянного магнита, изготовленного из оксида железа и керамики (BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, MnZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [77].

Несмотря на то, что магнитотвердые ферритовые керамические материалы показывают относительно невысокие магнитные свойства, они обладают высокой устойчивостью к коррозии и механическим воздействиям и считаются наиболее дешевым типом магнитных материалов. Их широко применяют в производстве электронных устройств, магнитных систем, моторов, трансформаторов и другого оборудования.

Магнитотвердые ферритовые керамические материалы обычно производятся путем смешивания соответствующих порошков, прессования под давлением и последующего спекания при высокой температуре. Однако с развитием 3D-печати стало возможным изготавливать ферритные компоненты с использованием новых технологий (например, методом DIW [77]). Их магнитные свойства могут быть изменены путем варьирования доли магнитного оксида железа и добавлением других магнитных металлов.

Хотя магнитотвердые ферритовые керамические материалы обладают более низкими магнитными свойствами, чем другие типы магнитов (например, Nd–Fe–B и Sm–Co), они более стабильны и универсальны, что делает их подходящими для широкого спектра применений в различных областях.

### 3. Области применения 3D-печати изделий из магнитных материалов

3D-печать произвела революцию в обрабатывающей промышленности, позволив создавать сложные формы и конструкции, которые ранее были невозможны при использовании традиционных методов

производства. В сочетании с применением магнитных материалов технология 3D-печати предоставляет широкий спектр инновационных продуктов.

### 3.1. Магнитные датчики

Одним из наиболее распространенных применений магнитных материалов является производство датчиков. Магнитные датчики используются для определения положения движущегося объекта, измерения скорости вращающегося объекта и обнаружения наличия металлических объектов. Технология 3D-печати позволяет производить датчики сложной формы и требуемых размеров, которые можно настраивать в соответствии с конкретными требованиями. Датчики сложной формы могут быть необходимы для решения определенных задач в различных областях применения, например для медицинской диагностики. Они могут внедряться в организм для мониторинга определенных показателей – температуры, давления, уровня кислорода в крови и др. Магнитные датчики могут быть изготовлены с помощью технологии FDM [68; 78; 79].

### 3.2. Магнитные приводы

Магнитные приводы – это устройства, которые используют взаимодействие между магнитными полями и магнитными материалами для создания движения. Их широко применяют в различных областях – в частности, в робототехнике, автоматизации и автомобильной промышленности. Технологии 3D-печати (например, SLA и FDM [80; 81]) позволяют производить магнитные приводы [82] сложной геометрии, которые можно настраивать в соответствии с конкретными требованиями. Магнитные приводы, изготовленные с помощью 3D-печати, обладают улучшенными характеристиками [83] и эффективностью по сравнению с традиционными приво-

дами. К примеру, в работе [83] был напечатан магнит с оптимизированной топологией с помощью процесса FDM – под преимуществами в данном случае понимались быстрая и доступная технология производства, повышенный коэффициент мощности искажений и высокая выходная мощность. Оптимизация топологии магнита позволяет изготавливать магниты, формирующие однородное магнитное поле, необходимое в таких сферах, как ядерный магнитный резонанс, магнитометры, датчики, магнитные ловушки и т.д. Применение аддитивных технологий, в частности FDM, позволяет с достаточно высокой точностью воспроизводить заранее подготовленную компьютерную 3D-модель.

### 3.3. Мягкие роботы

Мягкие приводы и роботы улучшают взаимодействие человека и машины – это происходит благодаря способности мягкого робота выполнять движения с высокой степенью свободы [84]. В отличие от традиционных роботов, состоящих из жестких материалов, мягкие роботы, как правило, основанные на гелях [85; 86], эластомерах [87] и других мягких материалах, обладают способностью адаптироваться к окружающей среде [88]. Более того, мягкие роботы могут работать в магнитном поле путем включения магнитных частиц в полимерную матрицу [89; 90] или покрытия магнитными материалами поверхности полимерных каркасов [91; 92]. Однако сложно реализовать несколько функций без сложной геометрии [93; 94]. 3D-печать позволяет производить сложные конструкции из нескольких материалов. Например, в работах [95; 96] показано, что на сегодняшний день уже напечатан мягкий робот, похожий на червя, с помощью технологии SLA. Этот мягкий робот был изготовлен из композитов на основе магнитных частиц и полимера и способен совершать линейные и вращательные движения, как показано на рис. 6 [95]. С различными режимами передвижения робот с магнитным приводом является многообещающим в приложении для контролируемой доставки лекарств [32].

Технологии 3D-печати открыли новые возможности в производстве магнитных материалов и изделий на их основе. Способность производить сложные формы и конструкции с высокой точностью позволила создавать изделия с улучшенными характеристиками и эффективностью. Использование магнитных материалов, напечатанных на 3D-принтере, широко и разнообразно: от датчиков и исполнительных механизмов до медицинских изделий и устройств хранения данных. Поскольку 3D-печать продолжает развиваться, ожидаются еще более инновационные применения магнитных материалов в будущем.

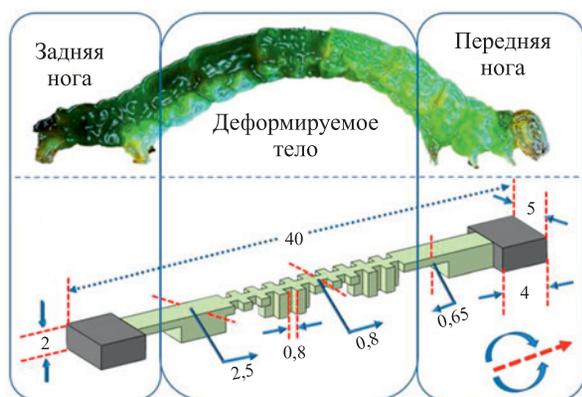


Рис. 6. Конструкция мягкого робота [95]

Fig. 6. Soft robot structure [95]

## 4. Перспективные направления развития 3D-печати магнитных материалов

Несмотря на то, что современная 3D-печать имеет много явных преимуществ, у нее есть некоторые особенности, когда речь идет о создании магнитных материалов. Ниже перечислены основные существующие на данный момент проблемы и перспективные направления их решения, связанные с 3D-печатью магнитных материалов [32].

### 4.1. Низкие магнитные свойства

Особенностью магнитных материалов, напечатанных на 3D-принтере, является то, что их магнитные свойства, как правило, ниже, чем у традиционных магнитных материалов. Это связано с тем, что в процессе 3D-печати обычно формируется материал с некоторой пористостью, что означает несколько более низкую плотность напечатанного материала по сравнению с аналогами, полученными традиционными методами, и, соответственно, более низкие магнитные характеристики.

Один из возможных способов решения этой проблемы – разработка исходных магнитных порошков с улучшенными свойствами и дальнейшая оптимизация технологических параметров 3D-печати.

### 4.2. Ограниченная точность

Еще одной особенностью, связанной с 3D-печатью магнитных материалов, является ограниченная точность процесса печати. Хотя 3D-печать прошла долгий путь с точки зрения точности изготовления изделий и качества их поверхности, она все еще не так точна, как традиционные методы производства, например обработка с ЧПУ. Это может быть проблемой при попытке создать сложные миниатюрные изделия из магнитных материалов. Даже небольшие изменения в геометрии печатной детали могут оказать существенное влияние на магнитные свойства материала, что может ограничить его полезность в определенных применениях.

Одним из возможных способов решения данной проблемы являются выбор метода 3D-печати в зависимости от требуемого уровня качества поверхности изделия и степени детализации, а также использование минимальной постобработки.

### 4.3. Требования к постобработке

Еще одна проблема 3D-печати магнитных материалов состоит в том, что они часто требуют последую-

щей обработки для достижения желаемых магнитных свойств. Это могут быть последующая термическая обработка, а также механическая обработка, в частности для улучшения качества поверхности. Однако и в традиционных методах получения иногда требуется постобработка, зачастую весьма значительная.

### 4.4. Ограниченная масштабируемость

Наконец, одна из самых больших нерешенных задач, связанных с 3D-печатью магнитных материалов, – это ограниченная масштабируемость процесса. Хотя 3D-печать является очень гибкой и настраиваемой технологией производства, она еще не способна производить детали в том же масштабе или с той же скоростью, что и традиционные технологии производства.

Это означает, что, хотя 3D-печать может подойти для мелкосерийного производства или прототипирования, она может оказаться непригодной для крупномасштабного производства. Кроме того, ограниченный выбор доступных материалов и необходимость постобработки могут еще больше ограничить масштабируемость 3D-печати магнитных материалов. Тем не менее уже на данном этапе появляются технологии, позволяющие печатать изделия практически неограниченных размеров, такие как крупномасштабное аддитивное производство (BAAM – *big area additive manufacturing*) и проволоочно-дуговое аддитивное производство (WAAM – *wire arc additive manufacturing*) [97].

## Заключение

В заключение можно отметить, что 3D-печать магнитными материалами может произвести революцию во многих отраслях промышленности, позволяя создавать уникальные конструкции сложной геометрии, которые ранее невозможно было изготовить с помощью традиционных методов производства. В частности, сочетание 3D-печати с интеграцией магнетизма предоставляет огромные возможности для манипулирования и управления мягкими роботами и приводами, подходящими для чрезвычайно сложных сред, например при доставке лекарств в отдельные части организма. Однако на данный момент есть несколько проблем, связанных с 3D-печатными магнитными материалами, – более низкие магнитные свойства, ограниченная точность, требования к постобработке, ограниченная масштабируемость и др. Несмотря на это, разработка методов 3D-печати магнитных материалов является весьма перспективной областью исследований, которая в будущем может открыть еще большие возможности.

## Список литературы / References

1. Gutfleisch O., Willard M.A., Brück E., Chen C.H., Sankar S.G., Liu J. Magnetic materials and devices for the 21<sup>st</sup> century: Stronger, lighter, and more energy efficient. *Advanced Materials*. 2011;23(7):821–842. <https://doi.org/10.1002/adma.201002180>
2. Jang S.M., Seo H.J., Park Y.S., Park H.II, Choi J.Y. Design and electromagnetic field characteristic analysis of 1.5 kW small scale wind power generator for substitution of Nd–Fe–B to ferrite permanent magnet. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2012;48(11):2933–2936. <http://doi.org/10.1109/TMAG.2012.2203111>
3. Zhao W., Lipo T.A., Kwon B.II. Comparative study on novel dual stator radial flux and axial flux permanent magnet motors with ferrite magnets for traction application. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2014;50(11):8104404. <http://doi.org/10.1109/TMAG.2014.2329506>
4. Mao Y., Yu K., Isakov M.S., Wu J., Dunn M.L., Qi H.J. Sequential self-folding structures by 3D printed digital shape memory polymers. *Scientific Reports*. 2015;5:13616. <http://doi.org/10.1038/srep13616>
5. Yuk H., Lu B., Lin S., Qu K., Xu J., Luo J., Zhao X. 3D printing of conducting polymers. *Nature Communications*. 2020;11:1604. <http://doi.org/10.1038/s41467-020-15316-7>
6. Kanyilmaz A., Demir A.G., Chierici M., Berto F., Gardner L., Kandukuri S. Y., Kassabian P., Kinoshita T., Laurenti A., Paoletti I., Plessis A., Razavi N. Role of metal 3D printing to increase quality and resource-efficiency in the construction sector. *Additive Manufacturing*. 2022;50:102541. <http://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102541>
7. Velásquez-García L.F., Kornbluth Y. Biomedical applications of metal 3D printing. *Annual Review of Biomedical Engineering*. 2021;23:307–338. <http://doi.org/10.1146/annurev-bioeng-082020-032402>
8. Geng S., Luo Q., Liu K., Li Y., Hou Y., Long W. Research status and prospect of FDM metal 3D printing. Case studies in construction. *Materials*. 2023;18:e01952. <http://doi.org/10.15980/j.tzzz.2023.02.004>
9. Chen Zh., Li Z., Li J., Liu Ch., Lao Ch., Fu Y., Liu Ch., Li Y., Wang P., He Y. 3D printing of ceramics: A review. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019;39(4):661–687. <http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013>
10. Du X., Fu S., Zhu Y. 3D printing of ceramic-based scaffolds for bone tissue engineering: An overview. *Journal of Materials Chemistry B*. 2018;6:4397–4412. <http://doi.org/10.1039/c8tb00677f>
11. Ly M., Spinelli S., Hays S., Zhu D. 3D printing of ceramic biomaterials. *Engineered Regeneration*. 2022;3(1):41–52. <http://doi.org/10.1016/j.engreg.2022.01.006>
12. Kokkinis D., Schaffner M., Studart A.R. Multimaterial magnetically assisted 3D printing of composite materials. *Nature Communication*. 2015;6:8643. <http://doi.org/10.1038/ncomms9643>
13. Saran O.S., Reddy A.P., Chaturya L., Kumar M.P. 3D printing of composite materials: A short review. *Materials Today Proceeding*. 2022;64(1):615–619. <http://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.144>
14. Yuan C., Wang F., Qi B., Ding Z., Rosen D.W., Ge Q. 3D printing of multi-material composites with tunable shape memory behavior. *Materials and Design*. 2020;193:108785. <http://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108785>
15. Kafle A., Luis E., Silwal R., Pan H.M., Shrestha P.L., Bastola A.K. 3D/4D printing of polymers: Fused deposition modelling (FDM), selective laser sintering (SLS), and stereolithography (SLA). *Polymers*. 2021; 13(18):3101. <http://doi.org/10.3390/polym13183101>
16. Peterson E. What is stereolithography? | 3D printing. URL: <https://www.livescience.com/38190-stereolithography.html> (accessed: 26.06.2023).
17. Chaudhary R., Fabbri P., Leoni E., Mazzanti F., Akbari R., Antonini C. Additive manufacturing by digital light processing: A review. *Progress in Additive Manufacturing*. 2023;8:331–351. <https://doi.org/10.1007/s40964-022-00336-0>
18. Quan H., Zhang T., Xu H., Luo S., Nie J., Zhu X. Photocuring 3D printing technique and its challenges. *Bioactive Materials*. 2020;5:110–115. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2019.12.003>
19. Saitta L., Tosto C., Pergolizzi E., Patti A., Cicala G. Liquid crystal display (LCD) printing: A novel system for polymer hybrids printing. *Macromolecular Symposia*. 2021;395:1–3. <https://doi.org/10.1002/masy.202000254>
20. Tsolakis I.A., Papaioannou W., Papadopoulou E., Dalampira M., Tsolakis A.I. Comparison in terms of accuracy between DLP and LCD printing technology for dental model printing. *Dentistry Journal*. 2022;10:181. <https://doi.org/10.3390/dj10100181>
21. Стереолитография (векторная печать). URL: <http://www.mcp.by/technology/?id=1> (дата обращения: 26.06.2023).
22. Ефремов Д.В., Герасимова А.А. Получение магнитов из материала системы Fe–Cr–Co методами селективного лазерного спекания. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2021;64(10):721–727. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-721-727>  
Efremov D.V., Gerasimova A.A. Production of Fe–Cr–Co-based magnets by selective laser sintering. *Steel in Translation*. 2021;51:688–692. <http://doi.org/10.3103/S0967091221100028>
23. Han W., Kong L., Xu M. Advances in selective laser sintering of polymers. *International Journal of Extreme Manufacturing*. 2022;4:042002. <http://doi.org/10.1088/2631-7990/ac9096>
24. Мальцева В.Е., Андреев С.В., Незнахин Д.С., Уржумцев А.Н., Селезнева Н.В., Волегов А.С. Магнитные свойства постоянных магнитов NdFeB, изготовленных методом селективного лазерного спекания. *Физика металлов и металловедение*. 2022;123(8):789–795. Maltseva V.E., Andreev S.V., Neznakhin D.S., Urzhumtsev A.N., Selezneva N.V., Volegov A.S. The magnetic properties of a NdFeB permanent magnets prepared by selective laser sintering. *Physics of Metals and Metallography*. 2022;123(8):740–745. <http://doi.org/10.1134/S0031918X2208004X>
25. Gokuldoss P.K., Kolla S., Eckert J. Additive manufacturing processes: Selective laser melting, electron beam

- melting and binder jetting-selection guidelines. *Materials*. 2017;10(6):672. <http://doi.org/10.3390/ma10060672>
26. Paranthaman M.P., Shafer C.S., Elliott A.M., Siddel D.H., McGuire M.A., Springfield R.M., Martin J., Fredette R., Ormerod J. Binder jetting: A novel NdFeB bonded magnet fabrication process. *JOM*. 2016;68(7):1978–1982. <http://doi.org/10.1007/s11837-016-1883-4>
  27. Shakor P., Chu S.H., Puzatova A., Dini E. Review of binder jetting 3D printing in the construction industry. *Progress in Additive Manufacturing*. 2022;7:643–669. <http://doi.org/10.1007/s40964-021-00252-9>
  28. Ziaee M., Crane N.B. Binder jetting: A review of process, materials, and methods. *Additive Manufacturing*. 2019;28:781–801. <http://doi.org/10.1016/j.addma.2019.05.031>
  29. Chatzipirpiridis G., Gervasoni S., Fischer C., Ergeneman O., Pellicer E., Nelson B.J., Pané S. 3D printing of thermoplastic-bonded soft- and hard-magnetic composites: Magnetically tuneable architectures and functional devices. *Advanced Intelligent Systems*. 2019;1(6):1900069. <http://doi.org/10.1002/aisy.201900069>
  30. Ziemann S.J., Fischer N.A., Lu J., Lee T.J., Ennis M., Höft T.A., Nelson-Cheeseman B. Hard magnetic elastomers incorporating magnetic annealing and soft magnetic particulate for fused deposition modeling. *AIP Advances*. 2022;12:115305. <http://doi.org/10.1063/5.0119669>
  31. Wan X., Luo L., Liu Y., Leng J. Direct ink writing based 4D printing of materials and their applications. *Advanced Science*. 2020;7(16):2001000. <http://doi.org/10.1002/advs.202001000>
  32. Wei X., Jin M.L., Yang H., Wang X.X., Long Y.Z., Chen Z. Advances in 3D printing of magnetic materials: Fabrication, properties, and their applications. *Journal of Advanced Ceramics*. 2022;11(5):665–701. <http://doi.org/10.1007/s40145-022-0567-5>
  33. Озеров А. Что такое Binder Jetting и как изготовить литейную форму за сутки. URL: <https://blog.iqb.ru/binder-jetting/> (дата обращения: 26.06.2023).
  34. Технологии. Цифровая лаборатория FABLAB. URL: <https://fablab.vvsu.ru/about/technologies/> (дата обращения: 26.06.2023).
  35. Körner C. Additive manufacturing of metallic components by selective electron beam melting – A review. *International Materials Reviews*. 2016;61:361–377. <http://doi.org/10.1080/09506608.2016.1176289>
  36. Radulov I.A., Popov V.V.Jr., Koptyug A., Mascari F., Kovalevsky A., Essel S., Gassmann J., Skokov K.P., Vamberger M. Production of net-shape Mn–Al permanent magnets by electron beam melting. *Additive Manufacturing*. 2019;30:100787. <http://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100787>
  37. Аддитивное формообразование изделий из металлов и сплавов пучком электронов: Прямая подача энергии и материала в зону плавления (часть 2). URL: <https://additiv-tech.ru/publications/additivnoe-formoobrazovanie-izdeliy-iz-metallor-i-splavov-puchkom-elektronov-pryamaya> (дата обращения: 26.06.2023).
  38. What is 3D printing – 3D Printer for sale. URL: <http://d3dprinter.com/docs/3d-printing-document/what-is-3d-printing/> (accessed: 26.06.2023).
  39. Jinoop A.N., Paul C.P., Bindra K.S. Laser assisted direct energy deposition of Hastelloy-X. *Optics and Laser Technology*. 2019;109:14–19. <http://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.07.037>
  40. Sun K., Li F., Rong C., Zuo L. Direct energy deposition applied to soft magnetic material additive manufacturing. *Journal of Manufacturing Processes*. 2022;84:162–173. <http://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.10.004>
  41. Mumtaz K.A., Erasenthiran P., Hopkinson N. High density selective laser melting of Waspaloy®. *Journal of Materials Processing Technology*. 2007;195(1–3):77–87. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.04.117>
  42. Chaudhary V., Mantri S.A., Ramanujan R.V., Banerjee R. Additive manufacturing of magnetic materials. *Progress in Materials Science*. 2020;114:100688. <http://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100688>
  43. Périgo E.A., Jacimovic J., Ferré F.G., Scherf L.M. Additive manufacturing of magnetic materials. *Additive Manufacturing*. 2019;30:100870. <http://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100870>
  44. Goll D., Schuller D., Martinek G., Kunert T., Schurr J., Sinz C., Schubert T., Bernthaler T., Riegel H., Schneider G. Additive manufacturing of soft magnetic materials and components. *Additive Manufacturing*. 2019;27:428–439. <http://doi.org/10.1016/j.addma.2019.02.021>
  45. Lin D., Yang F., Gong D., Li R. Bio-inspired magnetic-driven folded diaphragm for biomimetic robot. *Nature Communications*. 2023;14:163. <http://doi.org/10.1038/s41467-023-35905-6>
  46. Wang D., Wang J., Shen Z., Jiang Ch., Zou J., Dong L., Fang N.X., Gu G. Soft actuators and robots enabled by additive manufacturing. *Annual Review of Control, Robotics, and Autonomous Systems*. 2023;6:31–63. <http://doi.org/10.1146/annurev-control-061022-012035>
  47. Hu X., Liang Z., Li Q., Hu S., Qu S. Experimental study on the magnetic permeability of inclusion filled soft polymeric composite for soft-core transformer applications. *Polymer Testing*. 2022;106:107430. <http://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107430>
  48. Ram B.S., Paul A.K., Kulkarni S.V. Soft magnetic materials and their applications in transformers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2021;537:168210. <http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168210>
  49. Tan E.L., Pereles B.D., Shao R., Ong J., Ong K.G. A wireless, passive strain sensor based on the harmonic response of magnetically soft materials. *Smart Materials and Structures*. 2008;17:025015. <http://doi.org/10.1088/0964-1726/17/2/025015>
  50. Ahmad H.S., Hussain T., Nawab Y., Salamat S. Effect of dielectric and magnetic nanofillers on electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon/epoxy composites. *Journal of Composite Materials*. 2022;56(1):69–82. <http://doi.org/10.1177/00219983211052615>
  51. Gurusiddesh M., Madhu B.J., Shankaramurthy G.J. Structural, dielectric, magnetic and electromagnetic interference shielding investigations of polyaniline decorated Co<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoferrites. *Journal of Material Science: Materials in Electronics*. 2018;29(4):3502–3509. <http://doi.org/10.1007/s10854-017-8285-4>

52. Li B., Zhang L., Fu W., Xu H. General investigations on manufacturing quality of permalloy via selective laser melting for 3D printing of customized magnetic shields. *JOM*. 2020;72(8):2834–2844.  
<http://doi.org/10.1007/s11837-019-03979-7>
53. Yang J., Zhu Q., Wang Z., Xiong F., Li Q., Yang F., Li R., Ge X., Wang M. Effects of metallurgical defects on magnetic properties of SLM NiFeMo permalloy. *Materials Characterization*. 2023;197:112672.  
<http://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.112672>
54. Garibaldi M., Ashcroft I., Simonelli M., Hague R. Metallurgy of high-silicon steel parts produced using Selective Laser Melting. *Acta Materialia*. 2016;110:207–216.  
<http://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.037>
55. Coey J.M.D. Hard magnetic materials: A perspective. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2011;47(12):4671–4681.  
<http://doi.org/10.1109/TMAG.2011.2166975>
56. Гореликов Е.С., Тарасов В.П., Кутепов А.В., Осипенкова А.А. Влияние галлия и меди на коррозионные свойства магнитотвердых материалов системы Nd–Fe–B. *Цветные металлы*. 2018;7:12–16.  
Gorelikov E.S., Tarasov V.P., Kutepov A.V., Osipenkova A.A. The influence of gallium and copper on the corrosion properties of magnetically hard materials of the Nd–Fe–B system. *Tsvetnye Metally*. 2018;7:12–16. (In Russ.).  
<http://doi.org/10.17580/tsm.2018.07.02>
57. Manaf A., Buckley R.A., Davies H.A. New nanocrystalline high-remanence Nd–Fe–B alloys by rapid solidification. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1993;128(3):302–306.  
[http://doi.org/10.1016/0304-8853\(93\)90475-H](http://doi.org/10.1016/0304-8853(93)90475-H)
58. Li D., Pan D., Li Sh., Zhang Zh. Recent developments of rare-earth-free hard-magnetic materials. *Science China: Physics, Mechanics and Astronomy*. 2016;59(1):617501.  
<http://doi.org/10.1007/s11433-015-5760-x>
59. Coey J.M.D. Perspective and prospects for rare earth permanent magnets. *Engineering*. 2020;6:119–131.  
<https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.11.034>
60. Huber C., Mitteramskogler G., Goertler M., Teliban V., Groenefeld M., Suess D. Additive manufactured isotropic NdFeB magnets by stereolithography, fused filament fabrication, and selective laser sintering. *Materials*. 2020;13:1916. <http://doi.org/10.3390/ma13081916>
61. Jacimovic J., Christen T., Déneraud E. Self-organized giant magnetic structures via additive manufacturing in NdFeB permanent magnets. *Additive Manufacturing*. 2020;34:101288.  
<http://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101288>
62. Pigliaru L., Paleari L., Bragaglia M., Nanni F., Ghidini T., Rinaldi M. Poly-ether-ether-ketone – Neodymium-iron-boron bonded permanent magnets via fused filament fabrication. *Synthetic Metals*. 2021;279:116857.  
<http://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116857>
63. Volegov A.S., Andreev S.V., Selezneva N.V., Ryzhikhin I.A., Kudrevatykh N. V., Mädler L., Okulov I.V. Additive manufacturing of heavy rare earth free high-coercivity permanent magnets. *Acta Materialia*. 2020;188:733–739.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.02.058>
64. Pelevin I.A., Ozherelkov D.Y., Chernyshikhin S.V., Nalivaiko A.Y., Gromov A.A., Chzhan V.B., Terekhin E.A., Tereshina I.S. Selective laser melting of Nd–Fe–B: Single track study. *Materials Letters*. 2022;315:131947.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131947>
65. Pelevin I.A., Terekhin E.A., Ozherelkov D.Y., Tereshina I.S., Karpenkov D.Y., Bochkanov F.Y., Chernyshikhin S.V., Nalivaiko A.Y., Gromov A.A. New scanning strategy approach for laser powder bed fusion of Nd–Fe–B hard magnetic material. *Metals*. 2023;13:1084.  
<https://doi.org/10.3390/met13061084>
66. Kume M., Hayashi M., Yamamoto M., Kawamura K., Ihara K. Heat resistant plastic magnets. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2005;41(10):3895–3897.
67. Osawa Z., Kawauchi K. Effect of polymer matrices on magnetic properties of plastic magnets. *Journal of Materials Science*. 1988;23:2637–2644.  
<http://doi.org/10.1007/BF01111926>
68. Huber C., Abert C., Bruckner F., Groenefeld M., Schuschnigg S., Teliban I., Vogler C., Wautischer G., Windl R., Suess D. 3D printing of polymer-bonded rare-earth magnets with a variable magnetic compound fraction for a pre-defined stray field. *Scientific Reports*. 2017;7(1):9419.  
<http://doi.org/10.1038/s41598-017-09864-0>
69. Rösel U., Drummer D. Possibilities in recycling magnetic materials in applications of polymer-bonded magnets. *Magnetism*. 2022;2(3):251–270.  
<http://doi.org/10.3390/magnetism2030019>
70. Shen A., Peng X., Bailey C.P., Dardona S., Ma A.W.K. 3D printing of polymer-bonded magnets from highly concentrated, plate-like particle suspensions. *Materials and Design*. 2019;183:108133.  
<http://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108133>
71. Ormerod J., Constantinides S. Bonded permanent magnets: Current status and future opportunities (invited). *Journal of Applied Physics*. 1997;81(8):4818–4820.  
<http://doi.org/10.1063/1.365471>
72. Zhai F., Sun A., Yuan D., Wang J., Wu S., Volinsky A., Wang Z. Epoxy resin effect on anisotropic Nd–Fe–B rubber-bonded magnets performance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011;509(3):687–690.  
<http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.210>
73. Kirchmayr H.R. Permanent magnets and hard magnetic materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1996;29(11):2763–2778. <http://doi.org/10.1088/0022-3727/29/11/007>
74. Olano A., Ren J., Zhang G., Tang H., Zhang T., Li J. Improvements in miniaturized Hall Thrusters by use of high-temperature SmCo magnets and additive manufacturing techniques. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019;576(1):012002.  
<http://doi.org/10.1088/1757-899X/576/1/012002>
75. Amirov A., Omelyanchik A., Murzin D., Kolesnikova V., Vorontsov S., Musov I., Musov Kh., Khashirova S., Rodionova V. 3D printing of PLA/magnetic ferrite composites: Effect of filler particles on magnetic properties of filament. *Processes*. 2022;10(11):2412.  
<http://doi.org/10.3390/pr10112412>
76. Hu Y., Zou B., Xing H., Liu J., Chen Q., Wang X., Li L. Preparation of Mn–Zn ferrite ceramic using stereolithog-

- raphy 3D printing technology. *Ceramics International*. 2022;48(5):6923–6932.  
<http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.248>
77. Peng E., Wei X., Herng T.S., Garbe U., Yu D., Ding J. Ferrite-based soft and hard magnetic structures by extrusion free-forming. *RSC Advances*. 2017;7(43):27128–27138.  
<http://doi.org/10.1039/c7ra03251j>
  78. Khatri B., Lappe K., Noetzel D., Pursche K., Hanemann T. A 3D-printable polymer-metal soft-magnetic functional composite-development and characterization. *Materials*. 2018;11(2):189. <http://doi.org/10.3390/ma11020189>
  79. Zhang C., Li X., Jiang L., Tang D., Xu H., Zhao P., Fu J., Zhou Q., Chen Y. 3D printing of functional magnetic materials: From design to applications. *Advanced Functional Materials*. 2021;31(34):2102777.  
<http://doi.org/10.1002/adfm.202102777>
  80. Lazarus N., Bedair S.S., Smith G.L. Creating 3D printed magnetic devices with ferrofluids and liquid metals. *Additive Manufacturing*. 2019;26:15–21.  
<http://doi.org/10.1016/j.addma.2018.12.012>
  81. Sochol R.D., Sweet E., Glick C.C., Wu S.-Y., Yang Ch., Restaino M., Lin L. 3D printed microfluidics and microelectronics. *Microelectron Engineering*. 2018;189: 52–68. <http://doi.org/10.1016/j.mee.2017.12.010>
  82. Kang Y.G., Lee K.M., Choi G. Rapid prototyping of three-phase AC machine drive system with subtractive and additive manufacturing. *Energies*. 2023;16(5):2266.  
<http://doi.org/10.3390/en16052266>
  83. Wang Z., Huber C., Hu J., He J., Suess D., Wang S.X. An electrodynamic energy harvester with a 3D printed magnet and optimized topology. *Applied Physics Letters*. 2019;114:013902. <http://doi.org/10.1063/1.5074123>
  84. Truby R.L., Lewis J.A. Printing soft matter in three dimensions. *Nature*. 2016;540:371–378.  
<http://doi.org/10.1038/nature21003>
  85. Ionov L. Biomimetic hydrogel-based actuating systems. *Advanced Functional Materials*. 2013;23(36):4555–4570.  
<http://doi.org/10.1002/adfm.201203692>
  86. Tabatabaei S.N., Lapointe J., Martel S. Shrinkable hydrogel-based magnetic microrobots for interventions in the vascular network. *Advanced Robotics*. 2011;25(8): 1049–1067. <https://doi.org/10.1163/016918611X568648>
  87. Suzumori K. Elastic materials producing compliant robots. *Robotics and Autonomous Systems*. 1996;18(1-2):135–140.  
[http://doi.org/10.1016/0921-8890\(95\)00078-X](http://doi.org/10.1016/0921-8890(95)00078-X)
  88. Rus D., Tolley M.T. Design, fabrication and control of soft robots. *Nature*. 2015;521(7553):467–475.  
<http://doi.org/10.1038/nature14543>
  89. Kim J., Chung S.E., Choi S.E., Lee H., Kim J., Kwon S. Programming magnetic anisotropy in polymeric microactuators. *Nature Materials*. 2011;10(10):747–752.  
<http://doi.org/10.1038/nmat3090>
  90. Kim J., Lee H., Kim J., Kim H., Kwon S. Programming structural color and magnetic anisotropy in polymer composite microstructure for novel biosystems. In: *2013 Transducers & Eurosensors XXVII: The 17th International conference on solid-state sensors, actuators microsystems (TRANSDUCERS & EUROSensors XXVII)* (16–20 June 2013). Barcelona: IEEE, 2013. Vol. 1. P. 1543–1548.  
<http://doi.org/10.1109/Transducers.2013.6627076>
  91. Jiang D., Liu S., Tang W. Fabrication and manipulation of non-spherical particles in microfluidic channels: A review. *Micromachines*. 2022;13(10):1659.  
<http://doi.org/10.3390/mi13101659>
  92. Zhu T., Cheng R., Sheppard G. R., Locklin J., Mao L. Magnetic-field-assisted fabrication and manipulation of nonspherical polymer particles in ferrofluid-based droplet microfluidics. *Langmuir*. 2015;31(31):8531–8534.  
<http://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02097>
  93. Diller E., Sitti M. Three-dimensional programmable assembly by untethered magnetic robotic micro-grippers. *Advanced Functional Materials*. 2014;24(28):4397–4404.  
<http://doi.org/10.1002/adfm.201400275>
  94. Hu W., Lum G.Z., Mastrangeli M., Sitti M. Small-scale soft-bodied robot with multimodal locomotion. *Nature*. 2018;554(7690):81–85.  
<http://doi.org/10.1038/nature25443>
  95. Joyee E.B., Pan Y. Multi-material additive manufacturing of functional soft robot. *Procedia Manufacturing*. 2019;34:566–573.  
<http://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.221>
  96. Joyee E.B., Pan Y. A fully three-dimensional printed inchworm-inspired soft robot with magnetic actuation. *Soft Robotics*. 2019;6(3):333–345.  
<http://doi.org/10.1089/soro.2018.0082>
  97. Hasanov S., Alkunte S., Rajeshirke M., Gupta A., Huseynov O., Fidan I., Alifui-Segbaya F., Rennie A. Review on additive manufacturing of multi-material parts: Progress and challenges. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*. 2022;6(1):4.  
<http://doi.org/10.3390/jmmp6010004>

### Сведения об авторах



### Information about the Authors

**Глеб Александрович Конов** – лаборант российско-китайской научно-исследовательской лаборатории «Функциональные материалы» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (СПбПУ)

 **ORCID:** 0009-0009-3782-3901

 **E-mail:** 071133gleb@mail.ru

**Алина Константиновна Мазеева** – к.т.н., доцент научно-образовательного центра «Конструкционные и функциональные материалы» СПбПУ

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

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

**Gleb A. Konov** – Laboratory Assistant of the Russian-Chinese Research Laboratory for functional materials at Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (SPbPU)

 **ORCID:** 0009-0009-3782-3901

 **E-mail:** 071133gleb@mail.ru

**Alina K. Mazeeva** – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor at Research and Educational Center “Structural and functional materials”, SPbPU

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

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

**Дмитрий Валерьевич Масайло** – к.т.н., доцент научно-образовательного центра «Конструкционные и функциональные материалы» СПбПУ

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

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

**Николай Геннадьевич Разумов** – к.т.н., доцент научно-образовательного центра «Конструкционные и функциональные материалы» СПбПУ

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

 **E-mail:** n.razumov@inbox.ru

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

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

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

**Dmitry V. Masaylo** – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor at Research and Educational Center “Structural and functional materials”, SPbPU

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

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

**Nikolay G. Razumov** – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor at Research and Educational Center “Structural and functional materials”, SPbPU

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

 **E-mail:** n.razumov@inbox.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

### Вклад авторов



### Contribution of the Authors

**Г. А. Конов** – обработка данных, подготовка текста статьи.

**А. К. Мазеева** – концептуализация идеи, определение цели работы и ее задач, участие в обсуждении результатов.

**Д. В. Масайло** – поиск опубликованных данных и их обобщение.

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

**А. А. Попович** – критический анализ текста статьи с внесением технических правок, участие в обсуждении результатов, формулировка выводов исследования.

**G. A. Konov** – contributed to data processing and manuscript writing.

**A. K. Mazeeva** – conceptualized the idea, determined the purpose and objectives of the work, and participated in the discussion of the results.

**D. V. Masaylo** – conducted searches for published data and summarized them.

**N. G. Razumov** – conducted critical literature analysis, participated in the discussion of the results, and drew conclusions from the study.

**A. A. Popovich** – conducted critical analysis of the manuscript, added technical corrections, participated in the discussion of the results, and drew conclusions from the study.

Статья поступила 28.06.2023 г.

Доработана 31.10.2023 г.

Принята к публикации 03.11.2023 г.

Received 28.06.2023

Revised 31.10.2023

Accepted 03.11.2023



УДК 621.763

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-20-30>

Обзорная статья  
Review article



## Аддитивное производство непрерывно армированных полимерных композитов с использованием промышленных роботов: Обзор

А. В. Сотов<sup>✉</sup>, А. И. Зайцев, А. Э. Абдрахманова, А. А. Попович

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

✉ [sotovanton@yandex.ru](mailto:sotovanton@yandex.ru)

**Аннотация.** В последние годы в машиностроительном комплексе происходят значительные изменения, связанные с созданием и расширяющимся применением новых технологий и материалов, способных коренным образом улучшить качественные показатели выпускаемых изделий, всю структуру и условия производства. К таким технологиям относятся технологии аддитивного производства, с помощью которых возможно изготовление изделий из передовых материалов – к ним относятся непрерывно армированные полимерные композиты. В свою очередь, интеграция аддитивных технологий с промышленными роботами открывает новые возможности создания пространственно армированных композитов с направленной внутренней структурой, получаемой за счет упорядоченного расположения непрерывных волокон. В данном обзоре проведен анализ существующих на сегодняшний день технологий 3D-печати пространственно армированных полимерных композиционных материалов с добавлением непрерывных волокон на базе промышленных роботов-манипуляторов. Представлены основные передовые компании, поставляющие готовые коммерческие системы, рассмотрен опыт успешного использования данных систем при изготовлении армированных деталей.

**Ключевые слова:** аддитивное производство, полимерные композиционные материалы, непрерывные волокна, пространственно армированные композиты, промышленные роботы

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-30004, <https://rscf.ru/project/23-79-30004/>.

**Для цитирования:** Сотов А.В., Зайцев А.И., Абдрахманова А.Э., Попович А.А. Аддитивное производство непрерывно армированных полимерных композитов с использованием промышленных роботов: Обзор. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2024;18(1):20–30. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-20-30>

## Additive manufacturing of continuous fibre reinforced polymer composites using industrial robots: A review

A. V. Sotov<sup>✉</sup>, A. I. Zaytsev, A. E. Abdrahmanova, A. A. Popovich

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

✉ [sotovanton@yandex.ru](mailto:sotovanton@yandex.ru)

**Abstract.** In recent years, the mechanical engineering sector has undergone significant changes due to the creation and expanding application of new technologies and materials capable of radically improving the quality of manufactured products, the entire structure and production conditions. Such technologies include additive manufacturing capable of creating products from advanced materials such as continuous reinforced polymer composites. Furthermore, the integration of additive manufacturing with industrial robots offers new opportunities to create spatially reinforced composites with a directed internal structure, obtained by the orderly arrangement of continuous fibres. This review analyzes the currently available technologies for 3D printing spatially reinforced polymer composites

with the addition of continuous fibers using industrial robots. The review presents the main advanced companies supplying off-the-shelf commercial systems and presents the successful experience of using these systems in the production of reinforced parts.

**Keywords:** additive manufacturing, polymer composites, continuous fibres, spatially reinforced composites, industrial robots

**Acknowledgements:** This study was carried out under the grant of Russian Science Foundation No. 23-79-30004, <https://rscf.ru/en/project/23-79-30004/>.

**For citation:** Sotov A.V., Zaytsev A.I., Abdrahmanova A.E., Popovich A.A. Additive manufacturing of continuous fibre reinforced polymer composites using industrial robots: A review. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(1):20–30. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-20-30>

## Введение

В настоящее время аддитивное производство (АП) является быстро растущим рынком, технологии которого приобретают все большее значение в рамках перехода к передовому промышленному производству. Долгое время основное внимание уделялось 3D-печати металлических [1–5] и полимерных материалов [6–9], но растет интерес к более сложным областям применения и новым типам материалов – так называемым современным или передовым материалам (*advanced materials*). С точки зрения потенциала по их внедрению выделяют 5 типов перспективных материалов [10]: техническая (оксидная, карбидная) керамика [11; 12]; полимеры (семейства ПАЕК – такие, как РЕЕК и РЕКК) [13; 14]; металлы (тугоплавкие металлы – вольфрам и молибден) [15; 16]; 4D-материалы (материалы с памятью формы) [17–20]; композиты, в частности полимерные композиционные материалы (ПКМ) с непрерывными волокнами [21; 22].

На сегодняшний день традиционное производство ПКМ, осуществляемое в основном с использованием тканых волокнистых листов и термоотверждаемых смол, является одним из трудоемких и дорогостоящих производственных процессов [23]. Тем не менее на мировом рынке композиты остаются одним из быстрорастущих и быстроразвивающихся промышленных сегментов. В настоящее время ожидается, что технологии АП будут играть важную роль в этом процессе благодаря широкому спектру появляющихся коммерчески доступных технологий и процессов.

Не так давно компания «VoxelMatters» (Великобритания), занимающаяся маркетинговыми исследованиями и аналитикой в области индустрии АП, представила карту технологий и существующих компаний, предлагающих коммерческие системы для реализации процессов 3D-печати [24]. Эта карта позволяет пользователям разобраться со всеми существующими технологиями 3D-печати и направлениями, по которым развивается АП различных материалов, в том числе полимерных композитов. Сотрудники компании «VoxelMatters» также отмечают [25], что из всех семейств материалов полимерные композиты, армированные волокном, в том числе

непрерывными волокнами, обладают уникальными свойствами и преимуществами, а использование 3D-печати позволит расширить применение данных материалов за счет более эффективного, экономичного и быстрого производства деталей с уникальным сочетанием конечных функциональных свойств.

В настоящее время существуют компании, предлагающие настольные системы для 3D-печати ПКМ с непрерывными волокнами. Однако производство ПКМ с использованием таких 3D-принтеров имеет ряд недостатков, среди которых основным является направление укладки волокон исключительно в плоскости платформы построения [26]. Это играет важную роль при проектировании и создании изделий, поскольку наиболее высокие механические свойства достигаются при приложении нагрузки вдоль направления армирования. Такой недостаток делает невозможным получение широкого спектра деталей, нагрузка на которые не лежит в одной плоскости. Для решения этой и других проблем настольных 3D-принтеров создается соответствующее оборудование на базе промышленных роботов-манипуляторов. Такой способ обеспечивает новые возможности и задает новые стандарты к производству ПКМ. Среди основных преимуществ следует отметить большую рабочую область построения роботов, в отличие от настольных 3D-принтеров, а также создание пространственно армированных полимерных композитных изделий, которое возможно благодаря большому количеству степеней свободы робота-манипулятора. В работах [27–31] подробно описаны особенности получения таких изделий и материалов с точки зрения планирования траектории инструмента, кинематики, предотвращения столкновений робота, а также технологических ограничений, возникающих в процессе печати.

В данном обзоре основное внимание уделяется анализу существующих на сегодняшний день технологий 3D-печати пространственно армированных ПКМ с добавлением непрерывных волокон на базе промышленных роботов-манипуляторов. Представлены основные передовые компании, поставляющие готовые коммерческие системы, а также рассмотрен опыт успешного использования данных систем при изготовлении армированных деталей.

## Существующие технологии 3D-печати непрерывно армированных ПКМ

Развитие технологий 3D-печати ПКМ с непрерывными волокнами происходит плавно, но достаточно с высокой скоростью, что приводит к появлению множества новых терминов и технологий. Сотрудниками Мюнхенского технического университета была проведена работа по созданию концепции для стандартизации процессов 3D-печати непрерывно армированных ПКМ, сложность которой во многом обусловлена особенностями реализации процессов печати различными компаниями [29]. Однако на сегодняшний день уже имеются некоторые тенденции к категоризации процессов, основанной на особенностях подачи армирующего и матричного материалов в печатающую голову и их осаждения в процессе построения деталей. На рис. 1 представлены существующие на сегодняшний день схемы реализации процесса и компании, предоставляющие коммерческие системы по 3D-печати ПКМ с добавлением непрерывных волокон.

Видно, что на данный момент существуют 5 схем реализации процесса роботизированной 3D-печати непрерывно армированных ПКМ с коммерчески доступным оборудованием. Ниже представлены основные достигнутые на сегодняшний день результаты по каждой из этих схем.

### 1. *In situ* пропитка

Принцип данной технологии состоит в том, что непрерывное сухое волокно пропитывается «на месте» (*in situ*) в экструзионной головке принтера специальными термореактивными либо термопластичными полимерными материалами с последующими экструзией материала через сопло и его

отверждением. Основными компаниями, использующими процесс *in situ* пропитки и применяющими промышленные роботы-манипуляторы, являются «Continuous Composites» (США) [33], «Orbital Composites» (США) [34] и «Moi Composites» (Италия) [35]. В качестве армирующих материалов в основном используются углеродные, базальтовые волокна, реже стекловолокно и натуральные волокна.

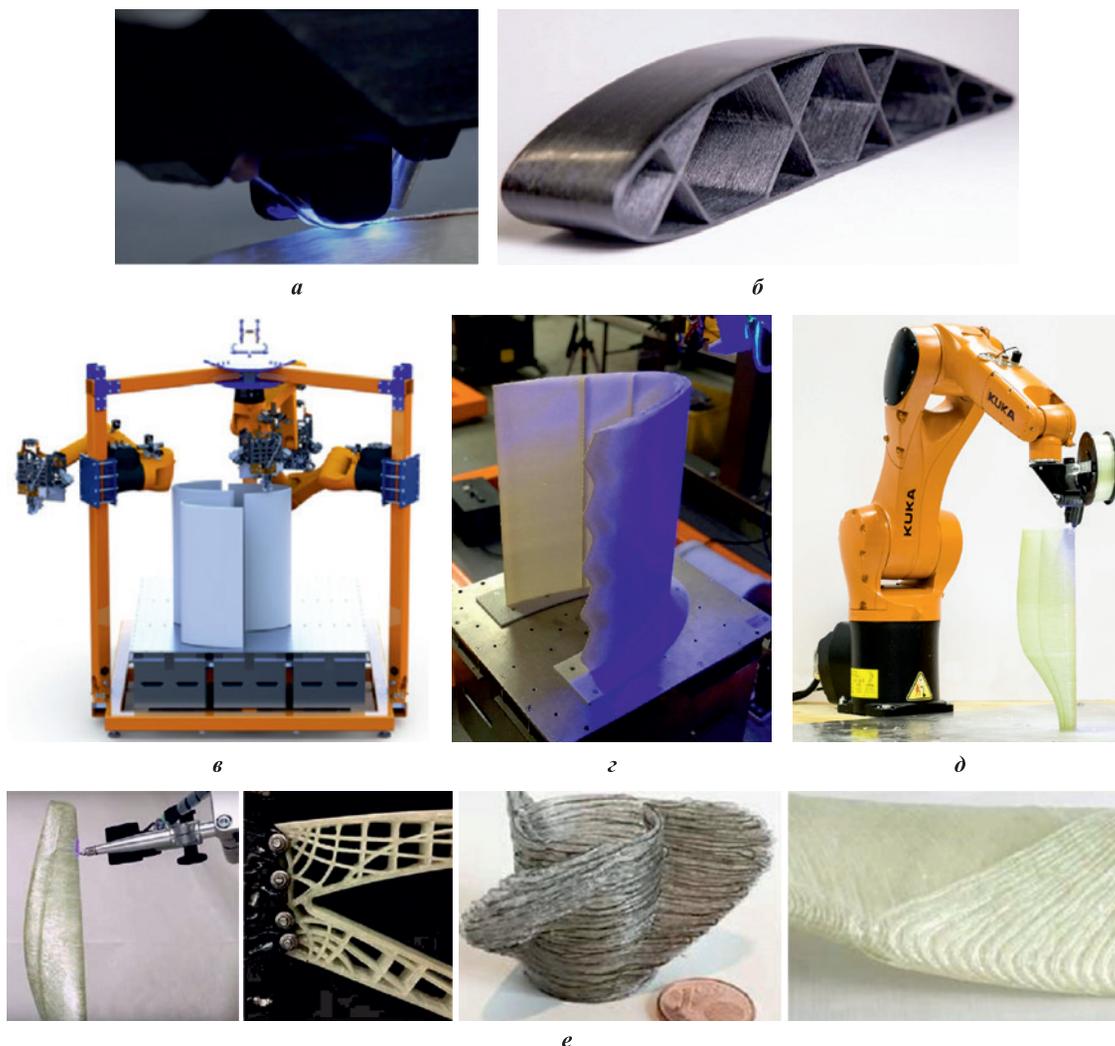
Компания «Continuous Composites», основанная в 2015 г., разработала запатентованную технологию 3D-печати – «*Continuous Fiber 3D Printing*» (CF3D), где непрерывное сухое волокно пропитывается «на месте» специальной термореактивной смолой быстрого отверждения. Когда материал проходит через сопло, он мгновенно отверждается с помощью УФ-источника света. Как отмечают в компании [36], применение промышленного робота позволяет укладывать материал в любом направлении, оптимизируя ориентацию армирующих волокон в зависимости от конструкции изготавливаемой детали. Запатентованная компанией технология CF3D может быть реализована на порталных роботах-манипуляторах либо с использованием промышленного робота для гибкого производства. Благодаря применению 6-координатного робота фирмы «Comau» компания создает сложные детали и компоненты, например элемент лонжерона крыла самолета из углеродного волокна (рис. 2, б).

В качестве армирующего материала компанией «Continuous Composites» используются структурные волокна (углеродные, стеклонаполненные, кевларовые) или функциональные волокна (оптические, металлические). Матричный полимерный материал выбирается исходя из механических свойств, теплопередачи и устойчивости к воздействию окружающей среды в соответствии с эксплуатационными требованиями изделия.



Рис. 1. Схемы реализации процесса и основные компании по 3D-печати непрерывно армированных ПКМ на базе промышленного робота [32]

Fig. 1. Processes classification and basic 3D printing companies of continuous fiber reinforced PCM based on an industrial robot [32]



**Рис. 2.** Примеры использования 3D-печати ПКМ различными компаниями

*a, б* – роботизированная 3D-печать от компании «Continuous Composites» (*a*) и элемент лонжерона крыла самолета из углеродного волокна для компании «Lockheed Martin» (*б*) [33]; *в, з* – 3D-принтер модели «Orbital S» от компании «Orbital Composites» (*в*) и защита передней кромки для лопасти ветряной установки (*з*) [34]; *д, е* – роботизированная система печати на основе робота «Kuka» от компании «Moi Composites» (*д*) и примеры изготовления сложнопрофильных конструкций, армированных непрерывными волокнами (*е*) [35]

**Fig. 2.** Examples of the use of 3D printing of PCM by various companies

*a, б* – robot-based 3D printing of PCM from “Continuous Composites” (*a*) and carbon fibre aircraft wing spar element for “Lockheed Martin” (*б*) [33]; *в, з* – “Orbital S” 3D printer from “Orbital Composites” (*в*) and leading-edge protector for a wind turbine blade (*з*) [34]; *д, е* – “Kuka” robotic printing system from “Moi Composites” (*д*) and continuous fibre reinforced complex-shape parts (*е*) [35]

Успешное применение технологии CF3D наблюдается и в ряде исследовательских лабораторий университетов [37–40]. Авторы [40] продемонстрировали результаты работы по определению механических свойств ПКМ, изготовленных по технологии CF3D с использованием промышленного робота-манипулятора «Comau». Были исследованы образцы из высокотемпературного терморезистивного акрилового полимера GF-2 и высокопрочного углеродного волокна T-1100 с объемной долей 41,5%. Полученные образцы имели модуль Юнга, равный 122 ГПа, и прочность при растяжении 1599 МПа, что составляет 89% (137 ГПа) и 55% (2926 МПа) от теоретического значения соответственно.

Авторы [40] отмечают, что полученные в ходе исследования результаты являются достаточно высокими для данной сферы АП, что делает технологию CF3D перспективной при изготовлении деталей из ПКМ.

Компания «Orbital Composites», основанная в 2014 г., изначально позиционировала себя в 3D-печати компонентов для космического применения. На сегодняшний день компания развивает собственную технологию 3D-печати, где непрерывное сухое волокно пропитывается «на месте» термопластичным полимерным материалом с последующим уплотнением роликом. В настоящее время произво-

датель предлагает 3 типа 3D-принтеров на основе промышленных роботов: «Orbital e-» – 6-осевой робот для образовательной и исследовательской деятельности с платформой построения 1,2×1,2 м и возможностью печати высокотемпературными термопластами; «Orbital S» – робот промышленного класса с уникальной системой перемещения манипулятора, где точки крепления не являются фиксированными, что позволяет настроить процесс печати крупногабаритных деталей со всех сторон (рис. 2, в); «Orbital F» – 3D-принтер контейнерного типа для изготовления крупногабаритных композитных конструкций.

3D-принтеры компании «Orbital Composites» имеют возможность нагрева сопла до температуры свыше 500 °С, что позволяет печатать матричным материалом из всех существующих низкотемпературных термопластов, а также высокотемпературных материалов, включая РЕЕК, РЕКК и др.

Компания «Moi Composites», основанная в 2018 г. на базе Миланского политехнического университета, разработала технологию 3D-печати из непрерывно армированного ПКМ под названием «Continuous Fiber Manufacturing» (CFM), где пропитка осуществляется с использованием эпоксидной смолы, винилэфира и акрила с непрерывными стеклянными, углеродными, базальтовыми и другими волокнами (рис. 2, д). Помимо изготовления 3D-принтеров компания производит инструментальные головки для 3D-печати, которые могут интегрироваться с любыми 4-осевыми станками с ЧПУ для гибкой масштабируемой печати.

В качестве термореактивных матричных материалов компания «Moi Composites» применяет реактопласты на основе эпоксидной смолы, сложных виниловых эфиров, а также акриловых композиций. В качестве армирующих компонентов используются непрерывные стекловолокна, углеродные и базальтовые волокна. В настоящее время в разработке находятся арамидные и натуральные волокна. В компании отмечают, что акриловые материалы применяются для архитектурных деталей, так как материал прозрачен и не требует температуры для отверждения/постотверждения. Материалы на основе сложных виниловых эфиров используются для деталей морской отрасли, материалы на основе эпоксидной смолы – для деталей нефтегазовой и аэрокосмической отраслей.

## 2. Коэкструзия препрега

Принцип данной технологии заключается в коэкструзии композитного, предварительно подготовленного препрега, содержащего непрерывные волокна, с добавлением термопласта для обеспечения адгезии

к матричному материалу. Основными компаниями, применяющими процесс коэкструзии препрега на базе роботов-манипуляторов, являются «Anisoprint» (Люксембург) [41] и CEAD (Нидерланды) [42].

Компания «Anisoprint», основанная в 2015 г., разработала собственную технологию 3D-печати «Continuous Fiber Coextrusion» (CFC), где используются два сопла с матричным и армирующим материалами. Сопло для армирующего материала включает в себя две отдельные катушки: одна – со жгутом из непрерывных волокон, пропитанных реактопластом, другая – с термопластичным филаментом для адгезии армирующего жгута к матрице, которые подаются в один экструдер. Такая схема реализации процесса позволяет контролировать объемное соотношение волокон, а применение робота – задавать сложные криволинейные траектории при 3D-печати (рис. 3, а). Конечные изготовленные детали представляют собой конструкции из ПКМ, состоящего из термореактивного, термопластичного полимеров и непрерывных волокон.

Матричным материалом могут служить различные низкотемпературные термопласты, включая PC, PLA, TPU, PETG и PA. В качестве армирования могут быть использованы препреги с углеродными, стеклянными, арамидными, базальтовыми, борными непрерывными волокнами.

Стоит отметить, что роботизированная технология коэкструзии препрега от компании «Anisoprint» находит широкое применение в различных отраслях промышленности [43–48]. Авторы [48] продемонстрировали результаты работы по исследованию 3D-печати конформных траекторий с помощью промышленных роботов для оболочечных конструкций, изготовленных из ПКМ с использованием технологии коэкструзии. Основные этапы работы заключались в разработке производственной системы, планировании конформных траекторий и тестировании производительности. Оборудование включало робот «Universal Robots UR10e» с коэкструзионной головкой и настольный 3D-принтер «Anisoprint Composer A4». В процессе исследования были изготовлены 3 образца (рис. 4): первый – получен на 3-осевом оборудовании «Composer A4»; у второго – коническая часть также выполнена на 3D-принтере, а ребра жесткости изготовлены роботизированной системой; третий – произведен по конформному способу роботизированной системой. У детали, выполненной конформным способом, значения прочности на сжатие и жесткость на 258,6 и 134,9 % выше, чем у детали, полученной на 3D-принтере с 3 степенями свободы.

Компания CEAD, основанная в 2014 г., специализируется на производстве крупногабаритных роботизированных 3D-принтеров и разрабатывает собствен-

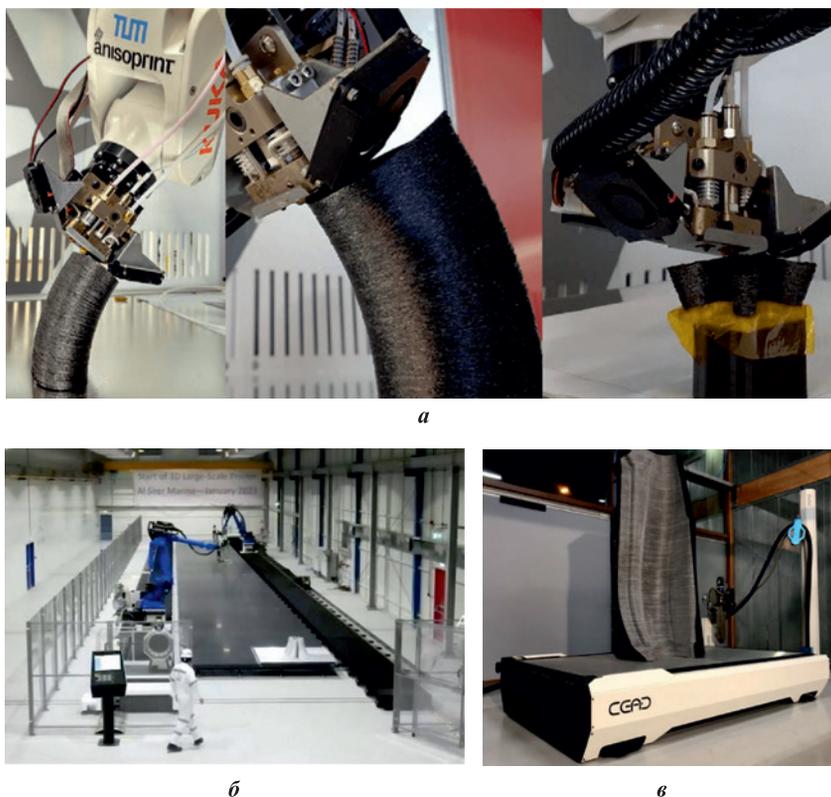


Рис. 3. 3D-принтер с коэкструзией непрерывных волокон на базе промышленного робота «Kuka» от компании «Anisoprint» (а) [44], 36-метровый 3D-принтер «Mega II» для морской компании «Al Seer Marine» от компании CEAD (б) и композитная оснастка для изготовления лодок (в) [42]

Fig. 3. Continuous fibre co-extrusion 3D printer based on the Kuka industrial robot from “Anisoprint” (a) [44], CEAD’s 36 m “Mega II” 3D printer for “Al Seer Marine” (b) and composite tooling for boat building (c) [42]

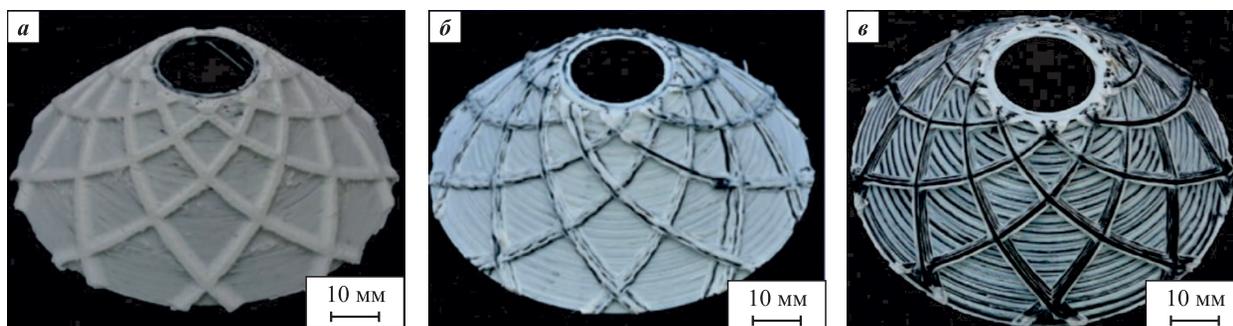


Рис. 4. Образец, полученный на 3-осевом оборудовании (а); образец, изготовленный с использованием 3D-принтера и роботизированной установки (б); образец, созданный конформным способом роботизированной системой (в) [48]

Fig. 4. Sample obtained on 3-axis equipment sample (a); sample produced using 3D printer and robotic system (b); sample produced conformally by robotic system (c) [48]

ную запатентованную технологию «Continuous Fibre Additive Manufacturing» (CFAM), где печатающая головка объединяет непрерывное волокно с расплавленными термопластичными гранулами (рис. 3, б, в).

### 3. Экструзия препрега

Данная технология заключается в экструзии композитного, предварительно подготовленного пре-

прега, пропитанного термопластичным полимером и содержащего непрерывные волокна. Среди коммерческих компаний, использующих технологию экструзии препрега совместно с промышленными роботами-манипуляторами, можно выделить компанию «Ingersoll Machine Tools» (США) [49].

Компания основана в 1891 г., а с 2003 г. входит в состав корпорации «Camoszi Group» (Италия). Основным ее направлением является производство габ-

ритных станков для металлообработки, 3D-печати и автоматического размещения волокон. С 2015 г. компания начала развиваться в сфере АП и к настоящему времени предлагает 5 коммерчески доступных решений, в числе которых «MasterPrint Linear», «MasterPrint 3X» и «MasterPrint 5X». Установки представляют собой крупногабаритные 3D-принтеры для широкоформатной печати ПКМ. Также компания предлагает два решения на базе промышленных роботов-манипуляторов для 3D-печати непрерывно армированных ПКМ – «MasterPrint Robotic» и «MasterPrint Continuous Filament» (рис. 5).

#### 4. *In situ* консолидация

Технология уплотнения «на месте» также известна как автоматизированный процесс размещения волокон, где волокно в виде препрега пропускается через сопло и нагревается с помощью дополнительного источника тепла непосредственно на выходе. На рынке производителей оборудования присутствуют компании, предлагающие настольные решения, в то время как основным производителем, использующим промышленные роботы, является крупнейшая компания «Electroimpact» (США) [50].

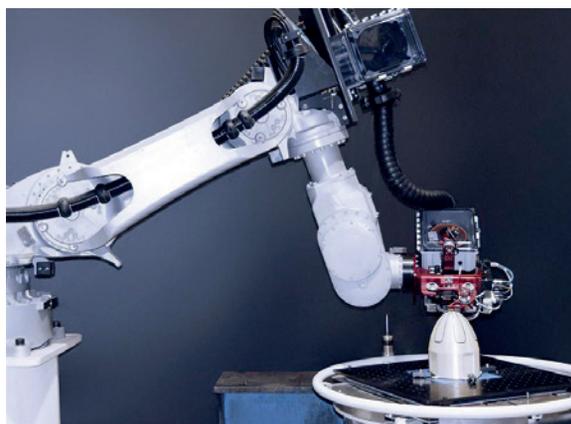
Компания «Electroimpact», основанная в 1986 г., применяет для 3D-печати роботизированные системы на базе технологии автоматизированного размещения волокна «Automated Fiber Placement» (AFP). Разработанная компанией технология сочетает в себе метод AFP и 3D-печать методом FDM [51]. Суть технологии заключается в печати методом FDM формы из растворимого полимерного материала, на поверхность которой укладываются непрерывные волокна в виде узкой ленты путем

нагрева и уплотнения роликом предварительно пропитанных синтетической смолой неметаллических волокон с использованием AFP-метода. После укладки волокон полимерная форма растворяется. К числу разработок компании относится масштабируемая роботизированная производственная система SCRAM (*Scalable Composite Robotic Additive Manufacturing*). Оборудование представляет собой 6-осевой станок, который сочетает в себе технологию AFP и 3D-печать по технологии FDM [52].

В качестве армирующего материала применяется непрерывное волокно в виде ленты, которая при укладке прижимается специальным роликом. Роль матричных материалов выполняют термопластичные полимеры семейства ПАЕК (PEEK, PEKK и др.), а также нейлон и другие низкотемпературные термопласты (PA12, ABS и т.д.). Помимо термопластов в качестве матрицы технология печати подразумевает использование водорастворимых термопластов для изготовления временной оснастки. На рис. 6 представлены 3D-принтер серии SCRAM и, как пример, изделие из непрерывно армированного ПКМ.

#### 5. Поточная пропитка

Технология поточной пропитки является гибридным процессом, объединяющим преимущества традиционного и аддитивного производств. В этом процессе композитные волокна подготавливаются с помощью традиционных процессов пропитки и наносятся на платформу построения через сопло. На сегодняшний день одним из представителей данной технологии является компания «Moi Composites» (Италия), описанная выше.



а



б

Рис. 5. 3D-печать ПКМ на базе промышленного робота-манипулятора от компании «Ingersoll Machine Tools» (а) и примеры изготовленных изделий из непрерывного волокна (б) [49]

Fig. 5. 3D printing of PCM based on an industrial robot from “Ingersoll Machine Tools” (а) and examples of manufactured continuous fiber products (б) [49]

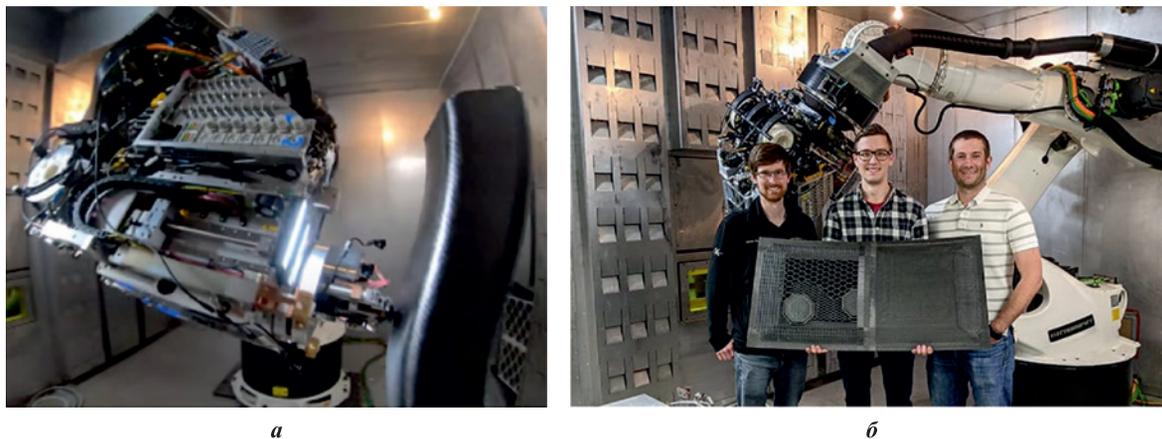


Рис. 6. 3D-принтер SCRAM в процессе нанесения волокон на водорастворимую оснастку (а) и элемент двери отсека, напечатанный из непрерывно армированного ПКМ (б) [50]

Fig. 6. SCRAM 3D printer in the process of applying fibres to a water-soluble tooling (a) and a compartment door element printed from continuously reinforced PCM (b) [50]

## Заключение

В данном обзоре проведен анализ существующих на сегодняшний день аддитивных технологий и оборудования для получения непрерывно армированных ПКМ с использованием промышленных роботоманипуляторов. Установлено, что данное направление исследований является крайне актуальным и перспективным для внедрения пространственно армированных ПКМ с уникальными свойствами при изготовлении деталей авиационной, морской, атомной и других отраслей. Рассматриваемые в обзоре технологии уже находят свое применение при производстве крупногабаритных корпусных деталей, легких и прочных компонентов летательных аппаратов, а также композитной оснастки. Помимо конструкционного назначения использование роботизированных систем позволит получать полимерные 4D-материалы с эффектом памяти формы для интеллектуальных конструкций с управляемой структурой – таких, как разворачиваемые конструкции шарниров для солнечных панелей и зеркальных антенн, применяемых в космосе; реконфигурируемые антенные устройства с возможностью изменения диаграмм направленности в процессе работы; конструкции интеллектуальных метаматериалов периодической архитектуры с адаптивными динамическими характеристиками для поглощения энергии, подавления шума в различных диапазонах частот.

Стоит отметить, что с помощью промышленных роботов за счет большего количества степеней свободы возможно получение материалов с упорядоченным расположением непрерывных волокон, а следовательно, формированием направленной внутренней структуры изделий с учетом анизотропии свойств материала. Создание упорядоченной направленной

структуры с использованием роботизированной 3D-печати непрерывными волокнами позволяет обеспечить наилучший армирующий эффект с учетом эксплуатационных требований к изделию. Однако анализ литературы показал, что на сегодняшний день создание пространственно армированных ПКМ с помощью промышленных роботов является малоизученной, но многообещающей областью исследований благодаря резкому развитию рынка аддитивных технологий и их уникальным особенностям при формообразовании изделий. Одна из основных задач развития АП по данному направлению исследований состоит в стандартизации процессов изготовления непрерывно армированных ПКМ на базе промышленных роботов-манипуляторов с целью последующего внедрения технологий в различных отраслях промышленности.

## Список литературы / References

1. Sefene E.M. State-of-the-art of selective laser melting process: A comprehensive review. *Journal of Manufacturing Systems*. 2022;63:250–274. <https://doi.org/10.1016/j.jmsy.2022.04.002>
2. Yerubayeva A., Shehab E., Ali M.H. Recent advances and application of Selective Laser Melting (SLM) technology in the aerospace industry. In: *AIP Conference Proceedings* (25 April 2022). AIP Publishing LLC, 2022. Vol. 2470. No. 1. P. 030002. <https://doi.org/10.1063/5.0080173>
3. Sotov A.V., Agapovichev A.V., Smelov V.G., Kokareva V.V., Zenina M.V. Investigation of the Ni–Co–Cr alloy microstructure for the manufacturing of combustion chamber GTE by selective laser melting. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2019;101:3047–3053. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-3166-4>
4. Ahmed N. Direct metal fabrication in rapid prototyping: A review. *Journal of Manufacturing Processes*.

- 2019;42:167–191.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.05.001>
5. Svetlizky D., Das M., Zheng B., Vyatskikh A.L., Bose S., Bandyopadhyay A., Schoenung J.M., Lavernia E.J., Eliaz N. Directed energy deposition (DED) additive manufacturing: Physical characteristics, defects, challenges and applications. *Materials Today*. 2021;49:271–295.  
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.03.020>
  6. Tan L.J., Zhu W., Zhou K. Recent progress on polymer materials for additive manufacturing. *Advanced Functional Materials*. 2020;30(43):2003062.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.202003062>
  7. Saleh Alghamdi S., John S., Roy Choudhury N., Dutta N.K. Additive manufacturing of polymer materials: Progress, promise and challenges. *Polymers*. 2021;13(5):753.  
<https://doi.org/10.3390/polym13050753>
  8. Gao X., Qi S., Kuang X., Su Y., Li J., Wang D. Fused filament fabrication of polymer materials: A review of inter-layer bond. *Additive Manufacturing*. 2021;37:101658.  
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101658>
  9. Szymczyk-Ziółkowska P., Łabowska M.B., Detyna J., Michalak I., Gruber P. A review of fabrication polymer scaffolds for biomedical applications using additive manufacturing techniques. *Biocybernetics and Biomedical Engineering*. 2020;40(2):624–638.  
<https://doi.org/10.1016/j.bbe.2020.01.015>
  10. At the fringe of the fringe of manufacturing. URL: <https://www.voxelmatters.com/wp-content/uploads/2020/04/3dpbm-publishes-Advanced-Materials-am-focus-2020-ebook.pdf.pdf> (accessed: 20.06.2023)
  11. Shuai X., Zeng Y., Li P., Chen J. Fabrication of fine and complex lattice structure  $Al_2O_3$  ceramic by digital light processing 3D printing technology. *Journal of Materials Science*. 2020;55:6771–6782.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-04503-y>
  12. Polozov I., Razumov N., Masaylo D., Silin A., Lebedeva Y., Popovich A. Fabrication of silicon carbide fiber-reinforced silicon carbide matrix composites using binder jetting additive manufacturing from irregularly-shaped and spherical powders. *Materials*. 2020;13(7):1766.  
<https://doi.org/10.3390/ma13071766>
  13. Cicala G., Latteri A., Del Curto B., Lo Russo A., Recca G., Farè S. Engineering thermoplastics for additive manufacturing: A critical perspective with experimental evidence to support functional applications. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*. 2017;15(1):10–18.  
<https://doi.org/10.5301/jabfm.5000343>
  14. Francis J.N., Banerjee I., Chugh A., Singh J. Additive manufacturing of polyetheretherketone and its composites: A review. *Polymer Composites*. 2022;43(9):5802–5919.  
<https://doi.org/10.1002/pc.26961>
  15. Padmakumar M. Additive manufacturing of tungsten carbide hardmetal parts by selective laser melting (SLM), selective laser sintering (SLS) and binder jet 3D printing (BJ3DP) techniques. *Lasers Manufacturing and Materials Processing*. 2020;7(3):338–371.  
<https://doi.org/10.1007/s40516-020-00124-0>
  16. Talignani A., Seede R., Whitt A., Zheng S., Ye J., Karaman I., Kirka M.M., Kato Y., Wang Y.M. A review on additive manufacturing of refractory tungsten and tungsten alloys. *Additive Manufacturing*. 2022;103009.  
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103009>
  17. Sotov A., Kantyukov A., Popovich A., Sufiarov V. A review on additive manufacturing of functional gradient piezoceramic. *Micromachines*. 2022;13(7):1129.  
<https://doi.org/10.3390/mi13071129>
  18. Sufiarov V., Kantyukov A., Popovich A., Sotov A. Structure and properties of barium titanate lead-free piezoceramic manufactured by binder jetting process. *Materials*. 2021;14(16):4419. <https://doi.org/10.3390/ma14164419>
  19. Garces I.T., Ayranci C. Advances in additive manufacturing of shape memory polymer composites. *Rapid Prototyping Journal*. 2021;27(2):379–398.  
<https://doi.org/10.1108/RPJ-07-2020-0174>
  20. Sabahi N., Chen W., Wang C.H., Kruzic J.J., Li X. A review on additive manufacturing of shape-memory materials for biomedical applications. *JOM*. 2020;72(3):1229–1253.  
<https://doi.org/10.1007/s11837-020-04013-x>
  21. Liu G., Xiong Y., Zhou L. Additive manufacturing of continuous fiber reinforced polymer composites: Design opportunities and novel applications. *Composites Communications*. 2021;27:100907.  
<https://doi.org/10.1016/j.coco.2021.100907>
  22. Goh G.D., Yap Y.L., Agarwala S., Yeong W.Y. Recent progress in additive manufacturing of fiber reinforced polymer composite. *Advanced Materials Technologies*. 2019;4(1):1800271.  
<https://doi.org/10.1002/admt.201800271>
  23. Frketic J., Dickens T., Ramakrishnan S. Automated manufacturing and processing of fiber-reinforced polymer (FRP) composites: An additive review of contemporary and modern techniques for advanced materials manufacturing. *Additive Manufacturing*. 2017;14:69–86.  
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.01.003>
  24. Map of additive manufacturing technologies. URL: <https://www.voxelmatters.com/wp-content/uploads/2019/06/3dpbm-Map-of-Additive-Manufacturing-Technologies-and-Companies-1.svg> (accessed: 20.06.2023).
  25. Sher D. The new map of composites additive manufacturing technologies. URL: <https://www.voxelmatters.com/why-a-map-of-composites-additive-manufacturing-technologies-and-companies-matters-now/> (accessed: 20.06.2023).
  26. Li H., Li Z., Wang N., Peng Y., Jiang Z., Zhang Q. Improving the mechanical properties of CCFRPLA by enhancing the interface binding energy and strengthening the anti-separation ability of a PLA matrix. *Polymers*. 2023;15(11):2554.  
<https://doi.org/10.3390/polym15112554>
  27. Shah A. Emerging trends in robotic aided additive manufacturing. *Materials Today: Proceedings*. 2022;62:7231–7237.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.680>
  28. Fry N.R., Richardson R.C., Boyle J.H. Robotic additive manufacturing system for dynamic build orientations. *Rapid prototyping journal*. 2020;26(4):659–667.  
<https://doi.org/10.1108/RPJ-09-2019-0243>
  29. Bhatt P.M., Kulkarni A., Malhan R.K., Shah B.C., Yoon Y.J., Gupta S.K. Automated planning for robotic multi-resolution additive manufacturing. *Journal of Com-*

- puting and Information Science in Engineering. 2022; 22(2):021006. <https://doi.org/10.1115/1.4052083>
30. Lettori J., Raffaelli R., Bilancia P., Peruzzini M., Pellicciari M. A review of geometry representation and processing methods for cartesian and multiaxial robot-based additive manufacturing. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2022;123(11-12):3767–3794. <https://doi.org/10.3390/app11114825>
  31. Yao Y., Zhang Y., Aburaia M., Lackner M. 3D printing of objects with continuous spatial paths by a multi-axis robotic FFF platform. *Applied Sciences*. 2021;11(11):4825. <https://doi.org/10.3390/app11114825>
  32. Ginger G. The evolution of additive composites. URL: <https://www.compositesworld.com/articles/the-evolution-of-additive-composites> (accessed: 20.06.2023).
  33. Continuous composites. URL: <https://www.continuous-composites.com/technology> (accessed: 21.06.2023).
  34. Orbital composites. URL: <https://www.orbitalcomposites.com> (accessed: 21.06.2023).
  35. Moi composites. URL: <https://www.moi.am> (accessed: 21.06.2023).
  36. Davide Sher. Continuous composites demonstrate CF3D continuous fiber composite AM. URL: <https://www.voxel-matters.com/continuous-composites-demonstrate-future-continuous-fiber-composite/> (accessed: 21.06.2023).
  37. Parmar H., Khan T., Tucci F., Umer R., Carlone P. Advanced robotics and additive manufacturing of composites: towards a new era in Industry 4.0. *Materials and Manufacturing Processes*. 2022;37(5):483–517. <https://doi.org/10.1080/10426914.2020.1866195>
  38. Furmansti J., Abbott A., Tandon G.P., Flores M., Barnett P., Salviato M., Baur J., Butcher D. Challenges in additively manufactured thermoset continuously reinforced composites. In: *Proceedings for the American Society for Composites – Thirty Seventh Technical Conference 2022* (19–21 September 2022). The University of Arizona, Tucson, Arizona, USA. <http://dx.doi.org/10.12783/asc37/36427>
  39. Baur J.W., Abbott A.C., Tandon G.P., Stranberg N.A., Alvarado T.B. Mechanical properties of additively printed, continuous carbon fiber reinforced, thermosetting composites. In: *SAMPE 2022 Conference and Exhibition* (Charlotte, USA, 23–26 May 2022). Soc. for the Advancement of Material and Process Engineering, 2022.
  40. Baur J.W., Abbott A.C., Barnett P.R., Tandon G.P., Furmansti J., Stranberg N.A., Alvarado T.B. Mechanical properties of additively printed, UV cured, continuous fiber unidirectional composites for multifunctional applications. *Journal of Composite Materials*. 2023;57(4):865–882. <https://doi.org/10.1177/00219983221146264>
  41. Anisoprint. URL: <https://anisoprint.com> (accessed: 21.06.2023).
  42. CEAD. URL: <https://ceadgroup.com> (accessed: 21.06.2023).
  43. De Backer W., Bergs A.P., Van Tooren M.J. Multi-axis multi-material fused filament fabrication with continuous fiber reinforcement. In: *AIAA/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference 2018*. P. 0091. <https://doi.org/10.2514/6.2018-0091>
  44. Azarov A.V., Kolesnikov V.A., Khaziev A.R. Development of equipment for composite 3D printing of structural elements for aerospace applications. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. ACST 2019* (Moscow, 20–21 November 2019). IOP Publishing, 2020. Vol. 934. No. 1. P. 012049. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/934/1/012049>
  45. Kallai Z., Dammann M., Schueppstuhl T. Operation and experimental evaluation of a 12-axis robot-based setup used for 3D-printing. In: *ISR 2020: 52<sup>th</sup> International Symposium on Robotics* (9 December 2020). Berlin: VDE Verlag, 2020. P. 1–9.
  46. Fernandes R.R., Van de Werken N., Koirala P., Yap T., Tamijani A.Y., Tehrani M. Experimental investigation of additively manufactured continuous fiber reinforced composite parts with optimized topology and fiber paths. *Additive Manufacturing*. 2021;44:102056. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102056>
  44. Zhang G., Wang Y., Qiu W., Dong K., Xiong Y. Geometric characteristics of single bead fabricated by continuous fiber reinforced polymer composite additive manufacturing. *Materials Today: Proceedings*. 2022;70:431–437. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.09.361>
  48. Zhang G., Wang Y., Chen Z., Xu X., Dong K., Xiong Y. Robot-assisted conformal additive manufacturing for continuous fibre-reinforced grid-stiffened shell structures. *Virtual and Physical Prototyping*. 2023;18(1):e2203695. <https://doi.org/10.1080/17452759.2023.2203695>
  49. Ingersoll machine tools. URL: <https://en.machinetools.camozzi.com> (accessed: 22.06.2023).
  50. Electroimpact. URL: <https://www.electroimpact.com> (accessed: 21.06.2023).
  51. Jeff Sloan. Electroimpact launches plug-and-play AFP system. URL: <https://www.compositesworld.com/products/electroimpact-launches-plug-and-play-afp-system> (accessed: 21.06.2023).
  52. Ginger G. Electroimpact's 6-axis continuous fiber 3D printer, one part of future multi-functional manufacturing cell. URL: <https://www.compositesworld.com/news/electroimpacts-6-axis-continuous-fiber-3d-printer-one-part-of-future-multi-functional-manufacturing-cell> (accessed: 21.06.2023).

### Сведения об авторах



### Information about the Authors

**Антон Владимирович Сотов** – к.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории «Дизайн материалов и аддитивного производства» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (СПбПУ)  
 **ORCID:** 0000-0002-7303-5912  
 **E-mail:** sotovanton@yandex.ru

**Anton. V. Sotov** – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Laboratory “Material design and additive manufacturing”, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (SPbPU)  
 **ORCID:** 0000-0002-7303-5912  
 **E-mail:** sotovanton@yandex.ru

**Александр Ильич Зайцев** – инженер российско-китайской научно-исследовательской лаборатории «Функциональные материалы» СПбПУ

 **ORCID:** 0000-0002-3138-8365

 **E-mail:** zajtsev\_ai2@spbstu.ru

**Анна Эдуардовна Абдрахманова** – инженер лаборатории «Дизайн материалов и аддитивного производства» СПбПУ

 **ORCID:** 0009-0003-4494-7300

 **E-mail:** abdrahmanova.an@yandex.ru

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

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

 **E-mail:** director@immet.spbstu.ru

**Alexander I. Zajtsev** – Engineer of the Russian-Chinese Research Laboratory “Functional materials”, SPbPU

 **ORCID:** 0000-0002-3138-8365

 **E-mail:** zajtsev\_ai2@spbstu.ru

**Anna E. Abdrahmanova** – Engineer of the Laboratory “Material design and additive manufacturing”, SPbPU

 **ORCID:** 0009-0003-4494-7300

 **E-mail:** abdrahmanova.an@yandex.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:** director@immet.spbstu.ru

### Вклад авторов



### Contribution of the Authors

**А. В. Сотов** – формирование основной концепции, поиск и анализ литературы, формулировка выводов.

**А. И. Зайцев** – поиск и анализ литературы, подготовка текста статьи.

**А. Э. Абдрахманова** – корректировка текста, формулировка выводов.

**А. А. Попович** – научное руководство, формализация задачи, формирование основной концепции.

**A. V. Sotov** – formation of the main concept, search and analysis of the literature, formulation of the conclusions.

**A. I. Zajtsev** – search and analysis of the literature, writing the text.

**A. E. Abdrahmanova** – correction of the text, formulation of the conclusions.

**A. A. Popovich** – scientific guidance, objective formalization, formation of the main concept.

Статья поступила 27.06.2023 г.

Доработана 24.08.2023 г.

Принята к публикации 29.08.2023 г.

Received 27.06.2023

Revised 24.08.2023

Accepted 29.08.2023



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-31-39>Научная статья  
Research article

## Влияние меди на микроструктуру и механические свойства титанового орто-сплава, изготовленного методом селективного лазерного плавления

И. А. Полозов<sup>✉</sup>, В. В. Соколова, А. М. Грачева, А. А. ПоповичСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого  
Россия, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29[✉ polozov\\_ia@spbstu.ru](mailto:polozov_ia@spbstu.ru)

**Аннотация.** Проведено исследование интерметаллидного орторомбического титанового сплава, полученного методом селективного лазерного плавления (СЛП) с добавлением меди в количестве от 0 до 6 мас. % с помощью *in situ* легирования в процессе изготовления с использованием подогрева подложки от 300 до 850 °С. Показано, что введение меди в сплав способствовало измельчению зерна первичной В2/β-фазы и изменению механических свойств. В результате рентгеноструктурного анализа и сканирующей микроскопии была выявлена микроструктура, состоящая из В2/β-фазы с выделениями орторомбической фазы. Также в образцах прослеживается наличие небольшого количества α<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al-фазы, количество которой увеличивается с повышением содержания меди в сплаве. Методом дифференциальной сканирующей калометрии установлено, что добавление меди приводит к смещению температур фазовых превращений в область более высоких температур и сужает область α<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al + В2/β + Ti<sub>2</sub>AlNb. Введение меди до 6 мас. % обуславливает разупрочнение и охрупчивание орторомбического сплава с формированием мелкозернистой микроструктуры, средний размер зерна которой составил 8,3 мкм. Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показали наличие на границах зерен интерметаллидной О-фазы, что способствовало увеличению твердости на 12 % в сравнении с орторомбическим сплавом без добавления меди после СЛП с подогревом подложки при 850 °С. Наилучшие пластические свойства проявил сплав с содержанием меди 4 мас. % при пределе прочности 1080 МПа, что сопоставимо со значением прочности орто-сплава, полученного методом СЛП после горячего изостатического прессования.

**Ключевые слова:** орторомбический сплав, аддитивное производство, авиационные сплавы, легирование, *in situ* легирование

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-30004, <https://rscf.ru/project/23-79-30004/>.

**Для цитирования:** Полозов И.А., Соколова В.В., Грачева А.М., Попович А.А. Влияние меди на микроструктуру и механические свойства титанового орто-сплава, изготовленного методом селективного лазерного плавления. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(1):31–39. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-31-39>

# Influence of copper on the microstructure and mechanical properties of titanium ortho-alloy produced by selective laser melting

I. A. Polozov<sup>✉</sup>, V. V. Sokolova, A. M. Gracheva, A. A. Popovich

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

✉ polozov\_ia@spbstu.ru

**Abstract.** This study explores an intermetallic orthorhombic titanium alloy produced by incorporating varying copper concentrations ranging from 0 to 6 wt. % through in-situ doping during selective laser melting (SLM) fabrication, coupled with simultaneous substrate preheating. The investigation delves into the influence of copper introduction on grain refinement within the primary B2/β-phase and subsequent alterations in mechanical properties. Through X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy, the microstructure characterized by the presence of the B2/β-phase and orthorhombic phase precipitates was identified. Additionally, the detection of a minor quantity of the α<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al-phase was noted, with its proportion increasing proportionally with the augmentation of copper content. Differential scanning calorimetry revealed a shift in the phase transformation temperatures towards higher temperatures and a constricted α<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al + B2/β + Ti<sub>2</sub>AlNb region, attributed to the inclusion of copper. The addition of copper, up to 6 wt. %, resulted in the softening and embrittlement of the orthorhombic alloy, forming a fine-grained microstructure with an average grain size of 8.3 μm. Energy dispersive X-ray spectroscopy confirmed the presence of an intermetallic O-phase along the grain boundaries, contributing to a 12 % increase in hardness compared to the orthorhombic alloy without copper after SLM with substrate heating at 850 °C. An alloy containing 4 wt. % copper exhibited superior plastic properties and a tensile strength of 1080 MPa, comparable to the strength of the orthorhombic alloy obtained via SLM followed by hot isostatic pressing.

**Keywords:** orthorhombic alloy, additive manufacturing, aviation alloys, doping, *in situ* doping

**Acknowledgements:** The research is supported by the grant awarded by the Russian Science Foundation No. 23-79-30004, <https://rscf.ru/project/23-79-30004/>.

**For citation:** Polozov I.A., Sokolova V.V., Gracheva A.M., Popovich A.A. Influence of copper on the microstructure and mechanical properties of titanium ortho-alloy produced by selective laser melting. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024; 18(1):31–39. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-31-39>

## Введение

Интерметаллидные сплавы на базе алюминидов титана получили особое внимание со стороны исследователей как потенциальные жаропрочные материалы для замены никелевых сплавов, применяемых в автомобильной и аэрокосмической отраслях промышленности. Орторомбические титановые сплавы выделяют среди прочих благодаря их способности к жаростойкости и сопротивлению ползучести при повышенных температурах, обуславливаемой наличием орторомбического интерметаллида Ti<sub>2</sub>AlNb [1]. В то же время присутствие интерметаллидной фазы вызывает сложности при изготовлении изделий из этих сплавов традиционными методами [2–4].

Современные сплавы на основе орторомбического алюминида титана во многом превосходят предшествующее поколение сплавов, базирующихся на интерметаллиде Ti<sub>3</sub>Al. Хорошо известно, что введение в сплавы на основе алюминида титана таких изоморфных к бета-фазе легирующих элементов, как Mo, V, Ta и, в особенности, Nb, позволило улучшить характеристики ползучести и прочности при повышенных температурах [5–7]. С целью реше-

ния проблемы охрупчивания титановых сплавов при пониженных температурах, а также улучшения прочностных характеристик применяют легирование медью [8]. В ранее проведенных исследованиях показано, что образующаяся эвтектика в таких сплавах содержит интерметаллид Ti<sub>2</sub>Cu, который выступает в качестве упрочняющего компонента [9; 10]. Введение меди позволяет также уменьшить температурный градиент в процессе лазерного формования в порошковой ванне и способствовать образованию равноосных эвтектоидных зерен в бинарном сплаве за счет эффекта концентрационного переохлаждения [11; 12]. Несмотря на положительное влияние меди с точки зрения обеспечения высокой теплопроводности и жаростойкости, различие в температурах плавления компонентов повышает риск формирования газовых пор и трещин [13].

Литье интерметаллидных титановых сплавов требует строгого соблюдения особых условий изготовления, включая высокое качество поверхности литейных форм, а также высокие температуры и защитную атмосферу для предотвращения образования дефектов [14]. Повышенная хрупкость и плохая обрабатываемость резанием делают механическую обра-

ботку интерметаллидных сплавов трудозатратным и дорогостоящим процессом [15; 16]. В связи с этим актуальным является применение аддитивных технологий (АТ) для получения изделий из интерметаллидных титановых сплавов [17; 18]. Производство интерметаллидных сплавов с помощью АТ зачастую сопровождается образованием трещин и, в отличие от литейных процессов, характеризуется на порядок более высокой скоростью охлаждения, что способствует возникновению высоких термических напряжений [13]. Одним из подходов к уменьшению термических напряжений в технологии селективного лазерного плавления (СЛП) является контроль температурных условий при кристаллизации. Было показано, что формирование бездефектных интерметаллидных образцов требует дополнительного высокотемпературного подогрева подложки в процессе СЛП [19]. Установлено, что для получения бездефектных образцов из орто-сплава  $Ti_2AlNb$  с добавлением микролегирующих элементов необходим подогрев подложки более 800 °С [20]. Тем не менее влияние меди на технологичность получения орто-сплава в процессе СЛП еще не было подробно изучено [21].

Среди относительно новых подходов, позволяющих упростить производство и снизить затраты на получение новых сплавов и изделий из них, является *in situ* синтез. Синтез сплава требуемого состава из элементных порошков давно осуществляется методами порошковой металлургии, включая такие технологии, как горячее изостатическое прессование (ГИП) [22] и искровое плазменное спекание [23]. Для сплавов на основе титана уже были применены подобные подходы, в том числе в процессе селективного лазерного плавления и других технологиях аддитивного производства [21; 24; 25].

В данной работе приведены результаты исследования *in situ* легированного орторомбического титанового сплава, полученного по технологии селективного лазерного плавления, формирования структуры

и изменения фазового состава при добавлении меди в количестве от 0 до 6 мас. %.

## Методика исследований

Для проведения исследования использовалась порошковая смесь, полученная путем перемешивания порошка орто-сплава  $Ti-22Al-23Nb-0,8Mo-0,3Si-0,4C-0,1B-0,2Y$  (ат. %) (производства «АМС Powders Co. Ltd», Китай) и порошка меди марки ПМС-1 в количестве 2, 4 и 6 мас. % (рис. 1) с помощью гравитационного смесителя в течение 12 ч. Медный порошок с чистотой 99,5 % был изготовлен электролитическим методом и характеризуется дендритной морфологией частиц. Исходный порошок орто-сплава с частицами сферической формы (их средний размер  $d_{50} = 33$  мкм) был получен методом газовой атомизации.

Из полученной смеси для исследования микроstructures были изготовлены образцы размером  $10 \times 10 \times 10$  мм по технологии СЛП на установке «AconityMIDI» (Aconity3D GmbH, Германия), оснащенной волоконным лазером с длиной волны 1070 нм и максимальной мощностью 1000 Вт. Изготовление образцов производилось в защитной атмосфере аргона, при этом перед началом процесса лазерной обработки осуществлялся подогрев подложки до температур 300, 500 и 850 °С. Диапазон температур подогрева подложки выбирался в области эвтектичного превращения  $Ti_2Cu$ , а также исходя из результатов предыдущих исследований процесса СЛП орторомбических сплавов [26].

Изготовление образцов методом СЛП производилось при использовании уровня объемной плотности энергии 49 Дж/мм<sup>3</sup>. Значения основных технологических параметров СЛП были выбраны на основе ранее проведенных исследований процесса СЛП орто-сплава [20], в ходе которых были определены показатели, обеспечивающие получение образцов

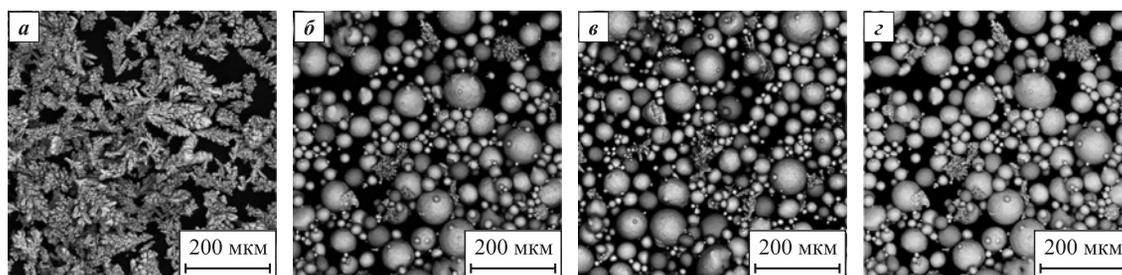


Рис. 1. СЭМ-изображения исходного порошка меди (а) и порошковой смеси орто-сплав + медь при различном содержании меди (б–д)  
Cu, мас. %: б – 2; в – 4; г – 6

Fig. 1. SEM images of initial copper powder (a) and powder mixture ortho-alloy + copper at various Cu contents (б–г)  
Cu, wt. %: б – 2; в – 4; г – 6

с относительной плотностью более 99 %. Для изучения механических свойств изготавливались образцы диаметром 12 мм и длиной 70 мм, из которых с помощью механической обработки были получены образцы с размерами в соответствии с ГОСТ 1497-84.

Для микроструктурного и энергодисперсионного (EDX) анализа применялся сканирующий электронный микроскоп «Mira 3 LMU SEM» (Tescan, Чехия). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился с помощью рентгеновского дифрактометра «Bruker D8 Advance» (Bruker, Бремен, Германия) с излучением  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) осуществлялась с использованием анализатора «STA409 Netzch/Pegasus» (Netzch, Германия) со скоростью нагрева  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  в потоке аргона. Твердость образцов измерялась на установке «Buehler VH1150» (Buehler, США) с нагрузкой 500 г. Испытания на растяжение проводили на испытательной машине «Zwick/Roell Z100» (Zwick/Roell, Германия).

## Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены изображения микроструктур образцов орто-сплава с 6 мас. % меди, изготовленных методом СЛП при различных температурах подогрева подложки. Микроструктура и фазовый состав орто-сплава с добавлением меди претерпевают значительные трансформации при изменении температуры подложки в процессе СЛП. При использовании относительно невысокой температуры подогрева  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  микроструктура характеризуется однофазной структурой, состоящей из  $\text{B2}/\beta$ -фазы с ОЦК-решеткой (рис. 2, а). На образцах отмечаются трещины, возникшие вследствие термических напряжений. Повышение температуры подогрева до  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  способствует выделению орторомбической  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ -фазы (темно-серого цвета) по границам первичных  $\beta$ -зерен (рис. 2, б). Дальнейшее повышение температуры до  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  приводит к утолщению выделений орто-фазы по границам

$\beta$ -зерен (рис. 2, в), а внутри  $\beta$ -зерен образуются мелко-дисперсные игольчатые выделения орто-фазы (серый цвет). Участки с повышенным содержанием меди с помощью микроструктурного анализа не были обнаружены. Энергодисперсионный анализ показал, что в результате СЛП порошковой смеси медь равномерно распределена в объеме образца. Полученные результаты изменения микроструктуры и фазового состава орто-сплава с добавлением меди при варьировании температуры подогрева подложки коррелируют с проведенным ранее исследованием для орто-сплава без меди [20]. Однако добавление меди привело к более выраженному образованию приграничных выделений орто-фазы и меньшему размеру первичных  $\beta$ -зерен.

В случае орто-сплава с добавлением меди для получения образцов с минимальным количеством дефектов в виде трещин необходимо применять высокотемпературный подогрев подложки, так как в случае  $t = 300$  и  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  изготовленные образцы характеризовались наличием трещин, образовавшихся вследствие высоких остаточных напряжений, аналогично орто-сплаву без добавления меди [20]. Таким образом, дальнейшие исследования проводились с использованием образцов, изготовленных при температуре подогрева подложки  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ .

На рис. 3 приведены изображения микроструктур образцов орто-сплава при различном содержании меди. Независимо от количества меди в сплаве образцы характеризуются двухфазной  $\text{B2}/\beta + \text{Ti}_2\text{AlNb}$ -микроструктурой, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рис. 4). Также, согласно РФА, в образцах имеется небольшая доля  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ -фазы (белый цвет), количество которой увеличивается с повышением содержания меди в сплаве. При этом интерметаллидные выделения  $\text{Ti}_2\text{Cu}$ , характерные для системы  $\text{Ti-Cu}$ , в микроструктуре полученных образцов не были обнаружены, что может быть связано с высокой скоростью охлаждения, присущей процессу СЛП. Для полученных микроструктур отличительной особенностью является наследственное влияние

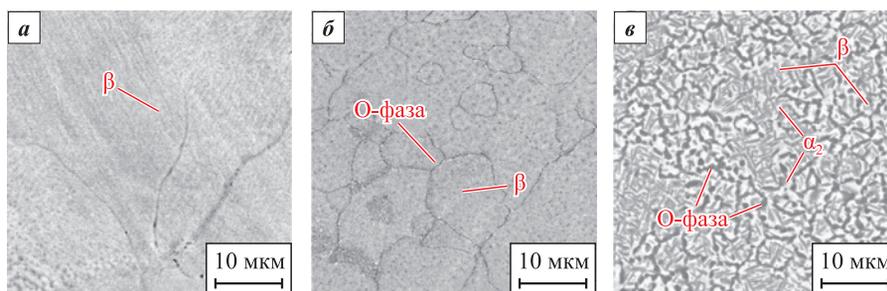


Рис. 2. Микроструктура орто-сплава с добавлением 6 мас. % меди, изготовленного при температурах подогрева подложки  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  (а),  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  (б) и  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  (в)

Fig. 2. Microstructure of ortho-alloy with 6 wt. % Cu substrate preheating at  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  (a),  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  (b) and  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  (c)

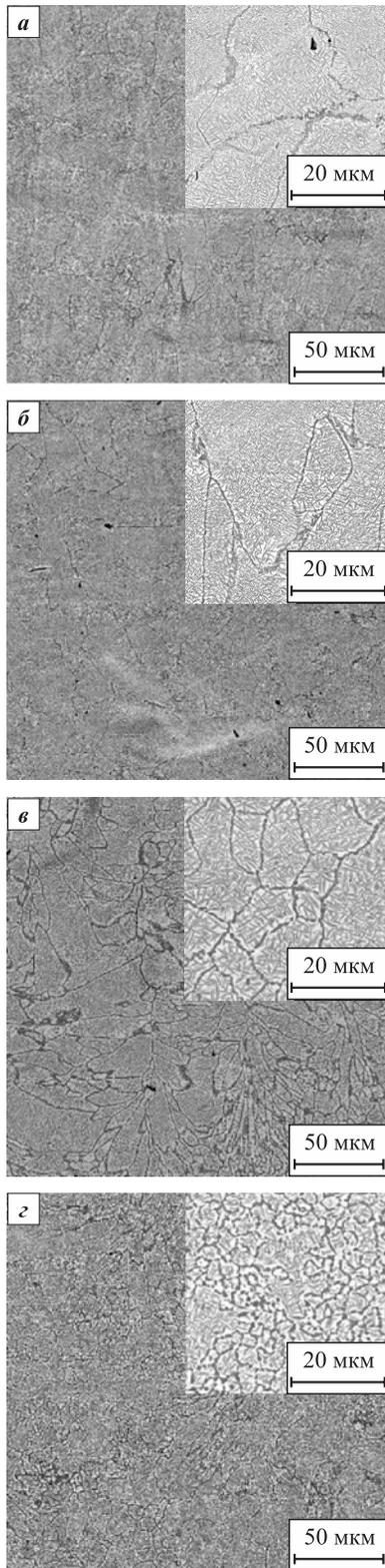


Рис. 3. Изображения микроструктур образцов орто-сплава, изготовленных методом СЛП, при различном содержании меди в порошковой смеси

Cu, мас. %: а – 0; б – 2; в – 4; з – 6

Fig. 3. Microstructure images of ortho-alloy samples produced by SLM, Cu content in the powder mixture

Cu, wt. %: а – 0; б – 2; в – 4; з – 6

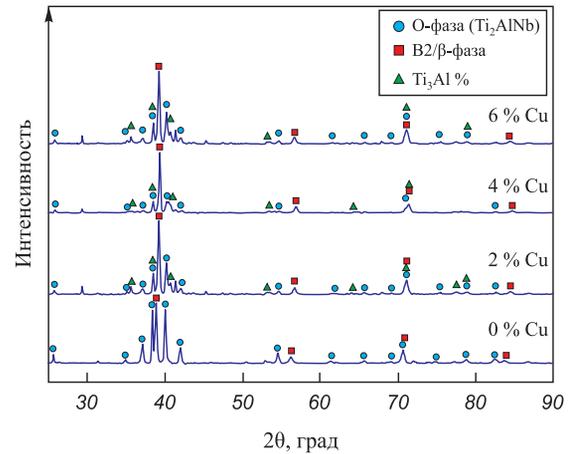


Рис. 4. Результаты рентгенофазового анализа образцов орто-сплава с различным содержанием меди, изготовленных методом СЛП при температуре подогрева подложки 850 °С

Fig. 4. X-ray phase analysis of ortho-alloy samples with copper content variation produced by SLM method at substrate preheating of 850 °С

контуров ванны расплава. По границам ванн расплава имеются в основном мелкие равноосные зерна, а вытянутые зерна в большей степени наблюдаются в центральной части ванны (рис. 3, в). Такое распределение повторяет направление теплоотвода, которое преимущественно совпадает с направлением выращивания. Так, в работе [27] отмечается формирование комбинированной микроструктуры со столбчатыми и равноосными кристаллитами, имеющими разное расположение вдоль траектории движения лазера в зависимости от скорости сканирования.

На рис. 5 приведены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии для сплавов  $Ti_{22}Al_{25}Nb$  в случае добавления 6 мас. % меди и без нее. Экзотермическое превращение в диапазоне  $t = 631 \div 663$  °С, обнаруженное при нагреве, в обоих случаях связано с выделением орторомбической фазы. Перегиб кривой в сторону эндотермического превращения в зоне  $B2/\beta + O$  может быть в том числе соотнесен с эвтектоидным распадом  $B2/\beta$  с образованием  $\alpha + Ti_2Cu$ . ДСК-кривая легированного медью сплава демонстрирует смещение пиков фазовых превращений в сторону расширения областей  $O-Ti_2AlNb$  и  $B2/\beta + O$ , тем самым сужая область формирования интерметаллида  $\alpha_2-Ti_3Al$ . Значительного влияния на температуру фазового перехода  $O + B2/\beta \rightarrow B2$  при этом легирование медью не оказало.

Введение в орто-сплав меди с помощью *in situ* легирования в процессе СЛП в условиях подогрева подложки при  $t = 850$  °С способствовало значительному измельчению зерен. Тенденция к измельчению зерна прослеживается, начиная с добавления 2 мас. % Cu, – размер зерен  $\beta$ -фазы уменьшается

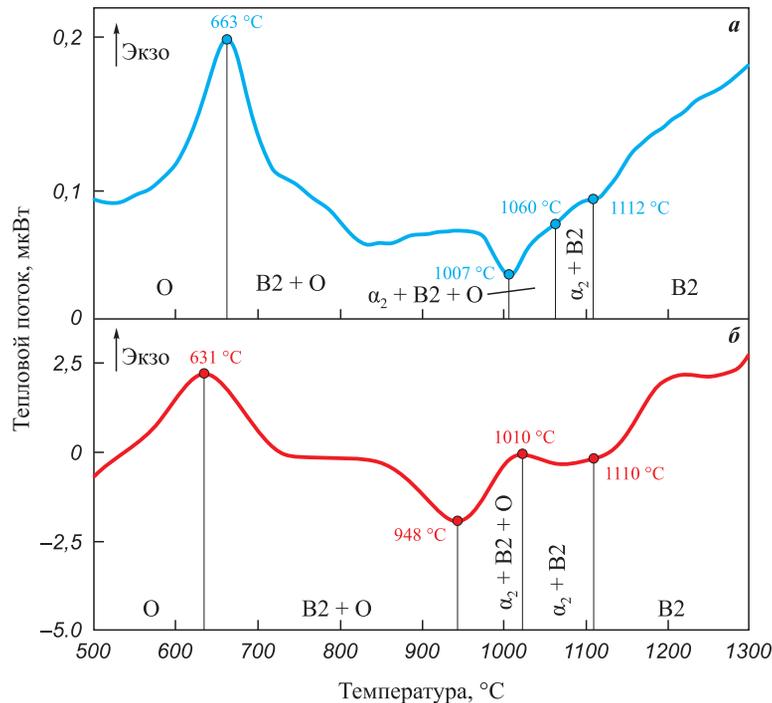


Рис. 5. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии образцов орто-сплава с содержанием меди 6 % (а) и без меди (б), изготовленных методом СЛП при температуре подогрева подложки 850 °С

Fig. 5. Results of differential scanning calorimetry of ortho-alloy samples with 6 % copper (а) and without copper (б) produced by SLM at substrate preheating of 850 °С

почти в 2 раза (рис. 6). Средний размер зерна в случае орто-сплава без добавления меди составлял 50,7 мкм. Наиболее существенное измельчение зерна (до среднего размера 8,3 мкм) было достигнуто при наибольшем содержании меди 6 мас. %. Медь имеет более высокую теплопроводность по сравнению с титановым орто-сплавом, что может способствовать интенсификации теплоотвода в процессе кристаллизации расплава при лазерной обработке, приводя к образованию более мелкозернистой микроструктуры [13]. Помимо этого, наличие частиц меди может обуслав-

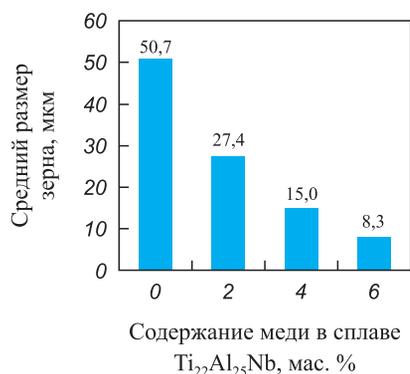


Рис. 6. Средний размер зерна орто-сплава, изготовленного методом СЛП, при различном содержании меди

Fig. 6. Average grain size of ortho-alloy produced by SLM with different copper content

ливать образование вторичных фаз, препятствующих росту зерен [10].

На рис. 7 приведены кривые растяжения образцов орто-сплава с различным содержанием меди. Изменение механических свойств сплава происходит неоднозначно, и увеличение доли меди в сплаве приводит сначала к возрастанию прочности в случае 2 мас. % Cu. Дальнейшее повышение содержания меди

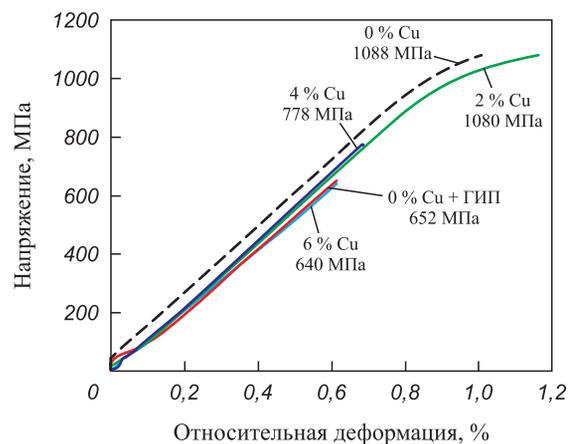


Рис. 7. Результаты испытаний на растяжение при комнатной температуре для образцов орто-сплава с различным содержанием меди

Fig. 7. Room temperature tensile test results for ortho-alloy samples with varying copper content

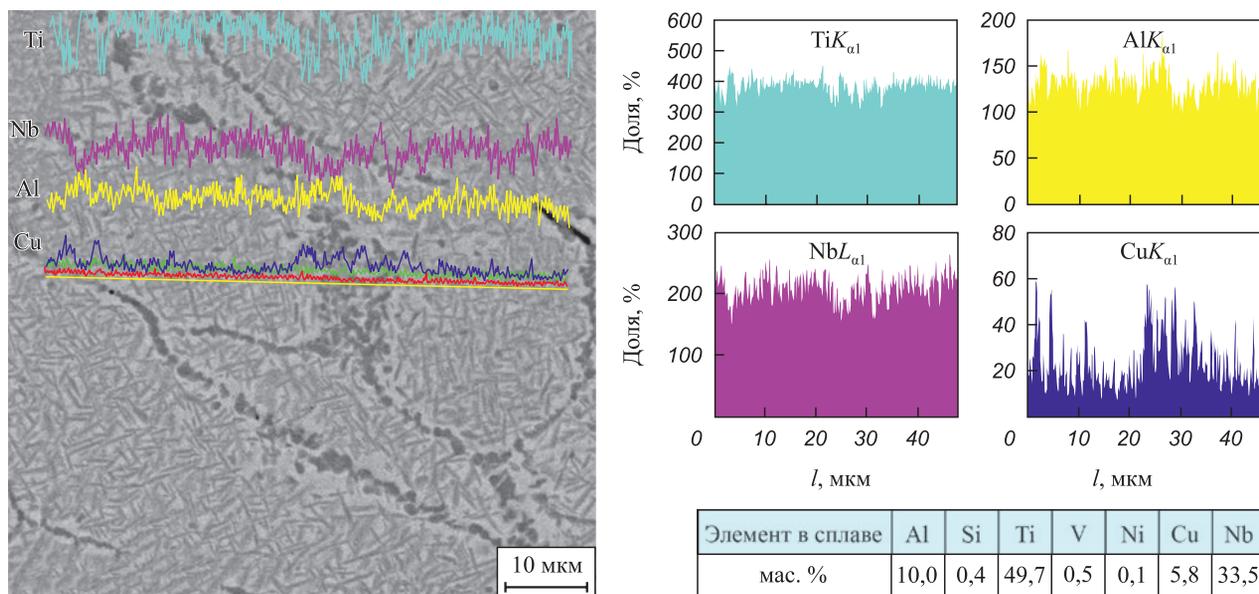


Рис. 8. Результаты энергодисперсионного анализа образца орто-сплава с 6 мас. % меди

Fig. 8. Energy dispersive analysis of ortho-alloy sample with 6 wt. % Cu

вызывает снижение прочности и охрупчивание сплава, несмотря на уменьшение размера зерна. Охрупчивание сплава может быть обусловлено образованием и ростом хрупких выделений интерметаллидной О-фазы по границам зерна [16; 24]. Примечательно, что предел прочности орто-сплава с 2 мас. % Cu в исходном состоянии после СЛП сопоставим по значению с прочностью орто-сплава без добавления меди, полученного методом СЛП с последующим горячим изостатическим прессованием и термической обработкой [17].

Твердость образцов орто-сплава с увеличением содержания меди изменяется неравномерно. Добавление в орто-сплав 2 мас. % Cu привело к повышению твердости на 5 % до 388 HV<sub>0,5</sub>, в сравнении с нелегированным медью образцом. Так, наибольшие значения микротвердости 405 HV<sub>0,5</sub> были получены при содержании меди 6 мас. %, что соответствует наименьшему размеру зерна и наибольшему количеству интерметаллидной фазы. Твердость орто-сплава без наличия меди составила 360 HV<sub>0,5</sub>. Таким образом, добавление 6 мас. % Cu привело к увеличению твердости на 12 %. Повышенное значение твердости обуславливается измельченными зернами, наблюдаемыми при добавлении меди, и повышенной плотностью границ зерен, на которых образуются выделения орторомбической интерметаллидной фазы. Кроме того, стоит отметить благоприятное соотношение количества α<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al и орто-фазы на твердость сплава с 4 мас. % Cu, составляющую 364 HV<sub>0,5</sub>.

Добавление меди в количестве от 4 мас. %, несмотря на измельчение зерна, привело к охрупчиванию сплава. Такой эффект наблюдается в условиях высокой концентрации границ зерен, на которых при-

сутствует оторочка из хрупкой интерметаллидной фазы. Так, EDX-анализ показал (рис. 8), что на границах зерен сосредоточено повышенное содержание титана, алюминия и меди по сравнению с основным объемом зерна. Для уменьшения количества охрупчивающих фаз по границам зерен может быть проведена дополнительная термическая обработка, что будет исследовано в дальнейших работах.

## Выводы

В данной работе приведены результаты исследования влияния меди на микроструктуру и механические свойства орторомбического титанового сплава, полученного при *in situ* легировании в процессе селективного лазерного плавления. По результатам проведенного исследования были сделаны следующие выводы:

1. С введением меди в количестве от 0 до 6 мас. % наблюдается значительное измельчение микроструктуры с образованием мелких равноосных зерен. Фазовый состав орто-сплава в исследуемом диапазоне содержания Cu характеризуется двухфазной B2/β + Ti<sub>2</sub>AlNb-микроструктурой с небольшим количеством α<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al-фазы.

2. Варьирование температуры подогрева подложки от 300 до 850 °C в процессе СЛП привело к изменению микроструктуры и фазового состава сплава, начиная от единичной B2/β-фазы при *t* = 300 °C и до образования О-фазы с выделением Ti<sub>3</sub>Al-фазы при температуре подогрева подложки 850 °C. Кроме того, высокотемпературный подогрев подложки является эффективным способом предотвращения трещинообразования в процессе СЛП.

3. Твердость орто-сплава с содержанием 6 мас. % Cu увеличилась на 12 % по сравнению со сплавом без меди, однако положительное влияние на прочность сплава оказало введение 4 мас. % Cu, что позволило достичь предела прочности при растяжении 1080 МПа, сопоставимого с пределом прочности орто-сплава без меди, изготовленного по технологии СЛП с последующим горячим изостатическим прессованием.

4. Одной из причин охрупчивания орторомбического интерметаллидного сплава являются подавление орто-фазы и ее выделение на границах зерен, приводя к их ослаблению. Данный эффект усиливается измельчением зерен, индуцированным наличием меди в сплаве.

## Список литературы / References

1. Illarionov A.G., Stepanov S.I., Naschetnikova I.A., Popov A.A., Soundappan P., Thulasi Raman K.H., Suwas S. A review – additive manufacturing of intermetallic alloys based on orthorhombic titanium aluminide  $Ti_2AlNb$ . *Materials*. 2023;16(3):991. <https://doi.org/10.3390/ma16030991>
2. Zhang H., Yang M., Xu Y., Sun C., Chen G., Han F. Constitutive behavior and hot workability of a hot isostatic pressed Ti–22Al–25Nb alloy during hot compression. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2019;28(11):6816–6826. <https://doi.org/10.1007/S11665-019-04453-W/FIGURES/12>
3. Новак А.В., Алексеев Е.Б., Иванов В.И., Дзунович Д.А. Изучение влияния параметров закалки на структуру и твердость интерметаллидного титанового орто-сплава ВТИ-4. *Труды ВИАМ*. 2018;2(62):5. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-2-5-5>  
 Novak A.V., Alekseev E.B., Ivanov V.I., Dzunovich D.A. The study of the quenching parameters influence on structure and hardness of orthorhombic titanium aluminide alloy VTI-4. *Trudy VIAM*. 2018;2(62):5. (In Russ.).
4. Yang J.L., Wang G.F., Zhang W.C., Chen W.Z., Jiao X.Y., Zhang K.F. Microstructure evolution and mechanical properties of P/M Ti–22Al–25Nb alloy during hot extrusion. *Materials Science and Engineering: A*. 2017;699:210–216. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.05.019>
5. Raji S.A., Popoola A.P.I., Pityana S.L., Popoola O.M. Characteristic effects of alloying elements on  $\beta$  solidifying titanium aluminides: A review. *Heliyon*. 2020;6(7):e04463. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04463>
6. Duan B., Yang Y., He S., Feng Q., Mao L., Zhang X., Jiao L., Lu X., Chen G., Li C. History and development of  $\gamma$ -TiAl alloys and the effect of alloying elements on their phase transformations. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;909:164811. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.164811>
7. Hussain M.Z., Jiangtao X., Jinglong L., Siddique F., Zhang L.J., Zhou X.R. Effect of Ta microalloying on joint performance by tailoring the microstructure during laser beam welding of Ti–22Al–27Nb. *Materials Science and Engineering: A*. 2022;845:143157. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143157>
8. Yang X., Zhang B., Bai Q., Xie G. Correlation of microstructure and mechanical properties of  $Ti_2AlNb$  manufactured by SLM and heat treatment. *Intermetallics*. 2021;139:107367. <https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2021.107367>
9. Akbarpour M.R., Mirabad H.M., Hemmati A., Kim H.S. Processing and microstructure of Ti–Cu binary alloys: A comprehensive review. *Progress in Materials Science*. 2022;127:100933. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.100933>
10. Cardoso F.F., Cremasco A., Contieri R.J., Lopes E.S.N., Afonso C.R.M., Caram R. Hexagonal martensite decomposition and phase precipitation in Ti–Cu alloys. *Materials & Design*. 2011;32(8–9):4608–4613. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.03.040>
11. Zhang D., Qiu D., Gibson M.A., Zheng Y., Fraser H.L., StJohn D.H., Easton M.A. Additive manufacturing of ultrafine-grained high-strength titanium alloys. *Nature*. 2019;576(7785):91–95. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1783-1>
12. Donthula H., Vishwanadh B., Alam T., Borkar T., Contieri R.J., Caram R., Banerjee R., Tewari R., Dey G.K., Banerjee S. Morphological evolution of transformation products and eutectoid transformation(s) in a hyper-eutectoid Ti–12 at.% Cu alloy. *Acta Materialia*. 2019;168:63–75. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.01.044>
13. Popovich A.A., Sufiiarov V.S., Polozov I.A., Grigoriev A.V. Selective laser melting of the intermetallic titanium alloy. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2019;60(2):186–193. <https://doi.org/10.3103/S1067821219020081>
14. Ледер М.О., Кондрашов Е.Н., Русаков К.А., Долматов Е.В., Маслов Н.В., Щетников Н.В. Ликвационные дефекты в орто-сплавах ВТИ-4 и ВИТ1. В сб.: *Современные достижения в области создания перспективных легких сплавов и покрытий для авиационной и космической техники*: Сборник докладов Всеросс. науч.-техн. конф. (Москва, 16 апр. 2021 г.). М.: Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, 2021. С. 159–170.
15. Cobbinah P.V., Matizanhuka W.R. Solid-state processing route, mechanical behaviour, and oxidation resistance of TiAl alloys. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2019;2019:ID4251953. <https://doi.org/10.1155/2019/4251953>
16. Zhang P., Zeng W., Zhang F., Ma H., Xu J., Liang X., Zhao Y. Fracture toughness of  $Ti_2AlNb$  alloy with different Al content: Intrinsic mechanism, extrinsic mechanism and prediction model. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;952:170068. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170068>
17. Wang J., Luo Q., Wang H., Wu Y., Cheng X., Tang H. Microstructure characteristics and failure mechanisms of Ti–48Al–2Nb–2Cr titanium aluminide intermetallic alloy fabricated by directed energy deposition technique. *Additive Manufacturing*. 2020;32:101007. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.101007>
18. Li Z., Chang B., Cui Y., Zhang H., Liang Z., Liu C., Wang L., Du D., Chang S. Effect of twin-wire feeding methods on the in-situ synthesis of electron beam fabricated Ti–Al–Nb intermetallics. *Materials & Design*. 2022;215:110509. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2022.110509>
19. Yang X., Zhang B., Bai Q., Xie G. Correlation of microstructure and mechanical properties of  $Ti_2AlNb$  manufactured by

- SLM and heat treatment. *Intermetallics*. 2021;139: 107367. <https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2021.107367>
20. Polozov I., Gracheva A., Popovich A. Processing, microstructure, and mechanical properties of laser additive manufactured Ti<sub>2</sub>AlNb-based alloy with carbon, boron, and yttrium microalloying. *Metals*. 2022;12(8):1304. <https://doi.org/10.3390/met12081304>
  21. Wang Q., Zhang K., Niu W. Microstructural characteristic and mechanical properties of titanium-copper alloys *in-situ* fabricated by selective laser melting. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;885:161032. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161032>
  22. Wang Guofeng, Yang Jianlei, Jiao Xueyan. Microstructure and mechanical properties of Ti–22Al–25Nb alloy fabricated by elemental powder metallurgy. *Materials Science and Engineering: A*. 2016;654:69–76. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.12.037>
  23. Sim Kyong Ho, Wang Guofeng, Kim Tae Jong, Ju Kyong Sik. Fabrication of a high strength and ductility Ti–22Al–25Nb alloy from high energy ball-milled powder by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;741:1112–1120. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.01.279>
  24. Kanyane L.R., Popoola A.P., Pityana S., Tlotleng M. Heat-treatment effect on anti-corrosion behaviour and tribological properties of LENS *in-situ* synthesized titanium aluminide. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*. 2022;5(2):153–161. <https://doi.org/10.1016/J.IJLMM.2021.11.006>
  25. Vilardell A.M., Yadroitsev I., Yadroitsava I., Albu M., Takata N., Kobashi M., Krakhmalev P., Kouprianoff D., Kothleitner G., Plessis A.du. Manufacturing and characterization of *in-situ* alloyed Ti6Al4V(ELI)–3at.%Cu by laser powder bed fusion. *Additive Manufacturing*. 2020;36: 101436. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101436>
  26. Polozov I., Sufiarov V., Kantyukov A., Razumov N., Goncharov I., Makhmutov T., Silin A., Kim A., Starikov K., Shamshurin A. Microstructure, densification, and mechanical properties of titanium intermetallic alloy manufactured by laser powder bed fusion additive manufacturing with high-temperature preheating using gas atomized and mechanically alloyed plasma spheroidized powder. *Additive Manufacturing*. 2020;34:101374. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2020.101374>
  27. Zhou Y.H., Li W.P., Zhang L., Zhou S.Y., Jia X., Wang D.W., Yan M. Selective laser melting of Ti–22Al–25Nb intermetallic: Significant effects of hatch distance on microstructural features and mechanical properties. *Journal of Materials Processing Technology*. 2020;276:116398. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.116398>

### Сведения об авторах



### Information about the Authors

**Игорь Анатольевич Полозов** – к.т.н., доцент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ)

 ORCID: 0000-0002-5380-3072

 E-mail: polozov\_ia@spbstu.ru

**Виктория Владиславовна Соколова** – инженер, аспирант СПбПУ

 ORCID: 0009-0008-8279-2617

 E-mail: sokolova.vero@ya.ru

**Анна Максимовна Грачева** – инженер, студент СПбПУ

 ORCID: 0009-0003-2567-3332

 E-mail: gracheva.am@mail.ru

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

 ORCID: 0000-0002-5974-6654

 E-mail: popovicha@mail.ru

**Igor A. Polozov** – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (SPbPU)

 ORCID: 0000-0002-5380-3072

 E-mail: polozov\_ia@spbstu.ru

**Viktoria V. Sokolova** – Engineer, Postgraduate Student, SPbPU

 ORCID: 0009-0008-8279-2617

 E-mail: sokolova.vero@ya.ru

**Anna M. Gracheva** – Engineer, Student, SPbPU

 ORCID: 0009-0003-2567-3332

 E-mail: gracheva.am@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

### Вклад авторов



### Contribution of the Authors

**И. А. Полозов** – определение цели работы, проведение экспериментов, написание статьи.

**В. В. Соколова** – написание статьи, участие в обсуждении результатов.

**А. М. Грачева** – подготовка исходных смесей, проведение металлографического и рентгенофазового анализов, участие в обсуждении результатов.

**А. А. Попович** – участие в обсуждении результатов, определение цели работы.

**I. A. Polozov** – determined the purpose of the work, conducted the experiments, and wrote the article.

**V. V. Sokolova** – wrote the article, participated in the discussion of the results.

**A. M. Gracheva** – prepared initial mixtures, conducted metallographic and X-ray phase analysis, took part in the discussion of the results.

**A. A. Popovich** – participated in the discussion of the results, determined the purpose of the work.

Статья поступила 23.06.2023 г.  
 Доработана 31.07.2023 г.  
 Принята к публикации 03.08.2023 г.

Received 23.06.2023  
 Revised 31.07.2023  
 Accepted 03.08.2023



УДК 621.762.2

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-40-51>Научная статья  
Research article

# Синтез высокоэнтропийных карбидов $(\text{TiTaNb})_x\text{Hf}_y\text{Zr}_z\text{C}$ с высокими термоокислительными свойствами путем механического легирования и искрового плазменного спекания

А. Э. Ким, Н. Е. Озерской , Н. Г. Разумов,  
Е. В. Волокитина, А. А. ПоповичСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого  
Россия, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29 [nikolaiozerskoi@yandex.ru](mailto:nikolaiozerskoi@yandex.ru)

**Аннотация.** Представлен синтез однофазных высокоэнтропийных карбидов  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$ ,  $(\text{TiTaNb})_{0,45}\text{Hf}_{0,275}\text{Zr}_{0,275}\text{C}$  и  $(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{C}$  механическим легированием и искровым плазменным спеканием. Высокоэнтропийные карбиды (ВЭК) перспективны в качестве материала для деталей реактивных двигателей. Получен режим механического легирования, при котором достигаются однородность порошка и низкий технический намол. Проведен анализ микроструктуры, фазового и химического составов полученных образцов. ВЭК с ГЦК-структурой и небольшим содержанием оксидов циркония и гафния образуется при температуре 1600 °С. Повышение температуры спекания до 2000 °С способствует растворению оксидов и формированию однофазного ВЭК. Микротвердость образцов колебалась от 1600 до 2000 НВ. Прочность образцов на сжатие составляла от 600 до 800 МПа. Согласно результатам газодинамических испытаний, сплав  $(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{C}$  показал отличную термоокислительную стойкость до температуры 2250 °С.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийные сплавы, высокоэнтропийные карбиды, механическое легирование, искровое плазменное спекание, термоокислительные свойства

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

**Для цитирования:** Ким А.Э., Озерской Н.Е., Разумов Н.Г., Волокитина Е.В., Попович А.А. Синтез высокоэнтропийных карбидов  $(\text{TiTaNb})_x\text{Hf}_y\text{Zr}_z\text{C}$  с высокими термоокислительными свойствами путем механического легирования и искрового плазменного спекания. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2024;18(1):40–51.  
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-40-51>

# Synthesis of $(\text{TiTaNb})_x\text{Hf}_y\text{Zr}_z\text{C}$ high-entropy carbides resistant to high thermal oxidation by mechanical alloying and spark plasma sintering

A. E. Kim, N. E. Ozerskoi<sup>✉</sup>, N. G. Razumov,

E. V. Volokitina, A. A. Popovich

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

✉ nikolaiozerskoi@yandex.ru

**Abstract.** This study presents the synthesis of  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$ ,  $(\text{TiTaNb})_{0.45}\text{Hf}_{0.275}\text{Zr}_{0.275}\text{C}$  and  $(\text{TiTaNb})_{0.3}\text{Hf}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{C}$  single-phase, high-entropy carbides through mechanical alloying and plasma sintering. High-entropy carbides hold promise for applications in jet engine components. We identified optimal mechanical alloying conditions to achieve powder homogeneity and minimize iron fouling. The microstructure, phase, and chemical compositions of the samples were investigated. At 1600 °C, a sample with a face-centered cubic (FCC) lattice and low content of zirconium and hafnium oxides was formed. Elevating the sintering temperature to 2000 °C facilitated oxide dissolution and the formation of single-phase, high-entropy carbides. The microhardness of the samples ranged from 1600 to 2000 HV, while the compressive strength varied between 600 and 800 MPa. Plasma heating tests demonstrated excellent resistance to thermal oxidation for  $(\text{TiTaNb})_{0.3}\text{Hf}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{C}$ , withstanding temperatures up to 2250 °C.

**Keywords:** high-entropy alloys, high-entropy carbides, mechanical alloying, sparking plasma sintering, resistance to thermal oxidation

**Acknowledgements:** The study received financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under Grant Agreement No. 075-03-2023-004.

**For citation:** Kim A.E., Ozerskoi N.E., Razumov N.G., Volokitina E.V., Popovich A.A. Synthesis of  $(\text{TiTaNb})_x\text{Hf}_y\text{Zr}_z\text{C}$  high-entropy carbides resistant to high thermal oxidation by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(1):40–51. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-40-51>

## Введение

Керамика на основе карбидов высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) – новый класс материалов, представляющий интерес мирового научного сообщества. Многокомпонентная керамика демонстрирует более высокую твердость, износостойкость и стойкость к окислению, чем карбиды чистых металлов [1–9].

Высокоэнтропийные карбиды (ВЭК) в большинстве проведенных исследований, представлены металлами 4-й (Ti, Zr, Hf) и 5-й (V, Nb, Ta) групп Периодической таблицы Менделеева, образующими монокарбиды с кубической структурой типа NaCl, в которой металлы имеют общую катионную подрешетку с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой, а углерод находится в анионной подрешетке [10].

На сегодняшний день синтезировано и исследовано большое количество систем карбидов на базе ВЭС. Синтез осуществляется, преимущественно, с применением технологий порошковой металлургии. Существенное отличие наблюдается лишь в методах получения карбидов высокоэнтропийных сплавов и исходных материалов для синтеза. Подавляющее количество работ начинается с мокрого размола и перемешивания прекурсоров в мельницах [4–11].

При использовании в качестве исходного сырья оксидов металлов проводится карботермичес-

кая реакция с последующим компактированием искровым плазменным спеканием или горячим изостатическим прессованием при температурах 1600–2200 °C. Данным способом получены карбиды  $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{W})\text{C}$  [4] и  $(\text{Ti}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{W})\text{C}$  [5], а также синтезирован высокоэнтропийный карбид  $(\text{CrNbMoW})\text{C}$  [12]. Фазовый состав таких порошков имеет примеси оксидов, аморфного углерода и графита, что может свидетельствовать о незавершенности карботермического процесса либо недостатке/избытке углерода.

Из монокарбидов металлов получены следующие материалы:  $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Hf}, \text{Ta})\text{C}$  [13],  $(\text{HfTaZrNb})\text{C}$  [14],  $(\text{Ta}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{C}$  [10], однако синтезированные керамики характеризуются неоднородностью фазового и химического составов, а также имеют включения, близкие по химическому составу к исходным карбидам.

Опубликованы работы, в которых в качестве исходных компонентов используются элементные порошки металлов и углерод, а способ получения аналогичен работам, указанным выше. Из элементных порошков металлов и углерода синтезированы следующие материалы:  $(\text{TiZrHfNbV})\text{C}_5$  [15],  $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$  и  $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Nb})\text{C}$  [16],  $(\text{TiVZrHfNb})\text{C}_5$ ,  $(\text{TiVZrHfTa})\text{C}_5$ ,  $(\text{TiZrNbHfTa})\text{C}_5$ ,  $(\text{TiZrNbVTa})\text{C}_5$ ,  $(\text{TiHfNbVTa})\text{C}_5$ ,  $(\text{ZrHfNbVTa})\text{C}_5$  [17],

$(\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{W}_{0,2})\text{C}$  [11],  $(\text{VNbMoTaW})\text{C}$  [18]. Данный способ также имеет ряд недостатков, связанных со стадийностью образования карбидов разных металлов, за счет чего образуются зоны с различным содержанием исходных элементов.

В наших предыдущих работах [19; 20] показано, что в процессе искрового плазменного спекания порошка ВЭС  $\text{CrNbMoWV}$ , полученного механическим легированием (МЛ), на поверхности образуется однофазное покрытие толщиной около 100 мкм, которое положительно влияет на коррозионные характеристики и износостойкость образцов, превосходя по данным свойствам классические материалы. Например, разница степени износа карбидного слоя высокоэнтропийного сплава ( $0,001 \text{ см}^3$ ) и карбида  $\text{WC-8Ni}$  ( $0,003 \text{ см}^3$ ) составляет 300 % [19]. Дальнейшие исследования в данной области показали, что однофазная, химически однородная высокоэнтропийная керамика может быть синтезирована из смеси МЛ-порошков высокоэнтропийного сплава и углерода. Данным способом впервые был синтезирован высокоэнтропийный карбид  $(\text{CrNbMoWV})\text{C}$  [12].

Цель данной работы – исследование возможности получения однофазных высокоэнтропийных керамических материалов с высокой химической однородностью с использованием механически легированных порошков ВЭС системы  $\text{TiZrHfNbTa}$  и изучение их свойств.

## Использованные материалы и методики

Исходными компонентами для синтеза ВЭС системы  $\text{TiZrHfNbTa}$  служили элементные порошки металлов Ti, Nb, Hf, Zr и Ta (чистота 99,5 %). В ходе экспериментальных исследований синтезированы три ВЭС:  $\text{TiZrHfTaNb}$ ,  $(\text{TiTaNb})_{0,45}\text{Hf}_{0,275}\text{Zr}_{0,275}$  и  $(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}$ , состав которых представлен в таблице. Для синтеза ВЭС в качестве источника углерода использовали порошок графита марки МПГ-7, который вводили вместе с элементными порошками.

Механическое легирование проводили в планетарной мельнице «Pulverisette 4» (Fritsch, Германия) в атмосфере аргона: продолжительность МЛ состав-

ляла 5–10 ч, скорость вращения планетарного диска/стаканов была 200–400 об/мин, материал стаканов – высокопрочная углеродистая сталь, их объем – 500 мл, материал размольных шаров (диаметр 12 мм) – высокопрочная углеродистая сталь, масса навески – 50 г, соотношение массы загружаемого материала к массе шаров – 1:20.

Гранулометрический состав порошков анализировали на установке лазерной дифракции «Analysette 22 NanoTec plus» (Fritsch, Германия). Для расчета распределения размеров частиц была использована модель Фраунгофера.

Спекание проводили на установке искрового плазменного спекания HPD 25 (FCT Systeme GmbH, Германия) в графитовой пресс-форме диаметром 20 мм при температурах 1600, 1800 и 2000 °С, давлении 50 МПа, времени выдержки при максимальной температуре 5 мин.

Послойное исследование фазового состава образцов после газодинамических испытаний выполняли на рентгеновском дифрактометре «SmartLab» (Rigaku Corp., Япония) с излучением  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) с помощью конфокальной микрофокусной оптики СВО-μ в режиме 2D-дифракции методом скользящего пучка ( $\omega = 10^\circ$ ). Диапазон углов составил 20–80° со скоростью съемки 0,2°/мин. Морфологию частиц и микроструктуру полученных порошков исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа «Mira 3» (Tescan, Чехия). Химический состав частиц порошка определяли на шлифах методом рентгеновского микроанализа с помощью приставки «INCA Wave 500» (Oxford Instruments Analytical, Великобритания) к сканирующему электронному микроскопу.

Микротвердость измеряли микротвердомером фирмы «Buehler» (США) при нагрузке 300 и 500 г на шлифованных и полированных образцах по сечению, параллельному высоте цилиндрического образца. Измерения выполняли по прямой линии с шагом 330 мкм от верхнего края образца к нижнему. Прочностные характеристики на сжатие исследовали на универсальной разрывной машине Zwick/Roell Z050 (Германия).

Газодинамические испытания проводили на электродуговом плазмотроне УПИМ-200 (ОАО «Компо-

### Исходные композиции сплавов после МЛ

#### Initial alloy compositions after MA

Сплав	Масса навески, г					
	Ti	Zr	Nb	Hf	Ta	Всего
TiZrHfTaNb	4,450	7,710	7,855	15,090	15,295	50
$(\text{TiTaNb})_{0,45}\text{Hf}_{0,275}\text{Zr}_{0,275}$	2,932	10,246	5,691	20,046	11,085	50
$(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}$	1,891	12,613	3,670	24,678	7,148	50

зит», г. Королев). Плазмообразующим газом служил воздух. Тепловой поток определялся нестационарным методом на холодную медную преграду (калориметр). Плотность теплового потока сначала составляла  $3,1 \text{ МВт/м}^2$ , а затем осуществлялся ступенчатый подъем мощности с увеличением плотности теплового потока на  $0,4 \text{ МВт/м}^2$  на каждой ступени. При испытании фиксировали наружную температуру поверхности образца с помощью пирометра и распределение температуры по поверхности посредством термовизора.

### Экспериментальные результаты

На начальных этапах МЛ процесс растворения легирующих элементов во всех исследованных системах носит общий характер. С началом процесса МЛ, за счет интенсивной пластической деформации, частицы исходного порошка сплющиваются и свариваются между собой, образуя композит. Композитные частицы после 5-часового МЛ имеют характерную слоистую структуру, состоящую из различных комбинаций исходных компонентов. При дальнейшем увеличении продолжительности МЛ до 7,5 ч основными процессами являются гомогенизация композиции по химическому составу и взаимодействие между исходными компонентами, направленное на уменьшение свободной энергии системы (рис. 1).

При повышении времени МЛ до 10 ч возрастает содержание технологического намола в виде железа. Среднее содержание железа в порошке после 7,5 ч МЛ составляет 0,12 %, после 10 ч – 0,59 %. Гранулометрический состав образцов по результатам измерений составил, мкм (средние значения): при  $\tau_{\text{МЛ}} = 5 \text{ ч}$  –  $d_{10} = 19,3$ ,  $d_{50} = 47,5$ ,  $d_{90} = 87,9$ ;  $\tau_{\text{МЛ}} = 7,5 \text{ ч}$  –  $d_{10} = 8,2$ ,  $d_{50} = 18,6$ ,  $d_{90} = 33,8$ ;  $\tau_{\text{МЛ}} = 10 \text{ ч}$  –  $d_{10} = 17,1$ ,  $d_{50} = 33,6$ ,  $d_{90} = 59,3$ .

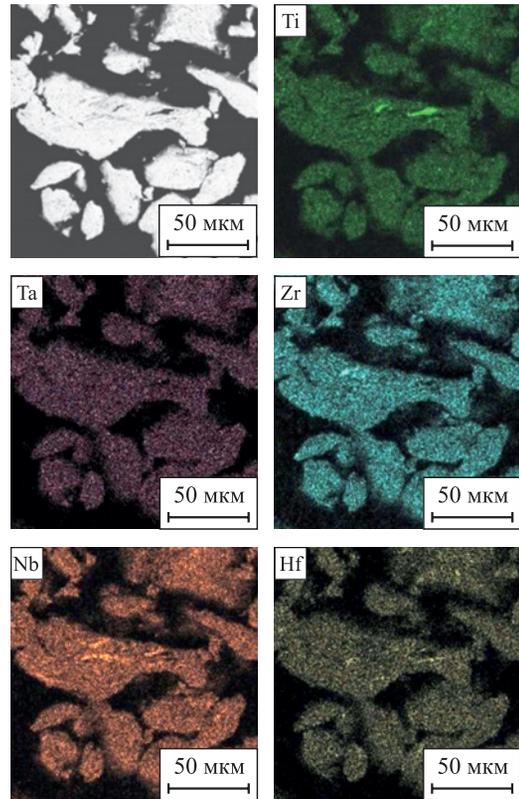


Рис. 1. Распределение элементов в порошке сплава TiZrHfTaNb после  $\tau_{\text{МЛ}} = 7,5 \text{ ч}$

Fig. 1. Elemental distribution in TiZrHfTaNb alloy powder after  $\tau_{\text{МА}} = 7.5 \text{ h}$

На рис. 2 представлены дифрактограммы исходной смеси порошков и после механического легирования в течение 5, 7,5 и 10 ч. Уширение пиков в процессе МЛ вызвано снижением размеров областей когерентного рассеяния и увеличением микронапряжений в материале. После 5-часового МЛ наблюдается полное растворение Ti в ОЦК-решетке Nb и Ta,

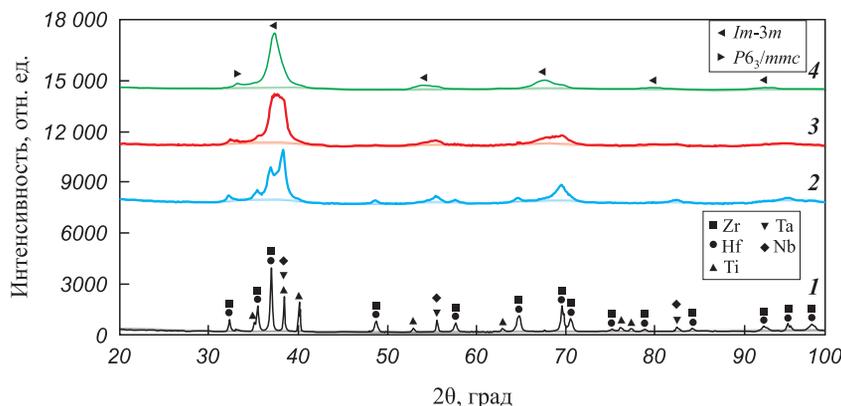


Рис. 2. Фазовый состав ВЭС-порошка TiZrHfTaNb на разных стадиях МЛ  
 $\tau_{\text{МЛ}}$ , ч: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 7,5; 4 – 10

Fig. 2. Phase composition in TiZrHfTaNb powder during various MA stages  
 $\tau_{\text{МА}}$ , h: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 7.5; 4 – 10

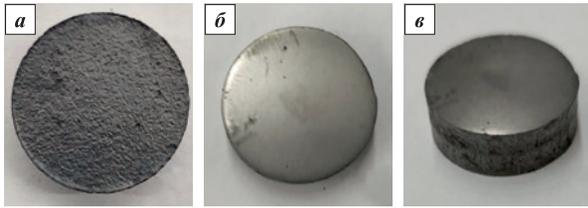


Рис. 3. Фотографии образцов  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$  диаметром 20 мм, спеченных при температуре 2000 °С  
а – после пескоструйной обработки; б–в – после шлифовки

Fig. 3. Photos of  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$  samples sintered at 2000 °С (20 mm in diameter)  
а – after sandblasting; б–в – after grinding

что объясняется близкими атомными радиусами этих элементов ( $\text{Ti} - 1,45 \text{ \AA}$ ,  $\text{Nb} - 1,43 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ta} - 1,43 \text{ \AA}$ ). При  $\tau_{\text{МЛ}} = 10$  ч еще наблюдаются небольшие пики Zr и Hf, что вызвано их большим размером атомов. Массовая доля гексагональной фазы ( $P6_3/mmc$ ) составила 17 %, а параметр кристаллической решетки кубической структуры ( $Im-3m$ ) равен  $3,387 \text{ \AA}$ . Отклонение от параметра решетки кубической структуры, рассчитанное по закону Вегарда ( $a = 3,416 \text{ \AA}$ ) для эквиатомного ВЭС  $\text{TiZrHfTaNb}$ , связано с неполным растворением элементов Hf и Zr.

По результатам анализа микроструктуры, фазового состава, распределения элементов и гранулометрического состава образцов, полученных с помощью МЛ в планетарной мельнице, для синтеза высокоэнтропийных карбидов был выбран режим  $\tau_{\text{МЛ}} = 7,5$  ч со скоростью вращения главного диска 200 об/мин и скоростью вращения стаканов 400 об/мин.

Синтез высокоэнтропийных карбидов проводился с использованием МЛ-порошков на установке для искрового плазменного спекания FCT HPD 25. На рис. 3 представлены фотографии ВЭК-образцов  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$  диаметром 20 мм, спеченных при температуре 2000 °С, после пескоструйной обработки и шлифовки. Во время спекания фиксировались следующие параметры процесса: время, температура, перемещение бойков, скорость усадки, ток, напряжение, мощность, усилие прессования. На основе полученных данных выявлены физико-химические особенности процесса синтеза каждого материала.

Экспериментальные данные, полученные при синтезе высокоэнтропийного карбида  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$  (рис. 4), свидетельствуют о протекании 4-х основных стадий синтеза: 1 – дегазация и вакуумирование; 2 – предварительный нагрев; 3 – химическое взаимодействие металл–углерод и образование карбида; 4 – уплотнение под воздействием давления 50 МПа с гомогенизацией при выдержке 5 мин. Полученные данные согласуются с режимами (в части температур), используемыми при твердофазном синтезе карбидов металлов:  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{NbC}$ ,  $\text{TaC}$  [13],

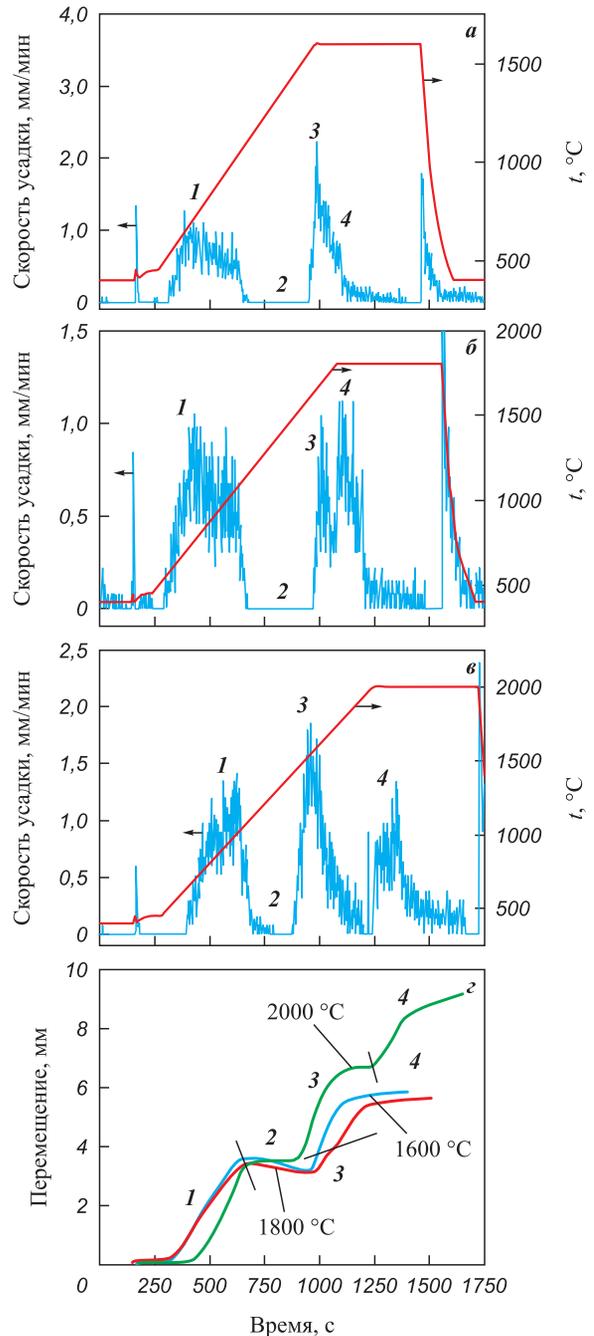


Рис. 4. Экспериментальные кривые, полученные при синтезе ВЭК  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$   
а–в – зависимости скорости усадки от температуры и времени спекания; г – перемещение пуансона как функция времени  
 $t$ , °С – 1600 (а), 1800 (б), 2000 (в)

1–4 – стадии синтеза ВЭК: дегазация и вакуумирование (1), предварительный нагрев (2), химическое взаимодействие металл–углерод и образование карбида (3), уплотнение под воздействием давления (4)

Fig. 4. Experimental curves for the synthesis of  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$

а–в – shrinkage rate vs. temperature and sintering time;  
г – compression stroke vs. time  
 $t$ , °С – 1600 (а), 1800 (б), 2000 (в)

1–4 – synthesis stages: degassing and vacuumization (1), preheating (2), metal-carbon reaction and carbide formation (3), compaction under pressure (4)

а также данными, полученными при искровом плазменном спекании сплава  $(\text{TiZrNbTaW})\text{C}$  с использованием различных прекурсоров [11].

Микроструктура и фазовый состав образцов ВЭК  $\text{TiZrHfTaNbC}$ , спеченных при температурах 1600 и 1800 °С, характеризуются несколькими составляющими: высокоэнтропийный карбид  $\text{MeC}$  ( $\text{Me} = \text{Ti, Zr, Hf, Ta, Nb}$ ) с ГЦК-структурой, смешанный оксид циркония–гафния и переходная зона от ВЭК к оксидным включениям. Повышение температуры спекания высокоэнтропийного карбида  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$  до 2000 °С привело к увеличению кристалличности синтезируемого материала (рис. 5).

Микроструктура и распределение элементов образца, спеченного при  $t = 2000$  °С (рис. 6), свидетельствуют об образовании однородного и однофазного ВЭК. Оксид циркония–гафния и высокоэнтропийный карбид имеют четкую границу, без переходного участка, обедненного цирконием и гафнием. Отсутствие переходной зоны и малое количество оксидных включений, по сравнению с образцами, спеченными при более низких температурах, могут свидетельствовать о завершении окислительно-восстановительных реакций и процесса образования ВЭК.

Из сопоставления результатов анализа фазового состава, микроструктуры и химической однородности образцов ВЭК  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$  с термомеханическими данными (см. рис. 4), полученными в процессе синтеза ВЭК, следует, что стадия химического взаимодействия и окислительно-восстановительных реакций (рис. 4, стадия 3) завершается или близка к завершению при достижении температуры 2000 °С. На стадии 4 происходят уплотнение и гомогенизация материала по фазовому и химическому составам. Считается, что образование карбидов металлов протекает главным образом за счет диффузионных процессов в подрешетках металлов и углерода, при этом диффузия металлов и углерода происходит

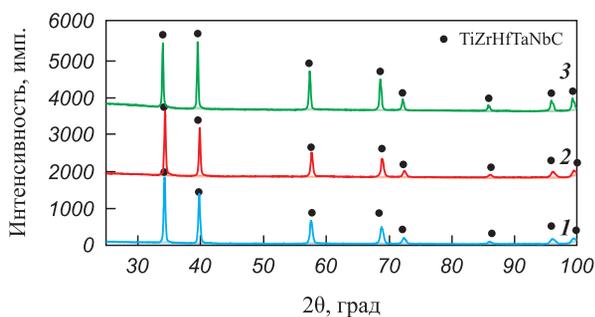


Рис. 5. Фазовые диаграммы высокоэнтропийных карбидов  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$ , спеченных при температурах 1600 °С (1), 1800 °С (2), 2000 °С (3)

Fig. 5. Phase diagrams of  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$  high-entropy carbides sintered at 1600 °C (1), 1800 °C (2), 2000 °C (3)

независимо друг от друга [21; 22]. Скорость диффузии металлов на несколько порядков ниже, чем углерода [23]; соответственно, диффузия металлов является значимым фактором, влияющим на образование высокоэнтропийных карбидов и сдерживающим формирование вторичных фаз. Сравнение результатов данной работы и результатов синтеза сплава  $(\text{TiZrNbTaW})\text{C}$  с использованием смеси чистых компонентов и смеси чистых карбидов [11] подтвердило, что в случае, когда в качестве исходного материала применяется ВЭС, кинетика образования ВЭК имеет закономерный линейный характер, а продуктом синтеза является однофазный ВЭК  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$  с высокой степенью химической однородности.

Результаты измерения микротвердости (рис. 7) образцов ВЭК  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$ , спеченных при различ-

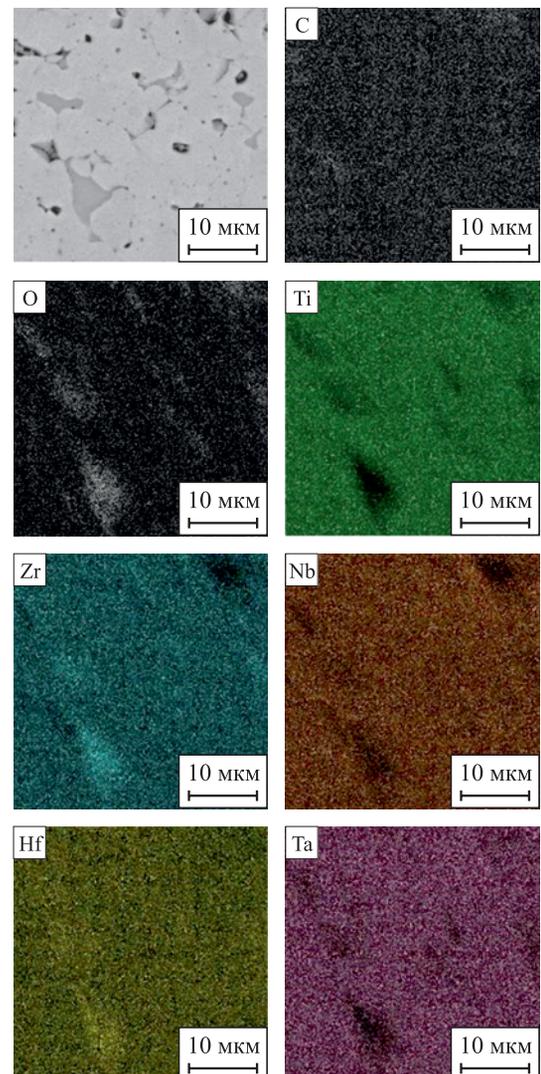


Рис. 6. Микроструктура и распределение элементов образца ВЭК  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$ , спеченного при температуре 2000 °С

Fig. 6. Microstructure and elemental distribution of  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$  sintered at 2000 °C

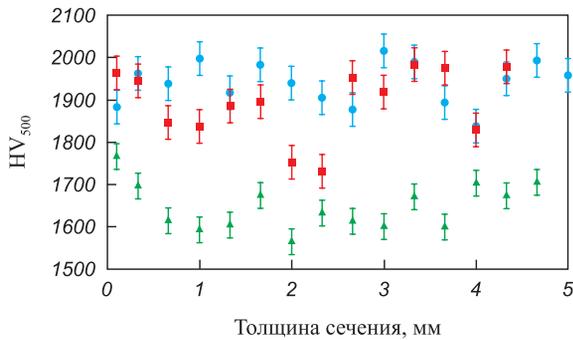


Рис. 7. Микротвердость по сечению спеченных образцов  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$   
 $t$ , °C: 1600 (●), 1800 (■), 2000 (▲)

Fig. 7. Cross-sectional microhardness of the sintered  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$  samples  
 $t$ , °C: 1600 (●), 1800 (■), 2000 (▲)

ных температурах, подтвердили данные, полученные при исследованиях фазового состава и микроструктуры. Образцы, спеченные при  $t = 1600$  и  $1800$  °C, обладают высокой твердостью, вызванной напряжениями второго рода из-за наличия неравновесных оксидных, карбидных и переходных фаз. Увеличение температуры спекания до  $2000$  °C привело к образованию однофазного высокоэнтропийного карбида. Средняя твердость образцов составляет 1940, 1917 и 1653 HV соответственно.

Синтез карбидов на базе ВЭС  $(\text{TiTaNb})_{0,45}\text{Hf}_{0,275}\text{Zr}_{0,275}$  и  $(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}$  осуществлялся с использованием аналогичных (по сравнению с  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$ ) режимов спекания при  $t = 2000$  °C. В результате выполненного комплекса экспериментальных исследований синтези-

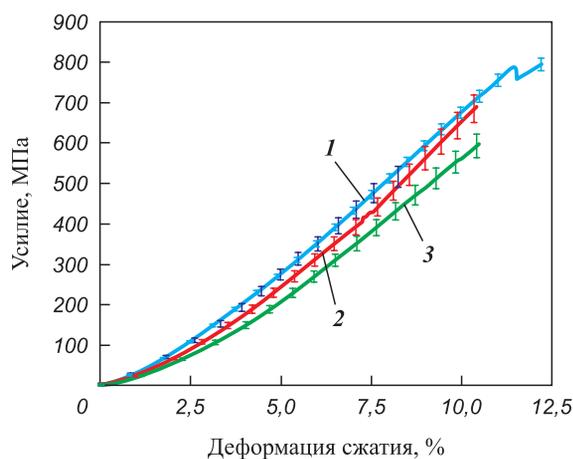


Рис. 8. Прочность образцов на сжатие при комнатной температуре  
1 –  $(\text{TiTaNbHfZr})\text{C}$ , 2 –  $(\text{TiTaNb})_{0,45}\text{Hf}_{0,275}\text{Zr}_{0,275}\text{C}$ ,  
3 –  $(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{C}$

Fig. 8. Compressive strength of samples at room temperature  
1 –  $(\text{TiTaNbHfZr})\text{C}$ , 2 –  $(\text{TiTaNb})_{0,45}\text{Hf}_{0,275}\text{Zr}_{0,275}\text{C}$ ,  
3 –  $(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{C}$

рованы однофазные карбиды  $(\text{TiTaNb})_{0,45}\text{Hf}_{0,275}\text{Zr}_{0,275}\text{C}$  и  $(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{C}$ .

Изучение механических свойств синтезированных керамик на сжатие (рис. 8) показало, что наибольшим пределом прочности обладает керамика на базе ВЭС эквиатомного состава  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$  – 795 МПа. С повышением содержания Hf и Zr в составе ВЭК предел прочности образцов снижается и составляет 690 и 600 МПа для сплавов  $(\text{TiTaNb})_{0,45}\text{Hf}_{0,275}\text{Zr}_{0,275}\text{C}$  и  $(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{C}$  соответственно.

Газодинамические испытания эквиатомного ВЭК  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$  показали неудовлетворительные результаты (рис. 9). При нагреве до  $t = 1940$  °C произошли расплавление и интенсивный унос продуктов реакции и основного материала.

На поверхности образца  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$  после газодинамических испытаний наблюдаются области с различным содержанием исходных элементов и кислорода (рис. 10). По распределению элементов можно выделить три основные зоны: обогащенные титаном, цирконием и ниобием; обогащенные гафнием; обогащенные танталом. Гетерофазная структура продуктов окисления связана с различной свободной энергией образования оксидов металлов при различных температурах, когда в процессе активного плавления, окисления и уноса продуктов реакции сначала окисляются металлы с наименьшей свободной энергией образования оксидов. Также образованные оксиды имеют различные температуры плавления и испарения, что влияет на конечный фазовый состав продуктов реакции.

Результаты исследования фазового состава поверхности образца  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$  после газодина-

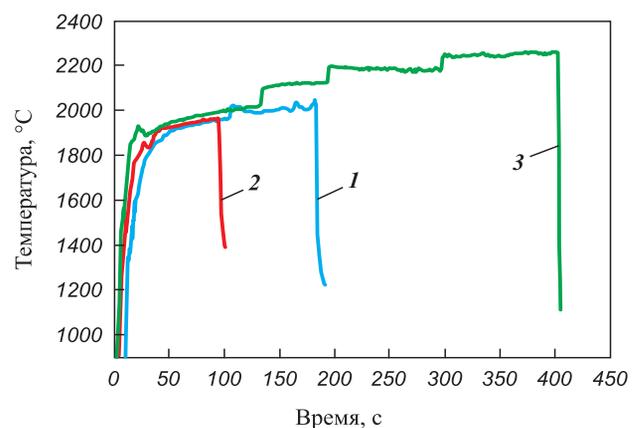


Рис. 9. Зависимость температуры поверхности образцов ВЭК от длительности газодинамического испытания  
1 –  $(\text{TiTaNbHfZr})\text{C}$ , 2 –  $(\text{TiTaNb})_{0,45}\text{Hf}_{0,275}\text{Zr}_{0,275}\text{C}$ ,  
3 –  $(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{C}$

Fig. 9. Surface temperature vs. duration of plasma heating test

1 –  $(\text{TiTaNbHfZr})\text{C}$ , 2 –  $(\text{TiTaNb})_{0,45}\text{Hf}_{0,275}\text{Zr}_{0,275}\text{C}$ ,  
3 –  $(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{C}$

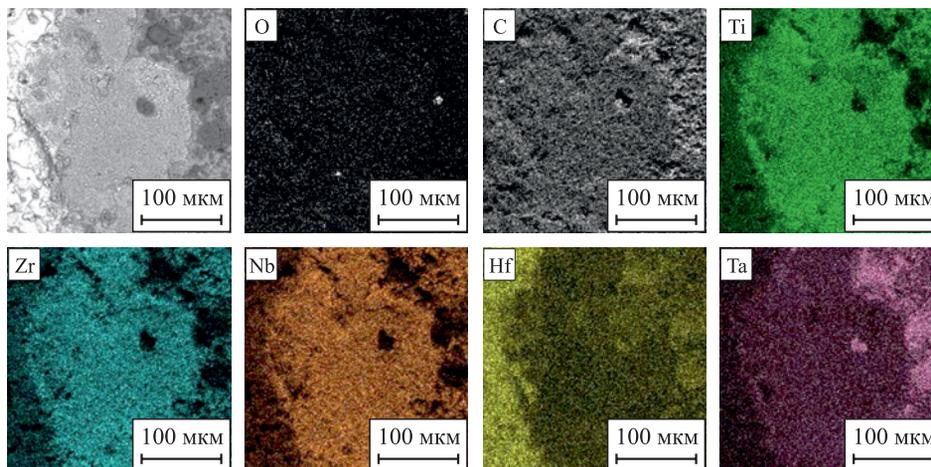


Рис. 10. Морфология поверхности и распределение элементов образца  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$  после газодинамических испытаний  
 Fig. 10. Surface morphology and elemental distribution of  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$  sample after plasma heating tests

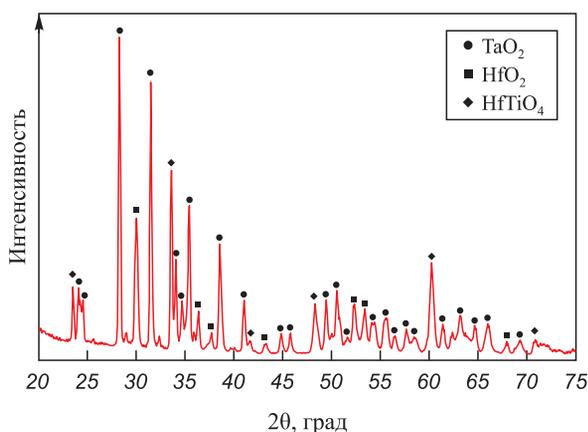


Рис. 11. Дифрактограмма продуктов окисления на поверхности образца  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$  после газодинамических испытаний

Fig. 11. XRD pattern of the oxidation products on the surface of  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$  sample after plasma heating tests

мических испытаний (рис. 11) подтвердили образование трех основных фаз, обнаруженных при анализе распределения элементов. Обогащенная гафнием фаза соответствует смешанному диоксиду металлов с моноклинной решеткой (прототип  $\text{HfO}_2$ ). Вторая фаза, обогащенная титаном, цирконием и ниобием, представлена смешанным оксидом  $(\text{TiNbZr})\text{O}_2$  с орторомбической решеткой, образовавшимся из-за высоких скоростей переохлаждения, без выделения смешанного оксида на основе высшего оксида ниобия  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , появление которого наблюдалось при газодинамических испытаниях эквивалентного высокоэнтропийного карбида аналогичного состава. Третья фаза соответствует нестабильному оксиду  $\text{TaO}_2$  с кубической решеткой.

Образцы карбидов  $(\text{TiTaNb})_{0,45}\text{Hf}_{0,275}\text{Zr}_{0,275}\text{C}$  и  $(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{C}$  были испытаны при плотнос-

ти теплового потока на первой ступени  $3,1 \text{ МВт/м}^2$  и с увеличением ее на  $0,4 \text{ МВт/м}^2$  на последующих ступенях. Внешний вид образцов до/после испытаний показан на рис. 12, а и 13, а.

В процессе газодинамического испытания образца  $(\text{TiTaNb})_{0,45}\text{Hf}_{0,275}\text{Zr}_{0,275}\text{C}$  при переходе на ступень  $3,9 \text{ МВт/м}^2$  ( $\tau = 170 \text{ с}$ ) произошло «лавинообраз-

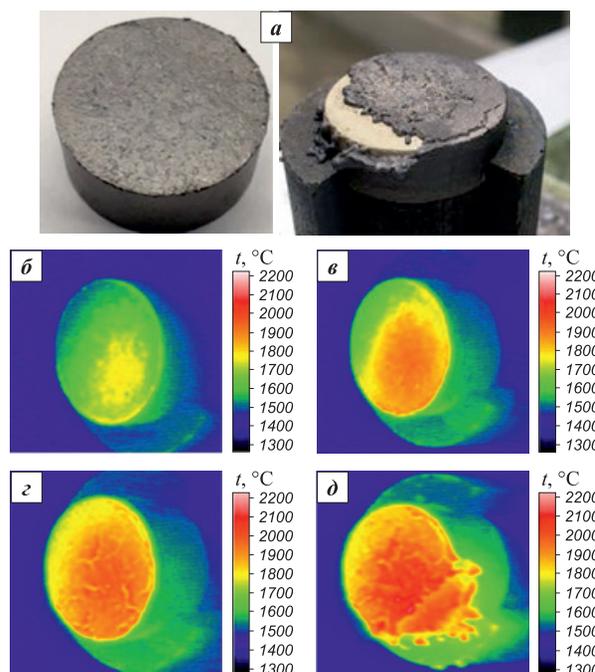


Рис. 12. Внешний вид образца  $(\text{TiTaNb})_{0,45}\text{Hf}_{0,275}\text{Zr}_{0,275}\text{C}$  до/после газодинамических испытаний (а) и термограммы испытания образца (б–д)

$\tau$ , с: б – 30, в – 90, з – 150, д – 170

Fig. 12.  $(\text{TiTaNb})_{0,45}\text{Hf}_{0,275}\text{Zr}_{0,275}\text{C}$  sample before/after plasma heating tests (а) and thermal images (б–д)

$\tau$ , s: б – 30, в – 90, з – 150, д – 170

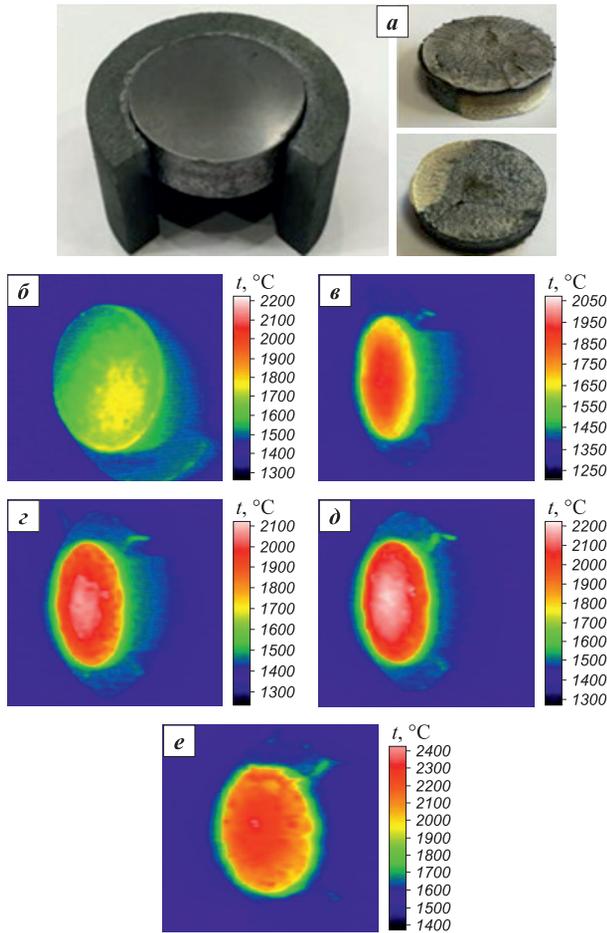


Рис. 13. Внешний вид образца  $(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{C}$  до/после газодинамических испытаний (а) и термограммы испытания образца (б–е)  
τ, с: б – 8 (трещина), в – 100, з – 150, д – 250, е – 350

Fig. 13.  $(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{C}$  sample before/after plasma heating tests (a) and thermal images (б–е)  
τ, s: б – 8 (crack), в – 100, з – 150, д – 250, е – 350

ное» вскипание и разрушение образца (рис. 12). Испытание, суммарное время которого составило 175 с, было остановлено. До разрушения наблюдалась максимальная температура 2000 °С.

Длительность испытания образца  $(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{C}$  составила 400 с. Во время испытания образец показал высокую термоокислительную стойкость, температура поверхности выросла до 2250 °С, по достижении которой начала появляться жидкая фаза (рис. 13).

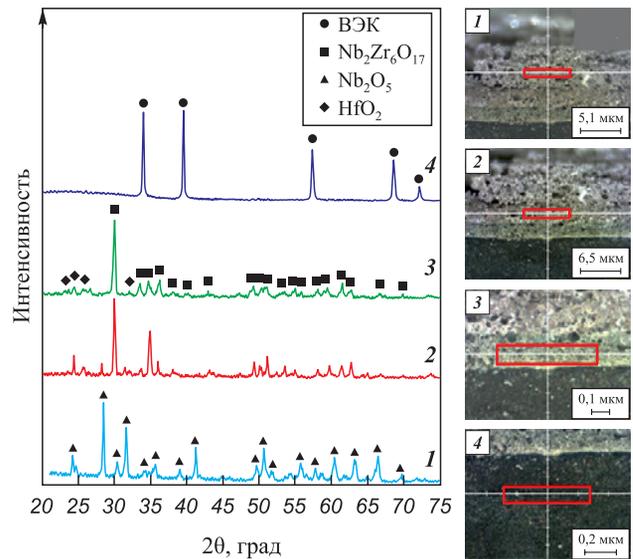


Рис. 14. Послойное исследование фазового состава в поперечном сечении образца  $(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{C}$   
1–4 – зоны: продуктов реакции (1, 2), переходной (3) и основного материала (4)

Fig. 14. Layer-by-layer phase composition analysis of  $(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{C}$  sample cross-section  
Areas 1–4: reaction products (1, 2), transition (3), and base material (4)

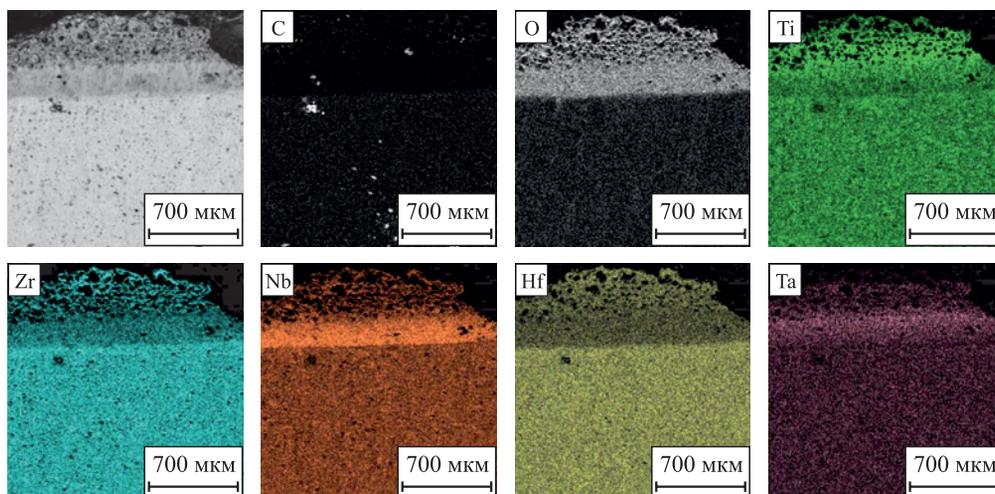
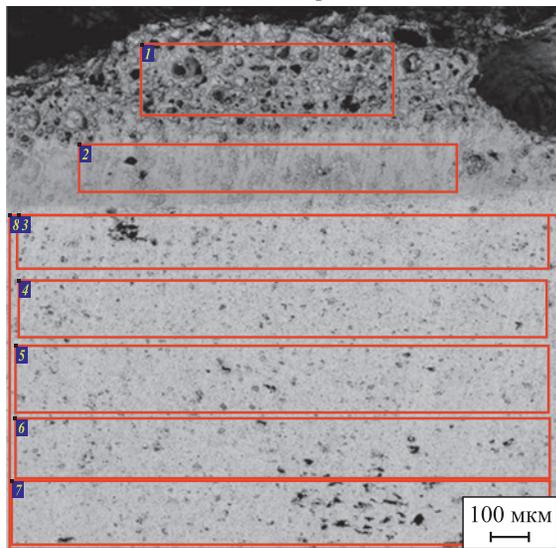


Рис. 15. Распределение элементов в поперечном сечении образца  $(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{C}$

Fig. 15. Elemental distribution along the cross-section of  $(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{C}$  sample

Области сканирования



Область сканирования	Содержание элементов, ат. %							
	C	O	Ti	Fe	Zr	Nb	Hf	Ta
1	22,54	56,38	3,64	0,13	5,11	1,96	7,54	2,71
2	18,79	58,23	2,41	0	4,36	6,83	4,70	4,69
3	62,69	9,56	2,71	0,23	8,38	3,11	10,61	2,70
4	58,45	9,08	3,10	0,17	10,07	3,65	12,41	3,09
5	59,83	8,44	3,14	0,53	9,66	3,50	11,88	3,03
6	62,81	8,38	2,74	0,59	8,77	3,17	10,80	2,74
7	68,22	7,37	2,34	0,41	7,26	2,66	9,38	2,36
8	62,93	8,39	2,71	0,41	8,77	3,17	10,85	2,76

Рис. 16. Содержание элементов в продуктах реакции (1), переходной зоне (2) и основном материале (3–8) образца  $(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{C}$

Fig. 16. Elemental content in the reaction products (1), transition zone (2), and base material (3–8) in  $(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{C}$  sample

Результаты послойного фазового анализа продуктов окисления образцов  $(\text{TiTaNb})_{0,45}\text{Hf}_{0,275}\text{Zr}_{0,275}\text{C}$  и  $(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{C}$  позволили выявить разделение образовавшихся слоев по фазовым составляющим (рис. 14–16). На поверхности образуется тугоплавкий смешанный диоксид с формулой  $\text{MeO}_2$  (прототип  $\text{ZrO}_2$ ,  $t_{\text{пл}} = 2715$  °C); второй слой представлен преимущественно смешанным легкоплавким оксидом  $\text{Me}_2\text{Me}_6\text{O}_{17}$  (прототип  $\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ ,  $t_{\text{пл}} = 1670$  °C); в третьем слое образуется смешанный легкоплавкий оксид  $\text{Me}_2\text{O}_5$  (прототип  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $t_{\text{пл}} = 1512$  °C). Результаты анализа подтвердили формирование слоев, обогащенных Zr и Hf, Nb и Ta.

Необходимо отметить, что образец материала  $(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{C}$  показал высокую термоокислительную стойкость, что, по-видимому, связано с образованием на поверхности высокотемпературного оксидного слоя.

## Заклучение

Синтезированы однофазные высокоэнтропийные керамические материалы системы  $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$  с высокой степенью химической однородности с использованием порошков ВЭС, полученных предварительным механическим легированием. Применение ВЭС в качестве исходного материала позволяет получать однофазные и однородные по химическому составу высокоэнтропийные карбиды за счет предварительного перемешивания металлов на атомарном уровне, сопровождающегося образованием однофазного твердого раствора.

Установлено, что для синтеза порошков ВЭС с высокой однородностью химического состава длительность МЛ составляет 10 ч и не зависит от состава исходной композиции. Показано, что в процессе МЛ образуется твердый раствор с ГЦК-решеткой, синтез которого имеет стадийный характер и зависит от атомных радиусов исходных компонентов. Выявлено, что сначала растворяются элементы с меньшими атомными радиусами: Nb (0,145 нм), Ti (0,146 нм) и Ta (0,146 нм), а затем Hf (0,159 нм) и Zr (0,160 нм).

Разработан способ получения однофазных многокомпонентных керамических материалов с использованием механически легированных ВЭС  $\text{TiZrHfTaNb}$ . Установлены физико-химические закономерности образования многокомпонентных керамических материалов в процессе искрового плазменного спекания. Получены однофазные эквивалентные и модифицированные высокоэнтропийные карбиды на основе ВЭС  $\text{TiZrHfTaNb}$ , стойкие к высокотемпературному окислению.

В ходе газодинамических испытаний установлено, что термоокислительная стойкость синтезированных материалов возрастает с увеличением содержания в их составе Hf и Zr. Если испытания эквивалентного высокоэнтропийного карбида показали удовлетворительные результаты при нагреве до 1900 °C, то длительность испытания высокоэнтропийной керамики  $(\text{TiTaNb})_{0,3}\text{Hf}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{C}$  составила 400 с при температуре поверхности 2250 °C.

## Список литературы / References

1. Kan W.H., Zhang Y., Tang X., Lucey T., Proust G., Gan Y., Cairney J. Precipitation of (Ti, Zr, Nb, Ta, Hf)C high entropy carbides in a steel matrix. *Materialia*. 2019;1;100540. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100540>
2. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C.R., Braic M. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings. *Surface Coatings Technology*. 2012;211:117–121. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.033>

3. Murty B.S., Yeh J.W., S. Ranganathan P.P.B. High-entropy alloys. *Advanced in Materials Science and Engineering*. 2015;1:1.
4. Zhang Y., Zhou Y.J., Lin J.P., Chen G.L., Liaw P.K. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Advanced Engineering Materials*. 2008;10(6):534–538. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100540>
5. Guo S., Ng C., Lu J., Liu C.T. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *Journal of Applied Physics*. 2011;109:103505. <https://doi.org/10.1063/1.3587228>
6. Zhang Y., Yang X., Liaw P.K. Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys. *JOM*. 2012;64:830–838. <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0366-5>
7. Wang K., Chen L., Xu C., Zhang W., Liu Z., Wang Y., Zhou Y. Microstructure and mechanical properties of  $(\text{TiZrNbTaMo})\text{C}$  high-entropy ceramic. *Journal of Materials Science and Technology*. 2020;39:99–105. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.07.056>
8. Yang Y., Wang W., Gan G.-Y., Shi X.-F., Tang B.-Y. Structural, mechanical and electronic properties of  $(\text{TaNbHfTiZr})\text{C}$  high entropy carbide under pressure: Ab initio investigation. *Physica B: Condensed Matter*. 2018;550:163–170. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.09.014>
9. Zhang H., Hedman D., Feng P., Han G., Akhtar F. A high-entropy  $\text{B}_4(\text{HfMo}_2\text{TaTi})\text{C}$  and  $\text{SiC}$  ceramic composite. *Dalton Transactions*. 2019;48:5161–5167. <https://doi.org/10.1039/c8dt04555k>
10. Wang F., Yan X., Wang T., Wu Y., Shao L., Nastasi M., Cui B. Irradiation damage in  $(\text{Zr}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{C}$  high-entropy carbide ceramics. *Acta Materialia*. 2020;195:739–749. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.06.011>
11. Wei X.-F., Liu J.-X., Li F., Qin Y., Liang Y.-C., Zhang G.-J. High entropy carbide ceramics from different starting materials. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019;39:2989–2994. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.006>
12. Wei X.-F., Qin Y., Liu J.-X., Li F., Liang Y.-C., Zhang G.-J. Gradient microstructure development and grain growth inhibition in high-entropy carbide ceramics prepared by reactive spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020;40:935–941. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.034>
13. Zhou J., Zhang J., Zhang F., Niu B., Lei L., Wang W. High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics. *Ceramics International*. 2018;44:22014–22018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.100>
14. Csanádi T., Vojtko M., Dankházi Z., Reece M.J., Dusza J. Small scale fracture and strength of high-entropy carbide grains during microcantilever bending experiments. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020;40:4774–4782. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.023>
15. Chicardi E., García-Garrido C., Gotor F.J. Low temperature synthesis of an equiatomic  $(\text{TiZrHfVNB})\text{C}_5$  high entropy carbide by a mechanically-induced carbon diffusion route. *Ceramics International*. 2019;45(17):21858–21863. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.195>
16. Moskovskikh D.O., Vorotilo S., Sedegov A.S., Kuskov K.V., Bardasova K.V., Kiryukhantsev-Korneev P.V., Mukasyan A.S. High-entropy  $(\text{HfTaTiNbZr})\text{C}$  and  $(\text{HfTaTiNbMo})\text{C}$  carbides fabricated through reactive high-energy ball milling and spark plasma sintering. *Ceramics International*. 2020;46:19008–19014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.230>
17. Chicardi E., García-Garrido C., Hernández-Saz J., Gotor F.J. Synthesis of all equiatomic five-transition metals high entropy carbides of the IVB (Ti, Zr, Hf) and VB (V, Nb, Ta) groups by a low temperature route. *Ceramics International*. 2020;46:21421–21430. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.240>
18. Liu D., Zhang A., Jia J., Meng J., Su, B. Phase evolution and properties of  $(\text{VNbTaMoW})\text{C}$  high entropy carbide prepared by reaction synthesis. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020;40:2746–2751. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.020>
19. Razumov N., Makhmutov T., Kim A., Shemyakinsky B., Shakhmatov A., Popovich V., Popovich A. Refractory crmonbww high-entropy alloy manufactured by mechanical alloying and spark plasma sintering: Evolution of microstructure and properties. *Materials (Basel)*. 2021;14:1–14. <https://doi.org/10.3390/ma14030621>
20. Makhmutov T., Razumov N., Popovich A. Synthesis of single-phase high-entropy carbides from a mixture of pre-mechanically alloyed  $\text{CrNbMoWV}$  HEA powders and carbon. *Materials Letters*. 2022;309:131363. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131363>
21. Yut B.B. Nb G. of  $^{14}\text{C}$  in single crystals. *Crystals*. 1979;40:997–1006.
22. Zhang H., Akhtar F. Processing and characterization of refractory quaternary and quinary high-entropy carbide composite. *Entropy*. 2019;21(5):474. <https://doi.org/10.3390/e21050474>
23. Demaske B.J., Chernatynskiy A., Phillpot S.R. First-principles investigation of intrinsic defects and self-diffusion in ordered phases of  $\text{V}_2\text{C}$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2017;29(24):245403. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa7031>

### Сведения об авторах



### Information about the Authors

**Артём Эдуардович Ким** – инженер лаборатории «Синтез новых материалов и конструкций» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (СПбПУ)

ORCID: 0000-0002-2276-1359

E-mail: artem\_7.kim@mail.ru

**Николай Евгеньевич Озерской** – научный сотрудник научно-образовательного центра «Аддитивные технологии» СПбПУ

ORCID: 0000-0002-7371-558X

E-mail: nikolaiozerskoi@yandex.ru

**Artem E. Kim** – Engineer of the Laboratory “Synthesis of new materials and structures”, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (SPbPU)

ORCID: 0000-0002-2276-1359

E-mail: artem\_7.kim@mail.ru

**Nikolai E. Ozerskoi** – Research Associate of the Scientific and Educational Centre “Additive Technologies”, SPbPU

ORCID: 0000-0002-7371-558X

E-mail: nikolaiozerskoi@yandex.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

**Екатерина Владимировна Волокитина** – инженер российско-китайской научно-исследовательской лаборатории «Функциональные материалы» СПбПУ

 **ORCID:** 0009-0002-5454-7733

 **E-mail:** volokitina1606@gmail.com

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

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

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

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

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

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

**Ekaterina V. Volokitina** – Engineer of the Russian-Chinese Research Laboratory “Functional Materials”, SPbPU

 **ORCID:** 0009-0002-5454-7733

 **E-mail:** volokitina1606@gmail.com

**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

### Вклад авторов



### Contribution of the Authors

**А. Э. Ким** – планирование экспериментов, написание статьи, участие в обсуждении результатов.

**Н. Е. Озерской** – проведение экспериментов, обработка полученных результатов, написание статьи, участие в обсуждении результатов.

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

**Е. В. Волокитина** – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

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

**A. E. Kim** – planned the experiments, wrote the article, carried out the production of samples, participated in the discussion of the results.

**N. E. Ozerskoi** – conducted experiments, processed the obtained results, wrote the article, participated in the discussion of the results.

**N. G. Razumov** – critically analysed the literature, participated in the discussion of the results, formed the conclusions of the study.

**E. V. Volokitina** – conducted experiments, participated in the discussion of the results.

**A. A. Popovich** – conceptualised the idea, defined the aim of the work and its objectives, participated in the discussion of the results.

Статья поступила 28.06.2023 г.

Доработана 04.09.2023 г.

Принята к публикации 13.09.2023 г.

Received 28.06.2023

Revised 04.09.2023

Accepted 13.09.2023



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-52-61>Научная статья  
Research article

## Исследование механических свойств мультиматериальных образцов системы ВЖ159–БрХЦрТ, полученных методом селективного лазерного плавления

А. В. Репнин<sup>✉</sup>, Е. В. Борисов, А. А. Попович, Н. А. ГолубковСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого  
Россия, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29 [repnin\\_arseniy@mail.ru](mailto:repnin_arseniy@mail.ru)

**Аннотация.** Используя метод селективного лазерного плавления, можно успешно получать мультиматериальные изделия. Такие изделия будут обладать повышенными эксплуатационными характеристиками. Цель данной работы – изучение механических свойств мультиматериальной системы ВЖ159–БрХЦрТ В, полученной методом селективного лазерного плавления. Были проведены испытания ее образцов на растяжение и сжатие, после чего осуществлена их фрактография, исследованы шлифы после сжатия, выполнено сравнение полученных механических свойств с литературными данными. В результате сделаны следующие выводы: в зонах чистых сплавов фазовый состав представляет собой соответствующие твердые растворы, в переходной зоне наблюдаются пики, расположение которых соответствует пикам из обоих сплавов. При испытаниях на растяжение предел прочности мультиматериальных образцов системы ВЖ159–БрХЦрТ В составил  $\sigma_b = 430 \pm 20$  МПа, относительное удлинение  $\epsilon = 4,6 \pm 0,3$  %, результаты на сжатие –  $\sigma_b = 822 \pm 23$  МПа, относительное сжатие  $\epsilon = 42,5 \pm 1,5$  %. По сравнению с чистым сплавом БрХЦрТ В предел прочности мультиматериальных образцов системы ВЖ159–БрХЦрТ при испытаниях на растяжение выше на ~53 % (при сопоставлении с литературными данными), условный предел текучести в экспериментах на сжатие – на ~80 %. Фрактография мультиматериального образца системы ВЖ159–БрХЦрТ В после проведения испытаний на растяжение свидетельствует о том, что переходной зоне присущи признаки как более вязкого разрушения, характерного для сплава БрХЦрТ В (наличие ямок и отсутствие гладкого рельефа), так и менее вязкого, характерного для сплава ВЖ159 (наличие микротрещин). Исследование шлифа мультиматериального образца системы ВЖ159–БрХЦрТ В после испытаний на сжатие показало, что наличие в переходной зоне более вязкого сплава БрХЦрТ В способствует остановке развития трещины.

**Ключевые слова:** селективное лазерное плавление, мультиматериалы, механические свойства, фрактография, распространение трещины, ВЖ159–БрХЦрТ В

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-30004, <https://rscf.ru/project/23-79-30004/>.

**Для цитирования:** Репнин А.В., Борисов Е.В., Попович А.А., Голубков Н.А. Исследование механических свойств мультиматериальных образцов системы ВЖ159–БрХЦрТ, полученных методом селективного лазерного плавления. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(1):52–61. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-52-61>

# Mechanical properties of the VZh159–CuCr1Zr alloy multi-material samples manufactured by selective laser melting

A. V. Repnin , E. V. Borisov, A. A. Popovich, N. A. Golubkov

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

✉ repnin\_arseny@mail.ru

**Abstract.** Selective laser melting (SLM) proves to be a suitable method for fabricating multi-material products, offering heightened performance. The objective of this study is to examine the mechanical properties of the VZh159–CuCr1Zr multi-material system produced through selective laser melting. We conducted tensile and compressive strength tests on these samples, followed by fractography, examination of polished sections, and a comparison of measured mechanical properties with existing data. Our findings are summarized as follows: the phase compositions in the regions of pure alloy denote solid solutions. X-ray diffraction (XRD) patterns of the interface zone reveal peaks corresponding to both alloys. The tensile strength of VZh159–CuCr1Zr multi-material samples, as measured in tensile tests, is  $\sigma_u = 430 \pm 20$  MPa, with a relative elongation of  $\epsilon = 4.6 \pm 0.3$  %. Results from compressive strength tests show values of  $\sigma_u = 822 \pm 23$  MPa, and relative compression  $\epsilon = 42.5 \pm 1.5$  %. Comparing these values with those of the pure CuCr1Zr alloy, the ultimate tensile strength is approximately 53 % higher (according to available data), while the conditional yield strength is about 80 % higher. Fractography of the VZh159–CuCr1Zr multi-material sample after tensile tests indicates that the interface zone exhibits both more ductile fracture features characteristic of the CuCr1Zr alloy (pits and a lack of a smooth surface) and less ductile features characteristic of the VZh159 alloy (microcracks). Examination of the polished section of a VZh159–CuCr1Zr multi-material sample after compressive strength tests reveals that the presence of a more ductile CuCr1Zr alloy in the interface zone contributes to arresting the crack, which propagates at a 45° angle to the direction of load application in the VZh159 alloy region.

**Keywords:** selective laser melting, multi-materials, mechanical properties, fractography, crack propagation, VZh159–CuCr1Zr

**Acknowledgements:** This study received support from Grant No. 23-79-30004 from the Russian Science Foundation, <https://rscf.ru/project/23-79-30004/>.

**For citation:** Repnin A.V., Borisov E.V., Popovich A.A., Golubkov N.A. Mechanical properties of the VZh159–CuCr1Zr alloy multi-material samples manufactured by selective laser melting. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(1):52–61. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-52-61>

## Введение

В последнее время идет активное внедрение аддитивных технологий (АТ) в производственные цепочки таких высокотехнологичных отраслей промышленности, как нефтехимическая отрасль, машиностроение, электроэнергетика и т.д. [1]. Подобного рода тенденция в том числе связана с тем, что данный вид технологий предоставляет возможность получения сложнопрофильных изделий с более низкими затратами на производство по сравнению с традиционными методами [2]. Для создания изделий из металлов и сплавов можно использовать различные виды АТ – экструзию материала, листовую ламинацию, струйное нанесение связующего, прямой подвод энергии и материала, а также синтез на подложке. Последний метод заключается в формировании готового изделия посредством сплавления тонких слоев металлического порошка энергетическим источником согласно заданной 3D-модели [3–5].

Используя метод селективного лазерного плавления (СЛП), имеется возможность получать изделия с переменным химическим составом. Применение данного подхода позволяет повысить их эксплуата-

ционные характеристики [6]. Такие изделия условно можно разделить на две группы – функционально-градиентные материалы и мультиматериалы [7]. В работе [8] проводили исследования мультиматериальной системы 316L/CuSn10 (316L – аустенитная нержавеющая сталь, CuSn10 – оловянная бронза). Методом СЛП были успешно изготовлены компактные образцы без макротрещин в переходной зоне. Результаты показали, что микротвердость по Виккерсу постепенно снижалась с 330 HV в области 316L до 173 HV в области CuSn10. Предел прочности на растяжение и на изгиб мультиматериальных образцов 316L/CuSn10 находился в интервале между значениями прочности для 316L и CuSn10. Напряжение сдвига образца 316L/CuSn10 составило 210 МПа, что выше, чем у сплавов данной системы, полученной другими способами изготовления.

В работе [9] изучали ту же мультиматериальную систему и тот же производственный процесс. В направлении, перпендикулярном переходной зоне, значение микротвердости по Виккерсу изменялось с 230 HV в области 316L до 155 HV в области CuSn10. Предел прочности мультиматериальных образцов 316L/CuSn10 составил 420 МПа; кривые и характе-

ристики разрушения показали, что в переходной зоне наблюдается механизм хрупкого разрушения. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что ширина переходной зоны составляет около 550 мкм, а на границе между ней и стальной областью обнаружены дендритные источники трещин.

Авторы [10] получили методом СЛП и провели исследования образцов системы 316L/IN718 (IN718 – жаропрочный никелевый сплав (ЖНС) Inconel 718). Их предел прочности составил 600 МПа, относительное удлинение – 28 %. По результатам исследований методами оптической и электронной микроскопии, а также энергодисперсионной спектроскопии установлена ширина переходной зоны ~100 мкм, в которой возникают трещины и дефекты. Это обуславливает необходимость отработки параметров печати для переходной зоны мультиматериальных образцов системы 316L/IN718.

Аналогичные исследования проведены в работе [11]. В компактных образцах был достигнут низкий уровень пористости (в среднем ~0,81 %). Металлографический анализ показал, что переходная зона характеризуется плотными сетками дислокаций, в ней присутствуют такие карбиды, как NbC и TiC, и небольшое количество фаз Лавеса (<2 мас. %). Кроме того, межфазная область состояла из равноосных зерен (в среднем 45 мкм), в то время как в областях чистых сплавов наблюдались столбчатые зерна со средним размером 55 и 85 мкм для IN718 и 316L соответственно. Измерения микротвердости по Виккерсу (HV) показали, что значения твердости переходной зоны находятся между значениями твердости областей чистых сплавов.

В работе [12] исследовали систему IN718/GRCop-84 (GRCop-84 – жаропрочная бронза), используя в качестве способа получения изделий технологию прямого лазерного выращивания. Были рассмотрены два подхода получения мультиматериальных образцов – наплавление GRCop-84 на IN718 и создание переходной области с градиентным химическим составом. Вторым способом удалось получить образцы с меньшим количеством дефектов, в то время как первый способ не дал положительных результатов. Металлографические исследования показали, что в переходной зоне имеется столбчатая структура зерен, а также скопление интерметаллидов Cr<sub>2</sub>Nb. Теплопроводность мультиматериальных образцов IN718/GRCop-84 оказалась примерно на 250 % больше, чем у чистого сплава IN718.

Авторы [13] изготовили образец, имитирующий камеру сгорания ракетного двигателя, где каналы охлаждения выполнены из чистой меди, а корпус – из жаропрочного никелевого сплава IN718. Области чистого сплава IN718 почти не имели дефектов, однако они присутствовали в медных каналах. Их

ширина была 200 мкм и имела четкую геометрию. При этом ширина переходной зоны составила ~25 мкм. Проведенные исследования не выявили интерметаллидных соединений.

В работе [14] также изготавливали экспериментальный образец, который представлял собой наконечник газовой горелки. Он был выполнен из мультиматериальной системы IN718/CuCr1Zr (CuCr1Zr – жаропрочная бронза): каналы охлаждения – из CuCr1Zr, корпус – из IN718. В результате проведенных исследований было получено, что изделие имеет дефекты, но обладает достаточной технологичностью для его изготовления. Ширина переходной зоны зависит от ее угла наклона относительно направления выращивания. За счет создания изделия с мультиматериальным строением повышается теплопередача. Отмечено, что необходимо уделить внимание разработке оборудования для изготовления мультиматериальных изделий.

В работе [15] было подробно исследовано влияние параметров печати на пористость переходной зоны мультиматериальных образцов системы ВЖ159–BrXЦpT B, а также термической обработки – на микроструктуру, химический и фазовый составы. Было получено, что только существенное повышение энергии приводит к снижению пористости в переходных зонах мультиматериальных образцов. Термическая обработка по режимам, характерным для сплавов BrXЦpT B и ВЖ159, не оказывает существенного влияния на микроструктуру, химический и фазовый составы переходных зон. Были оценены размеры переходных зон, которые составили 300 мкм при выращивании сплава BrXЦpT B на ВЖ159. Однако в данной работе не были проведены механические испытания образцов, которые показали бы, как создание мультиматериального строения влияет на их свойства.

Из представленного выше анализа литературных данных следует вывод о том, что, используя метод СЛП, можно успешно получать мультиматериальные изделия. В частности, имеется возможность изготовления изделий таких мультиматериальных систем, как сталь–бронза, сталь–ЖНС и ЖНС–жаропрочная бронза с низким количеством дефектов. Последняя система мало изучена – отсутствует информация о механических свойствах при комнатной и повышенной температурах. В связи с этим целью данной работы было исследование механических свойств мультиматериальной системы ЖНС–жаропрочная бронза (ВЖ159–BrXЦpT B), полученной методом СЛП. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи: проведены испытания на растяжение и сжатие мультиматериальных образцов; выполнена их фрактография после испытаний на растяжение и изучены шлифы образцов после сжатия; проведено сравнение полученных механических свойств с литературными данными.

## Использованные материалы и методы

Изготовление мультиматериальных образцов системы ВЖ159–БрХЦрТ В для испытаний на растяжение и сжатие осуществляли на установке селективного лазерного плавления SLM 280HL (SLM Solutions, Германия). Для получения образцов использовались металлические сферические порошки сплавов ВЖ159 и БрХЦрТ В (рис. 1, табл. 1). Оба порошковых материала были изготовлены методом атомизации. Гранулометрический состав порошков определяли на приборе измерения размера частиц методом лазерной дифракции «Analysette 22 NanoTec plus» (Fritsch GmbH, Германия); для сплавов ВЖ159 и БрХЦрТ В он составил, соответственно, мкм:  $d_{10} = 17$ ,  $d_{50} = 32$ ,  $d_{90} = 55$  и  $d_{10} = 14$ ,  $d_{50} = 29$ ,  $d_{90} = 52$ .

При изготовлении мультиматериальных образцов системы ВЖ159–БрХЦрТ В методом СЛП

происходила печать сплава БрХЦрТ В на сплаве ВЖ159. С целью минимизации дефектов в переходной зоне (12 слоев) были использованы режимы, отличные от стандартных режимов для ВЖ159 [16] и БрХЦрТ В [17]. Параметры СЛП-процесса мультиматериальных образцов системы ВЖ159–БрХЦрТ В представлены в табл. 2. На рис. 2 показаны образцы после изготовления. Их размеры для испытаний на растяжение были следующие, мм: ширина рабочей зоны – 5, ее длина – 20, толщина – 2 (по 1 мм сплавов ВЖ159 и БрХЦрТ В по всей длине образца), ширина захватов – 8,2, их длина – 15. Мультиматериальные образцы для испытаний на сжатие имели следующие размеры, мм: высота – 7, ширина – 4,5, толщина – 6 (по 3 мм сплавов ВЖ159–БрХЦрТ В по всей высоте образца). Образцы для испытаний на сжатие из сплава БрХЦрТ В имели следующие размеры: высота – 8,3 мм, ширина и толщина – 3 мм.

Термическую обработку мультиматериальных образцов системы ВЖ159–БрХЦрТ В проводили по режиму, характерному для сплава ВЖ159 [18] который включал 5 стадий:

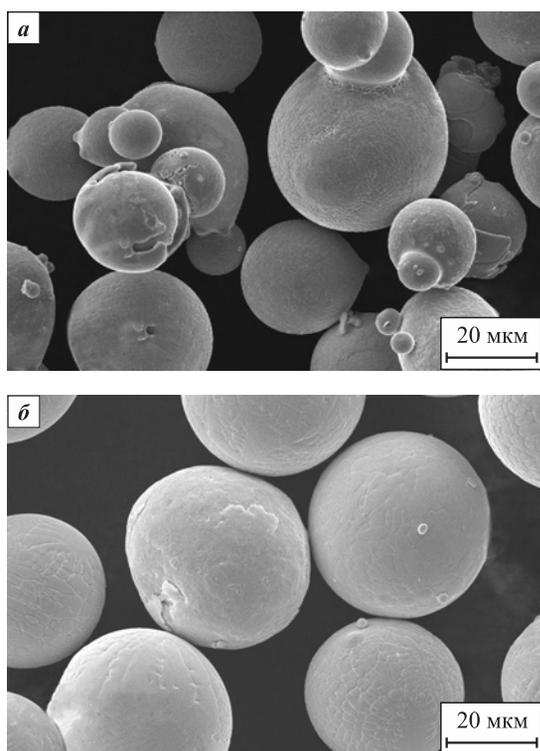


Рис. 1. Морфология металлического порошка

*a* – сплав ВЖ159, *б* – сплав БрХЦрТ В

Fig. 1. Metal powder morphology

*a* – VZh159; *б* – CuCr1Zr

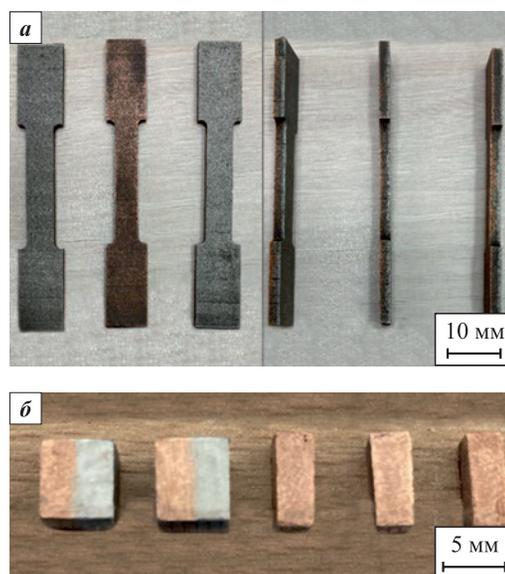


Рис. 2. Мультиматериальные образцы системы ВЖ159–БрХЦрТ В после изготовления методом СЛП и механической обработки

*a* – образцы на растяжение, *б* – образцы на сжатие

Fig. 2. VZh159–CuCr1Zr multi-material samples after SLM fabrication and machining

*a* – tensile test samples, *б* – compressive strength samples

Таблица 1. Химический состав, %, порошков ВЖ159 и БрХЦрТ В

Table 1. Chemical composition, %, of VZh159 and CuCr1Zr powders

Сплав	Cr	Ni	Al	Mo	Nb	Cu	Zr
ВЖ159	26–28	Осн.	1,25–1,55	7,0–7,8	2,7–3,4	–	–
БрХЦрТ В	0,4–1,0	До 0,03	–	–	–	Осн.	0,03–0,08

Таблица 2. Параметры СЛП-процесса изготовления мультиматериальных образцов системы ВЖ159–БрХЦрТ В

Table 2. SLM parameters for the manufacturing of VZh159–CuCr1Zr multi-material samples

Сплав	Скорость сканирования, мм/с	Мощность лазера, Вт	Расстояние между проходами, мкм	Толщина слоя, мкм	Плотность энергии, Дж/мм <sup>3</sup>
ВЖ159	760	275	100	50	72
ВЖ159 + БрХЦрТ В (12 слоев)	160	400	150	50	325
БрХЦрТ В	300	400	150	50	177

- 1) нагрев до 800 °С (скорость нагрева 10 °С/мин);
- 2) выдержка 8 ч;
- 3) охлаждение до 700 °С с печью;
- 4) выдержка 10 ч;
- 5) охлаждение на воздухе.

Стоит отметить, что провести термическую обработку, которая бы повышала свойства обоих сплавов, достаточно проблематично из-за различия их структурно-фазовых составов. При этом, так как в системе ВЖ159–БрХЦрТ В сплав ВЖ159 имеет большую прочность, целесообразнее выполнять термическую обработку для этого сплава. При проведении термической обработки по режиму, характерному для сплава ВЖ159, не происходит изменение свойств в области сплава БрХЦрТ В и переходной зоне между сплавами.

Для проведения механических испытаний образцов использовали универсальные одноосные испытательные машины напольного исполнения «Zwick/Roell» (Zwick Roell Group, Германия). Испытания на растяжение проводили на установке Z050 (Zwick/Roell) при скорости растяжения 0,3 мм/мин, на сжатие – на установке Z100 (Zwick/Roell) при скорости сжатия 0,25 мм/мин. Фрактографические исследования мультиматериальных образцов системы ВЖ159–БрХЦрТ В выполняли на сканирующем электронном микроскопе «Mira 3» (Tescan, Чехия). Шлиф с трещиной, полученной после испытаний на сжатие, изучали с помощью оптического микроскопа «Leica DMi8 M» (Leica Microsystems, Германия). Фазовый состав анализировали на рентгеновском дифрактометре «Rigaku SmartLab» (Rigaku Corporation, Япония) с возможностью измерения фазового состава в областях от 100 мкм.

## Результаты и их обсуждение

Рентгенограммы мультиматериального образца системы ВЖ159–БрХЦрТ В в зонах чистых материалов, а также в переходной зоне представлены на рис. 3. В зонах чистых сплавов фазовый состав представляет собой соответствующие твердые растворы. При изучении переходной зоны получены пики, расположение которых соответствует пикам из обоих

сплавов. Исследование проводили при размере пятна излучения, полностью расположенного в переходной зоне (около 150 мкм, переходная зона ~300 мкм). Из-за близости этих пиков происходит их наложение и четко разделить их не представляется возможным, что подтверждается в подобных работах [12]. Каких-либо других фаз рентгеноструктурным анализом обнаружено не было.

На рис. 4 представлены результаты испытаний на растяжение и сжатие мультиматериальных образцов системы ВЖ159–БрХЦрТ В и сжатие чистого сплава БрХЦрТ В, а в табл. 3 приведено сравнение полученных результатов с литературными данными. Предел прочности мультиматериальных образцов системы ВЖ159–БрХЦрТ В при испытаниях на растяжение составил  $\sigma_b = 430 \pm 20$  МПа, а относительное удлинение  $\epsilon = 4,6 \pm 0,3$  % (см. табл. 3). При испытаниях на сжатие  $\sigma_b = 822 \pm 23$  МПа, а относительное сжатие  $\epsilon = 42,5 \pm 1,5$  %.

Сопоставляя полученные результаты испытаний мультиматериальных образцов системы ВЖ159–БрХЦрТ В на растяжение с литературными данными (табл. 3), видно, что относительно чистого сплава БрХЦрТ В предел прочности увеличивается на ~53 %, при этом относительно чистого сплава

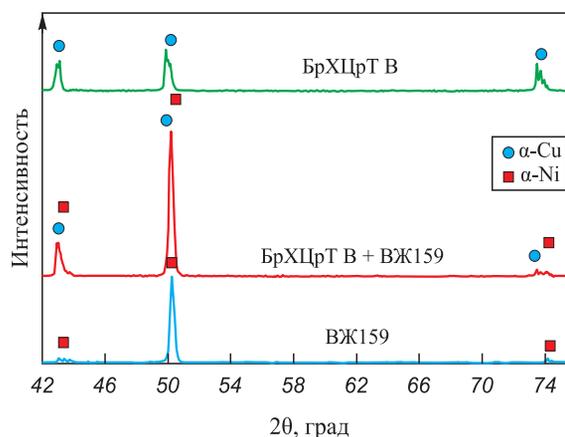


Рис. 3. Фазовый состав мультиматериальных образцов системы ВЖ159–БрХЦрТ В

Fig. 3. Phase composition of the VZh159–CuCr1Zr multi-material samples

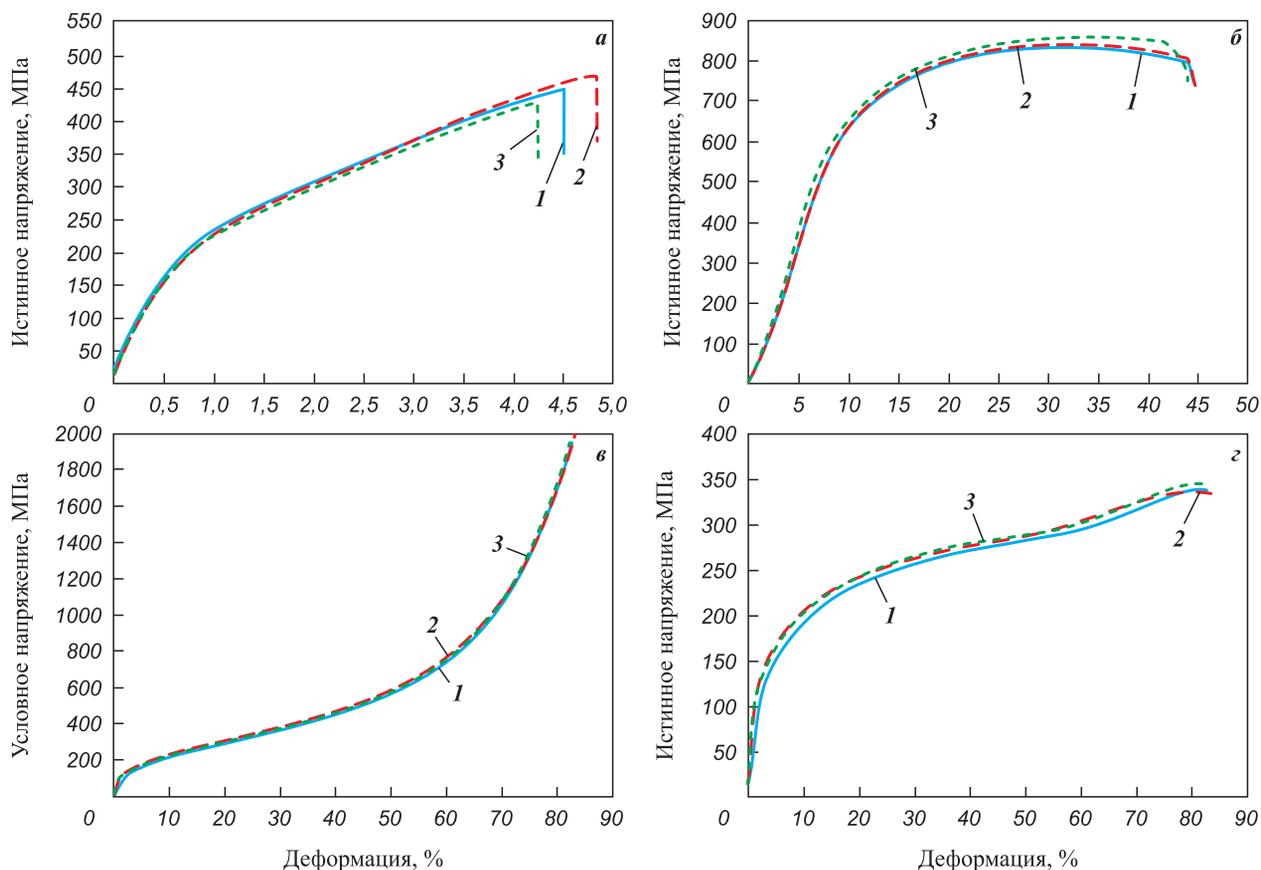


Рис. 4. Диаграмма деформирования при испытаниях на растяжение (а) и сжатие (б) мультиматериальных образцов системы ВЖ159–БрХЦрТ В, а также на сжатие чистого сплава БрХЦрТ В (в и г)

Fig. 4. Tensile (a) and compressive (б) stress-strain diagrams of the VZh159–CuCr1Zr system multi-material samples Compressive stress-strain diagram of the pure CuCr1Zr alloy (в and г)

ВЖ159 он уменьшается на ~65 %. Однако прямое сравнение может быть неточным, так как в литературных данных исследовались образцы других форм и размеров. Необходимо учитывать, что расчет напряжений осуществлялся для общей площади поперечного сечения, в которой присутствовали оба сплава. В исследуемых образцах доля каждого из сплавов составляла 50 %. Если выполнить пересчет на напряжения относительно сплава, который в большей степени влияет на прочностные свойства, то значение полученного предела прочности увеличится

в 2 раза и составит 860 МПа. В этом случае уменьшение относительно чистого сплава ВЖ159 составит примерно 29 %. Кроме того, необходимо учесть, что литературные данные [19] получены для образцов, прошедших горячее изостатическое прессование (ГИП), которое повышает механические свойства. В данной работе ГИП не проводилось.

Относительное удлинение мультиматериальных образцов системы ВЖ159–БрХЦрТ В при испытаниях на растяжение относительно чистых сплавов БрХЦрТ В и ВЖ159 уменьшается примерно на 66

Таблица 3. Сравнение результатов проведения механических испытаний мультиматериальных образцов системы ВЖ159–БрХЦрТ В с литературными данными

Table 3. Comparison of mechanical testing results of the VZh159–CuCr1Zr multi-material samples with available data

Тип испытаний	Мультиматериальные образцы системы ВЖ159–БрХЦрТ (данная работа)		Сплав БрХЦрТ В		Сплав ВЖ159		Испытания сплава «Inconel 718»			
			[17]		[19]		[20]		[21]	
	$\sigma_b$ , МПа	$\epsilon$ , %	$\sigma_b$ , МПа	$\epsilon$ , %	$\sigma_b$ , МПа	$\epsilon$ , %	$\sigma_b$ , МПа	$\epsilon$ , %	$\sigma_b$ , МПа	$\epsilon$ , %
Растяжение	430 ± 20	4,6 ± 0,3	203 ± 8	13,5 ± 2,5	1202 ± 13	26 ± 2,5	–	–	–	–
Сжатие	822 ± 23	42,5 ± 1,5	–	–	–	–	1900 ± 10	47 ± 2,5	1800 ± 50	55 ± 5

и 83 % соответственно (см. табл. 3). Такое существенное снижение этого показателя можно объяснить тем, что объем сплава, который в большей степени влияет на прочностные свойства (ВЖ159), был уменьшен вдвое. В связи с этим размеры дефектов и их количество в этом сплаве оказывали большее влияние на снижение свойств.

При сравнении результатов испытаний мультиматериальных образцов системы ВЖ159–БрХЦрТ В на сжатие с литературными данными (см. табл. 3) видно, что относительно сплава «Inconel 718» (аналога ВЖ159) предел прочности снижается примерно на 57 % (или на 55 %), а относительное сжатие – на 9 % (или на 22 %). По аналогии с анализом прочностных свойств при растяжении необходимо отметить, что расчет напряжений осуществлялся для общей площади поперечного сечения, в которой присутствовали оба сплава в соотношении 1:1. То есть после пересчета напряжений относительно сплава, который в большей степени влияет на прочностные свойства, уменьшение предела прочности мультиматериальных образцов системы ВЖ159–БрХЦрТ В составит 14 или 9 %. Литературные данные [20] и [21] представлены для образцов, прошедших ГИП.

Проведено сравнение результатов сжатия чистого сплава БрХЦрТ В (см. рис. 4, в) с литературными данными [22]. Установлено, что свойства полученных

образцов не ниже, чем у образцов из других работ. При сравнении результатов сжатия мультиматериальных образцов системы ВЖ159–БрХЦрТ В (рис. 4, б) с чистым сплавом БрХЦрТ В (рис. 4, в) условный предел текучести (для истинных напряжений,  $\sigma_{0,2}$ ) увеличился примерно на 80 %. Мультиматериальные образцы системы ВЖ159–БрХЦрТ В после проведения испытаний на растяжение и сжатие представлены на рис. 5.

На рис. 6 представлена фрактография мультиматериального образца системы ВЖ159–БрХЦрТ В после проведения испытаний на растяжение. Видно,



Рис. 5. Мультиматериальные образцы системы ВЖ159–БрХЦрТ В после проведения испытаний на растяжение (а) и сжатие (б)

Fig. 5. VZh159–CuCr1Zr multi-material samples after tensile (a) and compressive strength (b) tests

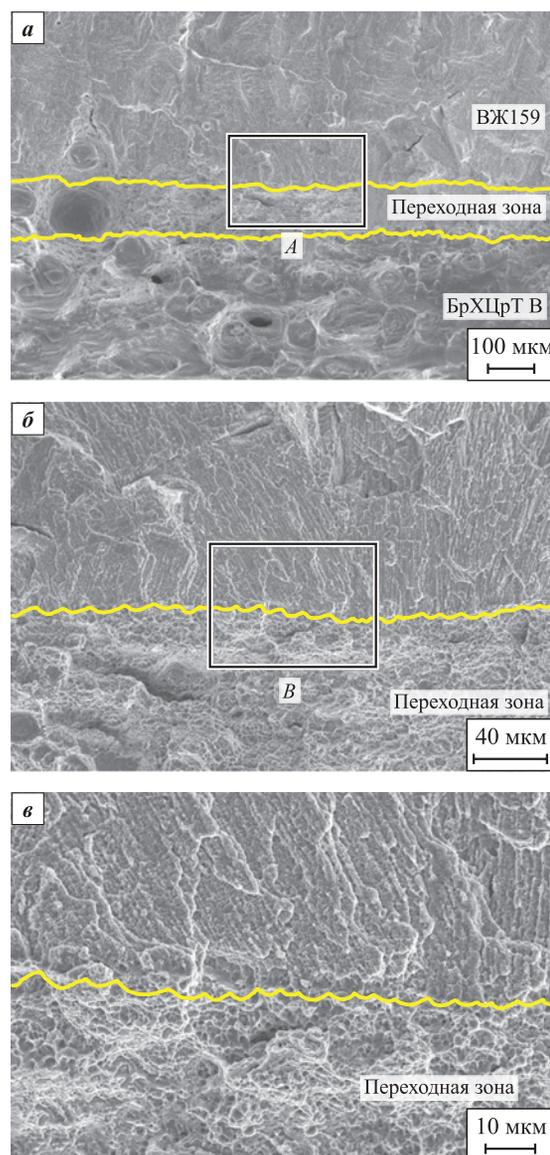


Рис. 6. Фрактография мультиматериального образца системы ВЖ159–БрХЦрТ В после проведения испытаний на растяжение

а – общий вид, б – область А, в – область В

Fig. 6. Fractography of a VZh159–CuCr1Zr multi-material sample after tensile tests

а – general view, б – area A, в – area B

что в области сплава БрХЦрТ В присутствуют ямки различных размеров, а также некоторое количество пор, но микротрещины отсутствуют. Область сплава ВЖ159 характеризуется гладким рельефом излома с некоторым количеством микротрещин. Это свидетельствует о том, что данная область разрушалась более хрупко по сравнению с областью БрХЦрТ В. В переходной зоне присутствуют ямки, отсутствует гладкий рельеф, но имеется некоторое количество микротрещин. Таким образом, можно сделать вывод о том, что переходной зоне присущи признаки как более вязкого разрушения, характерного для сплава БрХЦрТ В (наличие ямок и отсутствие гладкого рельефа), так и менее вязкого, наблюдаемого для сплава ВЖ159 (наличие микротрещин).

На рис. 7 представлен шлиф мультиматериального образца системы ВЖ159–БрХЦрТ В после проведения испытаний на сжатие и схематично показано изображение трещины. Видно, что трещина образуется под углом  $45^\circ$  относительно направления приложения нагрузки в области ВЖ159, в переходной зоне происходит ее остановка и она не распространяется в области БрХЦрТ В. Можно предположить, что наличие в переходной зоне более вязкого сплава БрХЦрТ В способствует остановке трещины.

## Заключение

Рассмотрена мультиматериальная система ВЖ159–БрХЦрТ В. Изучены фазовый состав переходной зоны и такие механические свойства образцов, как предел прочности, относительное удлинение и относительное сжатие, полученные при испытаниях на растяжение и сжатие. Кроме того, проведены их фрактографические исследования после испытаний на растяжение и проанализировано распространение трещины после испытаний на сжатие. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. В зонах чистых сплавов фазовый состав представляет собой соответствующие твердые растворы. При исследовании переходной зоны получены пики, расположение которых соответствует пикам из обоих сплавов.

2. Предел прочности мультиматериальных образцов системы ВЖ159–БрХЦрТ В при испытаниях на растяжение составил  $\sigma_B = 430 \pm 20$  МПа, относительное удлинение  $\varepsilon = 4,6 \pm 0,3$  %, а при испытаниях на сжатие –  $\sigma_B = 822 \pm 23$  МПа, относительное сжатие  $\varepsilon = 42,5 \pm 1,5$  %.

3. Относительно чистого сплава БрХЦрТ В предел прочности мультиматериальных образцов системы ВЖ159–БрХЦрТ В при испытаниях на растяжение увеличивается примерно на 53 % (при сравнении с литературными данными), а условный предел текучести – на ~80 %.

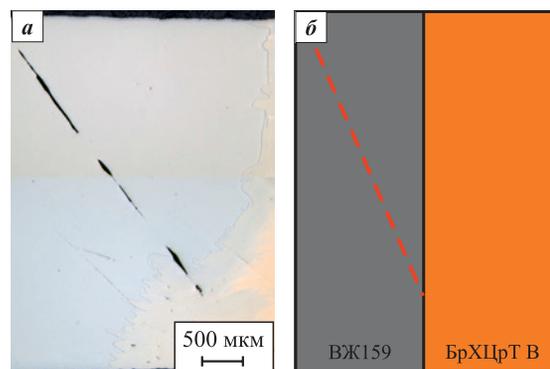


Рис. 7. Шлиф мультиматериального образца системы ВЖ159–БрХЦрТ В после проведения испытаний на сжатие (а) и схематичное изображение распространения трещины (б)

Fig. 7. Polished section of VZh159–CuCr1Zr multi-material samples after compressive strength tests (a) and approximate crack pattern (b)

4. Фрактография мультиматериального образца системы ВЖ159–БрХЦрТ В после проведения испытаний на растяжение показала, что переходной зоне присущи признаки как более вязкого разрушения, характерного для сплава БрХЦрТ В (наличие ямок и отсутствие гладкого рельефа), так и менее вязкого, характерного для сплава ВЖ159 (наличие микротрещин).

5. Исследование шлифа мультиматериального образца системы ВЖ159–БрХЦрТ В после проведения испытаний на сжатие показало, что наличие в переходной зоне более вязкого сплава БрХЦрТ В способствует остановке трещины, которая распространяется под углом  $45^\circ$  относительно направления приложения нагрузки в области ВЖ159.

## Список литературы / References

1. 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>
2. Ngo T.D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K.T.Q., Hui D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites, Part B: Engineering*. 2018; 143:172–196. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>
3. 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>
4. Negi S., Nambolan A.A., Kapil S., Joshi P.S., Karunakaran K.P., Bhargava P. Review on electron beam based additive manufacturing. *Rapid Prototyping Journal*. 2020;26(3):485–498. <https://doi.org/10.1108/RPJ-07-2019-0182>

5. Sefene E.M. State-of-the-art of selective laser melting process: A comprehensive review. *Journal of Manufacturing Systems*. 2022;63:250–274. <https://doi.org/10.1016/j.jmsy.2022.04.002>
6. 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.matcomm.2023.105538>
7. Nazir A., Gokcekaya O., Masum Billah K., Ertugrul O., Jiang J., Sun J., Hussain S. Multi-material additive manufacturing: A systematic review of design, properties, applications, challenges, and 3D printing of materials and cellular metamaterials. *Materials & Design*. 2023;226:111661. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111661>
8. 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>
9. Chen J., Yang Y., Song C., Zhang M., Wu S., Wang D. Interfacial microstructure and mechanical properties of 316L/CuSn10 multi-material bimetallic structure fabricated by selective laser melting. *Materials Science and Engineering: A*. 2019;752:75–85. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.02.097>
10. Mei X., Wang X., Peng Y., Gu H., Zhong G., Yang S. Interfacial characterization and mechanical properties of 316L stainless steel/Inconel 718 manufactured by selective laser melting. *Materials Science and Engineering: A*. 2019;758:185–91. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.05.011>
11. Yusuf S., Mazlan N., Musa N.H., Zhao X., Chen Y., Yang S., Nordin N.A., Mazlan S.A., Gao N. Microstructures and hardening mechanisms of a 316L stainless steel/Inconel 718 interface additively manufactured by multi-material selective laser melting. *Metals*. 2023;13(2):400. <https://doi.org/10.3390/met13020400>
12. Onuiké B., Heer B., Bandyopadhyay A. Additive manufacturing of Inconel 718 – Copper alloy bimetallic structure using laser engineered net shaping (LENSTM). *Additive Manufacturing*. 2018;21:133–140. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.02.007>
13. Marques A., Cunha A., Gasik M., Carvalho O., Silva F.S., Bartolomeu F. Inconel 718 – copper parts fabricated by 3D multi-material laser powder bed fusion: a novel technological and designing approach for rocket engine. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2022;122:2113–2123. <https://doi.org/10.1007/s00170-022-10011-x>
14. Ringel B., Zaepfel M., Herlan F., Horn M., Schmitt M., Seidel C. Advancing functional integration through multi-material additive manufacturing: Simulation and experimental validation of a burner nozzle. *Materials Today: Proceedings*. 2022;70:296–303. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.09.241>
15. Репнин А.В., Борисов Е.В., Попович А.А., Шамшурин А.И. Создание мульти-материальных образцов системы ВЖ159–БрХЦрт методом селективного лазерного плавления. *Глобальная энергия*. 2023;29(2):175–188. <https://doi.org/10.18721/JEST.29212>
16. Repnin A.V., Borisov E.V., Popovich A.A., Shamshurin A.I. Selective laser melting of multi-material VZh159–CuCr1Zr samples. *Global Energy*. 2023;29(2):175–188. (In Russ.). <https://doi.org/10.18721/JEST.29212>
17. Popovich A.A., Sufiiarov V.S., Polozov I.A., Borisov E.V. Microstructure and mechanical properties of Inconel 718 produced by SLM and subsequent heat treatment. *Key Engineering Materials*. 2015;651–653:665–670.
18. Артемов А.Л., Дядченко В.Ю., Лукьяшко А.В., Новиков А.Н., Попович А.А., Рудской А.И., Свечкин В.П., Скоромнов В.И., Смоленцев А.А., Соколов Б.А., Солнцев В.Л., Суфияров В.Ш., Шачнев С.Ю. Обработка конструктивных и технологических решений для изготовления опытных образцов внутренней оболочки камеры сгорания многофункционального жидкостного ракетного двигателя с использованием аддитивных технологий. *Космическая техника и технологии*. 2017;1(16):50–62.
19. Artemov A.L., Dyadchenko V.Yu., Lukyashko A.V., Novikov A.N., Popovich A.A., Rudskoy A.I., Svechkin V.P., Skoromnov V.I., Smolentsev A.A., Sokolov B.A., Solntsev V.L., Sufiyarov V.Sh., Shachnev S.Yu. Development of design and technology solutions for additive manufacturing of prototype inner lining for combustion chamber of multifunctional liquid-propellant rocket engine. *Space Technique and Technologies*. 2017;1(16):50–62. (In Russ.).
20. Хлыбов А.А., Беляев Е.С., Рябцев А.Д., Беляева С.С., Гетмановский Ю.А., Явтушенко П.М., Рябов Д.А. Влияние технологии ГИП на структуру и свойства никелевого сплава ВЖ 159. *Вестник Магнитогорского государственного технического университета*. 2021;3:75–83. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-3-75-83>
21. Khlybov A.A., Belyaev E.S., Ryabtsev A.D., Belyaeva S.S., Getmanovsky Y.A., Yavtushenko P.M., Ryabov D.A. Influence of the HIP technology on the structure and properties of nickel alloy VZH159. *Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University*. 2021;3:75–83. (In Russ.). <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-3-75-83>
22. Прагер С.М., Солодова Т.В., Татаренко О.Ю. Исследование механических свойств и структуры образцов, полученных методом селективного лазерного сплавления (СЛС) из сплава ВЖ159. *Труды ВИАМ*. 2017;11:1–11. <https://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-11-1-1>
23. Prager S.M., Solodova T.V., Tatarenko O.Y. Research of mechanical properties and microstructure of samples obtained by SLS from metal powder composition of VZh159 alloy. *Proceedings of VIAM*. 2017;11:1–11. (In Russ.). <https://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-11-1-1>
24. Smith D.H., Bicknell J., Jorgensen L., Patterson B.M., Cordes N.L., Tsukrov I., Knezevic M. Microstructure and mechanical behavior of direct metal laser sintered Inconel alloy 718. *Materials Characterization*. 2016;113(1):1–9.
25. Ghorbanpour S., Alam M.E., Ferreri N.C., Kumar A., McWilliams B.A., Vogel S.C., Bicknell J., Beyerlein I.J., Knezevic M. Experimental characterization and crystal

plasticity modeling of anisotropy, tension-compression asymmetry, and texture evolution of additively manufactured Inconel 718 at room and elevated temperatures. *International Journal of Plasticity*. 2020;125:63–79. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2019.09.002>

22. Bai Y., Zhao C., Zhang Y., Chen J., Wang H. Additively manufactured CuCrZr alloy: Microstructure, mechanical properties and machinability. *Materials Science and Engineering: A*. 2021;819:141528. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141528>

### Сведения об авторах



### Information about the Authors

**Арсений Вячеславович Репнин** – инженер лаборатории «Синтез новых материалов и конструкций» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (СПбПУ)

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

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

**Евгений Владиславович Борисов** – к.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории «Синтез новых материалов и конструкций» СПбПУ

 **ORCID:** 0000-0003-2464-6706

 **E-mail:** evgenii.borisov@icloud.com

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

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

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

**Никита Александрович Голубков** – ведущий инженер лаборатории «Синтез новых материалов и конструкций» СПбПУ

 **ORCID:** 0009-0009-6785-1444

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

**Arseny V. Repnin** – Engineer, Laboratory “Synthesis of new materials and structures”, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (SPbPU)

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

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

**Evgeny V. Borisov** – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, Laboratory “Synthesis of new materials and structures”, SPbPU

 **ORCID:** 0000-0003-2464-6706

 **E-mail:** evgenii.borisov@icloud.com

**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

**Nikita A. Golubkov** – Lead Engineer, Laboratory “Synthesis of new materials and structures”, SPbPU

 **ORCID:** 0009-0009-6785-1444

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

### Вклад авторов



### Contribution of the Authors

**A. V. Repnin** – проведение экспериментов, обработка полученных результатов, написание черновика статьи.

**E. V. Borisov** – планирование экспериментов, написание статьи, участие в обсуждении результатов.

**A. A. Popovich** – концептуализация идеи, определение цели работы и ее задач, участие в обсуждении результатов.

**N. A. Golubkov** – проведение испытаний на растяжение и сжатие, обработка полученных результатов.

**A. V. Repnin** – conducted experiments, processed the results, and wrote the initial draft manuscript.

**E. V. Borisov** – planned experiments, wrote the manuscript, and participated in discussions about the results.

**A. A. Popovich** – conceptualized the idea, determined the purpose of the work, and participated in discussions about the results.

**N. A. Golubkov** – carried out tensile and compression tests, and processed the results obtained.

Статья поступила 27.06.2023 г.  
 Доработана 15.08.2023 г.  
 Принята к публикации 18.08.2023 г.

Received 27.06.2023  
 Revised 15.08.2023  
 Accepted 18.08.2023



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 <sup>✉</sup>, 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. Replin, A. A. Popovich,  
N. G. Razumov, A. K. Mazeeva

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University  
29 Polytekhnikeskaya 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., Replin 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 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 «Rapidea», 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 картриджа 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

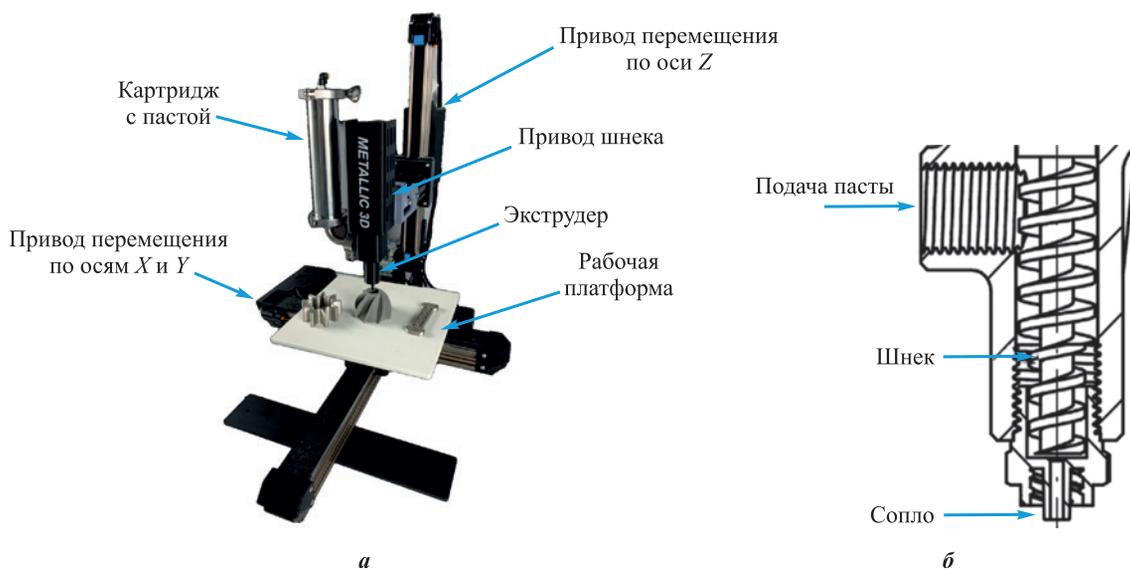


Рис. 1. Изображение 3D-принтера, работающего по технологии MPD (Metallic 3D, а), и схема экструдера (б)

Fig. 1. MPD 3D printer (Metallic 3D, a) and extruder diagram (b)

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

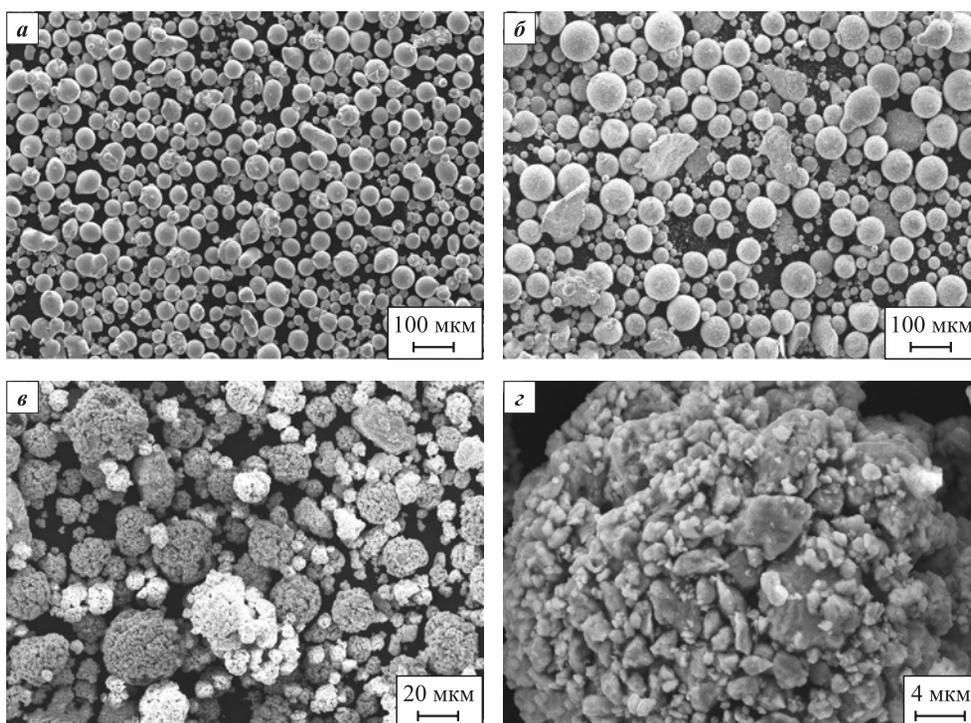


Рис. 2. Морфология металлических порошков

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

Fig. 2. Morphology of metal powders:

*a* – 316L steel; *б* – CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub> HEA; *в*, *г* – 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 суши.

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<sub>0,25</sub> и 316L–CrMoNbWV после формирования. Из рис. 3, *a* видно, что в образце 316L–CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub> без переходной зоны из смеси порошков имеется преимущественно ровная граница с небольшим смешиванием двух сплавов. Образец 316L–CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub> 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<sub>0,25</sub> и 316L–CrMoNbWV при съемке металлографических шлифов.

Из анализа металлографических шлифов видно, что граница раздела между 316L и CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub> в мультиматериальных образцах системы сталь 316L–CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub> не имеет разрывов, несплошностей и других дефектов и отличается достаточной плавностью перехода от одного сплава к другому (рис. 4, *a*). Граница раздела между 316L и CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub> + 316L также не имеет разрывов, несплошностей и других дефектов, но является менее выраженной по сравнению с границей раздела между 316L и CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub> (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<sub>0,25</sub> 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

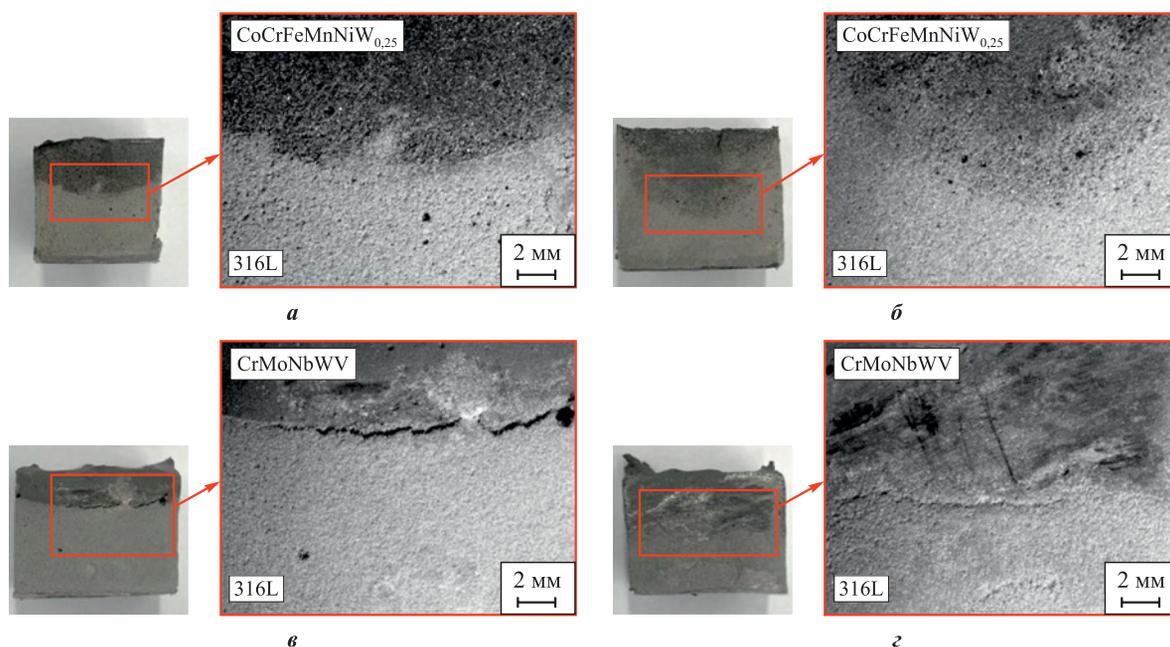


Рис. 3. Исследование переходных зон мультиматериальных образцов («зеленые» детали) систем сталь 316L–CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub> (*a*, *б*) и сталь 316L–CrMoNbWV (*в*, *г*)

*a*, *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<sub>0,25</sub> (*a*, *б*) and 316L–CrMoNbWV (*в*, *г*) systems

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

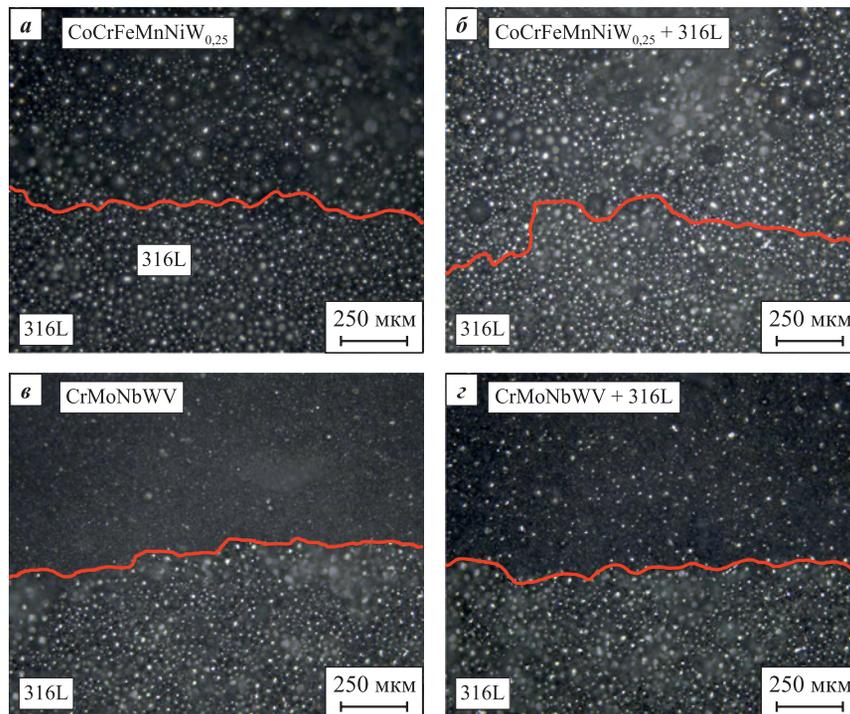


Рис. 4. Исследование границы раздела в мультиматериальных образцах («зеленые» детали) систем сталь 316L–CoCrFeMnNiW<sub>0,25</sub> (а, б) и сталь 316L–CrMoNbWV (в, з)

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> (а, 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: желателен 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 следующий этап 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  $1373 \pm 19$  °C до  $1403 \pm 16$  °C, при этом температура плавления стали 316L – от  $1402 \pm 15$  °C до  $1435 \pm 30$  °C [26]. Следовательно, режимы спекания, которые использовались для стали 316L, не подойдут для спекания мультиматериальных образцов системы 316L– $\text{CoCrFeMnNiW}_{0,25}$  и должны быть изменены: температуру надо снизить на 30–45 °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

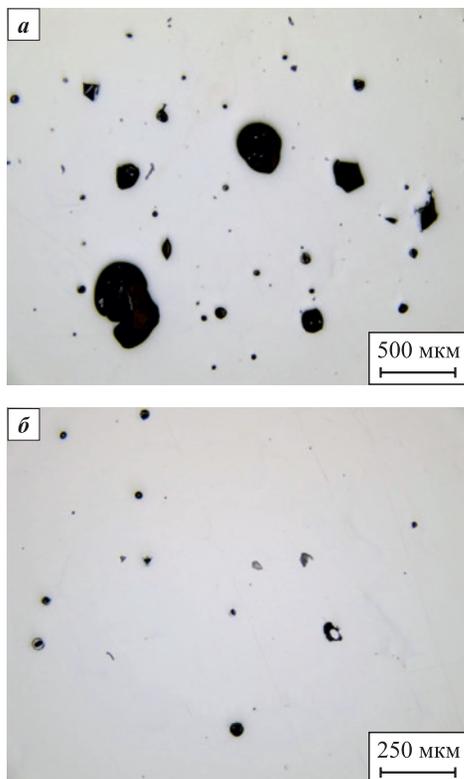


Рис. 5. Металлографический шлиф спеченного образца из стали 316L

*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

спеченный 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 спеченного 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 «Ахалит 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, спеченного из металлической пасты из стали 316L, намного больше, чем у зерен спеченных образцов из стали 316L, изготовленных с помощью струйного нанесения связующего или экструзии материала [28; 29]. Это может быть связано с тем, что

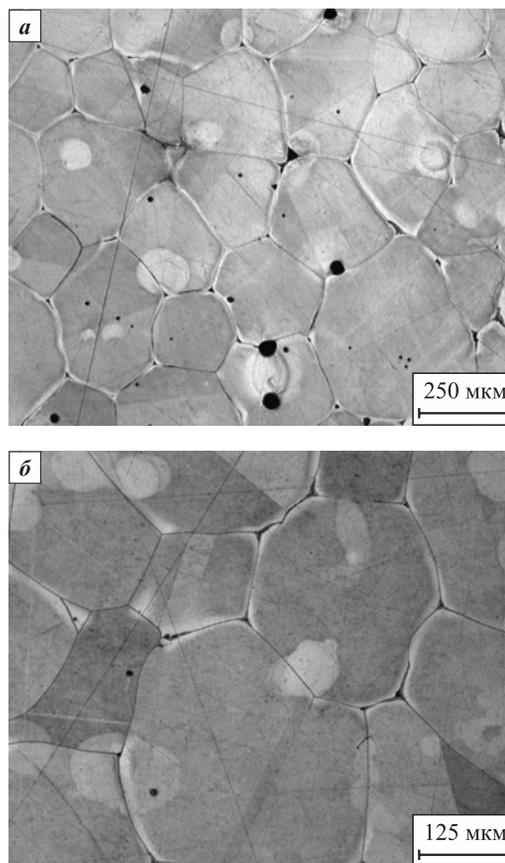


Рис. 6. Микроструктура спеченного образца из стали 316L

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

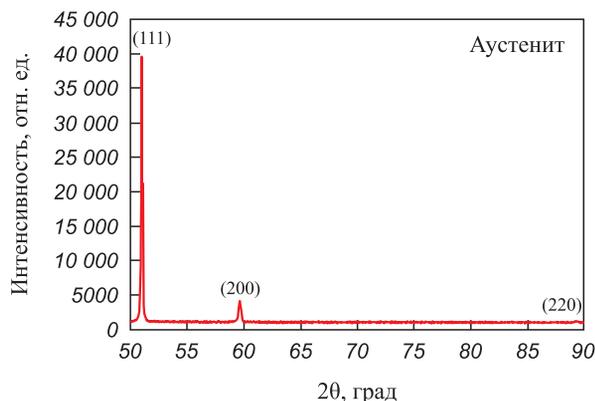


Рис. 7. Фазовый состав спеченного образца из стали 316L

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 зёрнами 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.mser.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., Sevvel 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 thermo-responsive 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., Mazeveva 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



**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.

## Contribution of the Authors

**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



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-73-80>Научная статья  
Research article

## Изготовление мультиматериальных образцов из сплавов ВЖ159 и БрХЦрТ В методом СЛП: численное компьютерное моделирование и экспериментальные результаты

А. В. Орлов , А. В. Репнин, Э. М. Фарбер,  
Е. В. Борисов, А. А. Попович

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

 [orlov\\_alexey88@mail.ru](mailto:orlov_alexey88@mail.ru)

**Аннотация.** Изготовление мультиматериальных изделий методом послойного синтеза кроет в себе множество вопросов, связанных как с технологическими параметрами и подготовкой оборудования, так и с короблениями и внутренними напряжениями получаемых деталей. В данной статье показана возможность моделирования процесса селективного лазерного плавления (СЛП) в части создания мультиматериальных деталей на примере образцов из никелевого сплава ВЖ159 и медного сплава БрХЦрТ В. Результаты численного моделирования процесса печати были верифицированы на основе изготовленных образцов. Исследуемый образец был разделен на 3 части по вертикали: нижняя и верхняя части изготавливались из сплава ВЖ159, центральная – из сплава БрХЦрТ В. Для проведения численного моделирования использовались такие же технологические параметры, как и для печати. Последовательно решались задачи термического и механического анализ для каждой из частей мультиматериального образца с передачей результатов расчета предшествующей задачи в начальные условия последующей задачи. В результате проведенного исследования установлено, что полученные результаты моделирования являются показательными, однако не совсем точно описывают деформацию образца, изготовленного методом СЛП. Численные значений деформаций, полученные по результатам моделирования, несколько меньше, чем реальные, что связано с несовершенством выбранных алгоритмов расчета. Для возможности дальнейшего использования численного компьютерного моделирования процесса выращивания мультиматериальных образцов методом СЛП необходимо реализовать непрерывный процесс моделирования, без перехода между частями образца, когда одна часть начинает рассматриваться системой как подложка. Необходим учет непрерывного изготовления образца и, соответственно, непрерывного деформирования и накопления напряжений.

**Ключевые слова:** мультиматериал, термический и механический анализ, моделирование процесса, селективное лазерное плавление, ВЖ159, БрХЦрТ В, деформация

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-30004, <https://rscf.ru/project/23-79-30004/>.

**Для цитирования:** Орлов А.В., Репнин А.В., Фарбер Э.М., Борисов Е.В., Попович А.А. Изготовление мультиматериальных образцов из сплавов ВЖ159 и БрХЦрТ В методом СЛП: численное компьютерное моделирование и экспериментальные результаты. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2024;18(1):73–80. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-73-80>

# Simulating multi-material specimen manufacturing from VZh159 and CuCr1Zr alloys via SLM method: Computational modeling and experimental findings

A. V. Orlov<sup>✉</sup>, A. V. Repnin, E. M. Farber,  
 E. V. Borisov, A. A. Popovich

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

✉ orlov\_alexey88@mail.ru

**Abstract.** Manufacturing of multi-material products through layer-by-layer synthesis poses various challenges encompassing process parameter optimization, equipment calibration, and the mitigation of warping and internal stresses within the manufactured parts. The article investigates the feasibility of simulating the selective laser melting (SLM) process for manufacturing multi-material components, exemplified through specimens composed of the VZh159 nickel alloy and CuCr1Zr copper alloy. The study entails numerical simulations of the printing process, which were then validated against real specimens produced through SLM. Each test specimen was vertically divided into three parts: the top and bottom sections consisted of the VZh159 alloy, while the central part was composed of the CuCr1Zr alloy. Simulations involved using identical process parameters as employed in the printing process. Thermal and mechanical analyses for each part of the multi-material specimen were sequentially addressed, transferring the outcomes of the preceding analysis as initial conditions for subsequent calculations. The study concludes that while the obtained simulation results are indicative, they do not precisely capture the deformation observed in the specimens manufactured via the SLM method. The numerical values of deformations derived from simulation results slightly underestimate the actual deformations, attributed to limitations in the chosen calculation algorithms. For future utilization of numerical computer simulation in the SLM manufacturing of multi-material specimens, the study suggests the necessity of implementing a seamless, continuous simulation process without transitions between different parts of the specimen. This entails considering the entire manufacturing process without segregating sections, ensuring a comprehensive account of continuous deformation and stress accumulation throughout fabrication.

**Keywords:** multi-material, thermal and mechanical analysis, simulation of the process, selective laser melting, VZh159, CuCr1Zr, deformation

**Acknowledgements:** The research was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-79-30004, <https://rscf.ru/project/23-79-30004/>.

**For citation:** Orlov A.V., Repnin A.V., Farber E.M., Borisov E.V., Popovich A.A. Simulating multi-material specimen manufacturing from VZh159 and CuCr1Zr alloys via SLM method: Computational modeling and experimental findings. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(1):73–80. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-73-80>

## Введение

На сегодняшний день многие высокотехнологичные инженерные задачи требуют применения изделий из металлов и сплавов с улучшенными и индивидуальными специфическими свойствами, которые невозможно достичь при использовании единого состава материала на всем протяжении изделия [1]. В решении таких задач могут помочь мультиматериалы – это включение в состав изделия нескольких материалов или сплавов, что позволяет объединять их свойства или обеспечивать точечное распределение последних для достижения требуемых качеств (локальная износостойкость, высокая теплопроводность, теплоизоляция, стойкость к химической коррозии и т.д.) в определенных местах изделия или детали [2].

В классификацию мультиматериалов входят такие композиции, как полимер–металл, металл–металл (би-

металл), металл–керамика и др. [3]. Биметаллические изделия представляют собой комбинации двух металлов или сплавов, которые могут быть получены путем соединения указанных материалов с помощью сварки или пайки, что позволяет устранить их недостатки, сохраняя при этом желаемые свойства каждого из них [4]. Например, медные сплавы (GRCop-84) обладают очень высокой теплопроводностью для более быстрого охлаждения, прочностью при повышенных температурах с низким тепловым расширением и значительной стойкостью к окислению, что позволяет использовать их в камерах сгорания и сопловых втулках регенеративно-охлаждаемых ракетных двигателей (футеровка сопла), а также в областях с высокотемпературными потоками газов [5; 6]. В свою очередь, сплавы на основе никеля (например, Inconel 718) представляют собой устойчивые к высокотемпературной коррозии материалы,

применяемые в аэрокосмической промышленности, особенно в газотурбинных и ракетных двигателях, ввиду высокой прочности на растяжение и на разрыв наряду со стойкостью к окислению при повышенных температурах. Однако данные сплавы обладают низкой теплопроводностью [7; 8]. Соответственно, нанесение медных сплавов на никелевые (типа Inconel 718 или его аналоги) позволит улучшить теплопроводность изделий при сохранении их прочностных характеристик [5].

Для создания указанных изделий возможно применение как классических технологий, так и аддитивных с возможностью изготовления изделий со сложной (развитой) геометрией [1; 3]. На текущий момент уже имеются научные работы, описывающие особенности получения биметаллических и функционально-градиентных изделий типа «никелевый сплав – медный сплав» (In718–Cu; In718–GRCop-84) как с помощью процесса прямого подвода энергии и материала [5; 6; 9], так и с использованием процессов синтеза на подложке – например, селективного лазерного плавления (СЛП) [10; 11]. Процесс СЛП обладает большим количеством параметров, влияющих на результирующие свойства и наличие внутренних напряжений и дефектов в получаемых изделиях и материалах [12–14]. Отработка параметров процесса для достижения наилучших результатов является важной незаменимой частью процесса выращивания изделий [15]. Использование численного компьютерного моделирования позволяет снизить длительность отработки и уменьшить стоимость возможных ошибок, в особенности при получении изделий со сложной геометрией [16–18].

На сегодняшний день моделирование процесса СЛП представлено достаточно широко [14; 16; 17; 19], однако предложенные работы не охватывают вопросы моделирования изготовления изделий из мультиматериалов, в частности биметаллических изделий. Соответственно, для дальнейшего развития и эффективного применения аддитивных технологий в получении биметаллических изделий/деталей различного назначения необходимо рассмотреть возможность моделирования процесса СЛП таких изделий.

Цель данной работы – проведение численного компьютерного моделирования процесса изготовления мультиматериальных образцов из никелевого сплава ВЖ159 и медного сплава БрХЦрТ В методом СЛП и верифицирование полученных результатов на основе изготовленных образцов.

## Использованные материалы и методы

Численное компьютерное моделирование процесса выращивания мультиматериальных образцов методом СЛП реализовано с помощью пакета конечно-

элементного анализа «ANSYS Workbench 2019 R2» с использованием модулей «Transient Thermal» и «Static Structural» [20]. Модель образца с указанием материала каждой из трех его частей (верхней, средней и нижней) представлена на рис. 1. Для реализации моделирования проводилось последовательное решение термомеханической задачи для каждой части образца – сначала термической задачи (в модуле «Transient Thermal»), потом механической (в модуле «Static Structural»). Блок-схема численного компьютерного моделирования представлена на рис. 2.

В ходе моделирования процесса выращивания изделия методом СЛП применялись следующие параметры этого процесса: для сплава ВЖ159 – мощность лазера 275 Вт, скорость сканирования 760 мм/с, расстояние между проходами лазера 0,1 мм, толщина слоя 0,05 мм; для сплава БрХЦрТ В – мощность лазера 400 Вт, скорость сканирования 300 мм/с, расстояние между проходами лазера 0,15 мм, толщина слоя 0,05 мм. Физико-механические свойства сплавов, используемых в процессе моделирования, представлены в таблице.

Для изготовления образцов биметаллических материалов применяли сферические порошки сплава ВЖ159 (квантили распределения  $d_{10} = 17$  мкм,  $d_{50} = 32$  мкм,  $d_{90} = 55$  мкм) и сплава БрХЦрТ В ( $d_{10} = 14$  мкм,  $d_{50} = 29$  мкм,  $d_{90} = 52$  мкм). СЭМ-изображения частиц этих порошков представлены на рис. 3.

Изготовление образцов осуществлялось в инертной газовой атмосфере с помощью установки SLM280HL (SLM Solutions GmbH, Германия), оснащенной иттербиевым волоконным лазером с длиной волны 1070 нм, максимальной мощностью 400 Вт, минимальным диаметром лазерного луча 80 мкм и максимальной скоростью сканирования 15 м/с. Верхние и нижние части образцов изготавливались из ВЖ159, средние – из БрХЦрТ В.

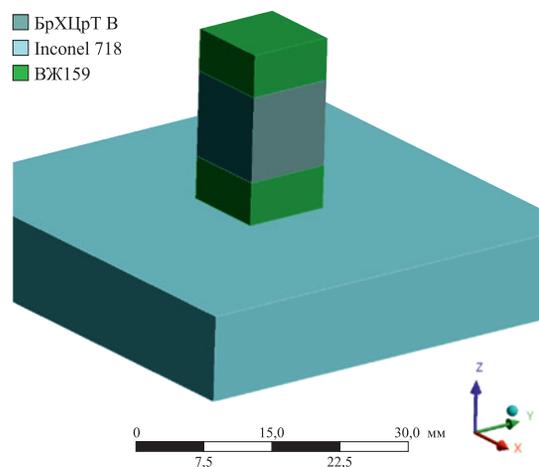


Рис. 1. Исходная модель мультиматериального образца

Fig. 1. Initial design of the multi-material specimen

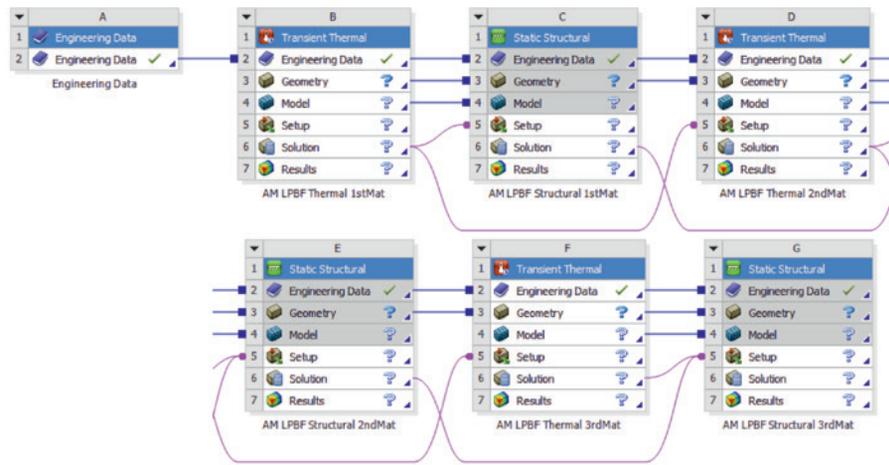


Рис. 2. Блок-схема численного компьютерного моделирования изготовления мультиматериальных образцов

Fig. 2. Block diagram of computer simulation for manufacturing multi-material specimens

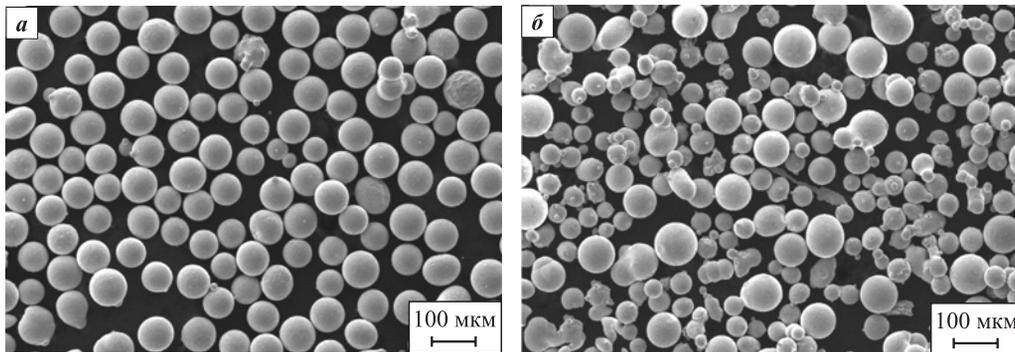


Рис. 3. СЭМ-изображения используемых в исследовании порошков сплавов БрХЦрТ В (а) и ВЖ159 (б)

Fig. 3. SEM image of CuCr1Zr (a) and VZh159 (b) alloy powders used in the study

### Физико-механические свойства моделируемых сплавов

#### Physical and mechanical properties of modeled alloys

Сплав	Температура, °С	Плотность, кг·м <sup>3</sup>	Коэффициент температурного расширения, 10 <sup>-5</sup> °С <sup>-1</sup>	Теплопроводность, Вт/(м·°С)	Удельная теплоемкость, Дж/(кг·°С)	Упругость	
						Модуль Юнга, ГПа	Коэффициент Пуассона
ВЖ159	25	8,43	11,47	11,01	0,39	213,18	0,31270
	100	8,41	11,82	12,19	0,41	208,37	0,31473
	500	8,27	13,85	18,38	0,47	180,35	0,32554
	1000	8,04	16,41	26,03	0,56	139,68	0,33905
	1100	7,99	16,92	27,55	0,71	130,79	0,34175
	1350	7,65	25,68	27,67	0,69	–	–
	2000	7,09	31,97	35,97	0,76	–	–
БрХЦрТ В	25	8,93	16,34	92,97	0,01	129,53	0,34903
	100	89,00	16,59	101,86	0,01	125,96	0,35319
	500	8,71	18,15	134,91	0,01	101,42	0,37662
	1000	8,43	20,40	162,42	0,01	57,78	0,40650
	1100	8,10	35,51	160,79	5,17	–	–
	1350	7,76	38,22	167,71	0,50	–	–
	2000	7,18	41,26	180,12	0,50	–	–

Визуальный анализ полученных образцов проводился с помощью светового оптического микроскопа «Leica DMI 5000» (Leica Microsystems, Германия). Резку образцов выполняли электроэрозионным методом.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 4 представлены результаты моделирования процесса изготовления мультиматериальных образцов методом СЛП – поля деформаций образца, определяемые по оси  $Y$ . Хорошо видно, что происходит деформирование сторон образца вовнутрь. Максимальная деформация составила 83 мкм.

Можно отметить, что наибольшему деформированию подвержена середина образца, изготовленная из БрХЦрТ В. Также наблюдаются сильные деформации верхней части образца, выполненной из ВЖ159, в особенности на границах раздела материалов.

На рис. 5 приведены результаты моделирования – определяемые поля напряжений после изготовления мультиматериальных образцов методом СЛП. Наибольшие значения напряжений наблюдаются на углах образца на границах раздела, где они составляют около 900 МПа. Отмечается наличие повышенных значений напряжений (400–500 МПа) для верхней части образца, изготовленной из ВЖ159.

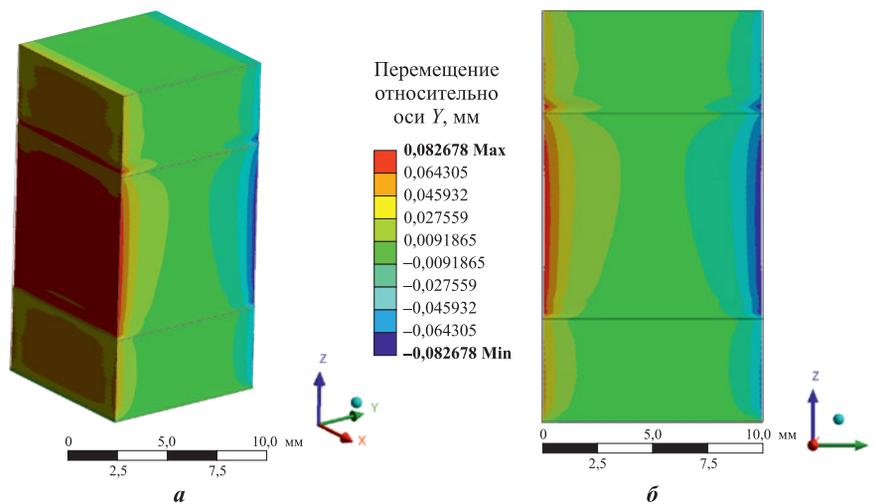


Рис. 4. Результаты моделирования процесса изготовления мультиматериального образца – его деформации по оси  $Y$

$a$  – общий вид,  $b$  – вид в плоскости  $X$

Fig. 4. Results of simulating of multi-material specimen manufacturing – specimen deformation along the  $Y$  axis  
 $a$  – general view,  $b$  – view in the  $X$  plane

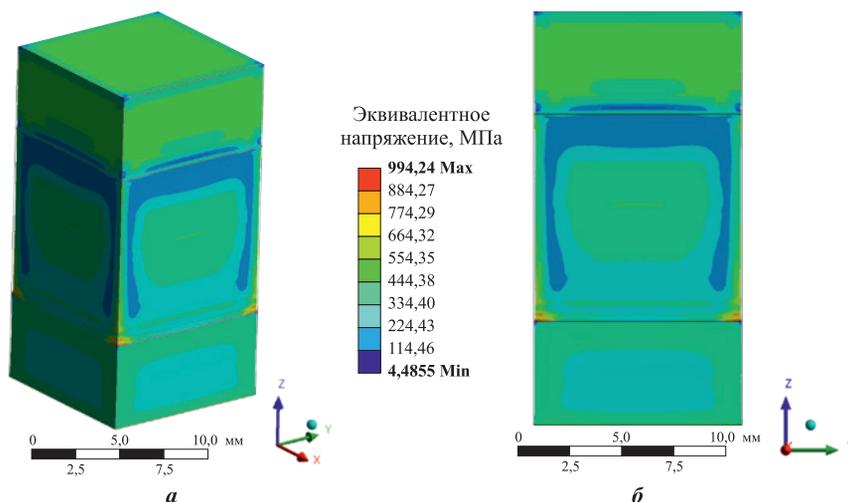


Рис. 5. Результаты моделирования процесса изготовления мультиматериального образца – напряжения образца

$a$  – общий вид,  $b$  – вид в плоскости  $X$

Fig. 5. Results of simulating of multi-material specimen manufacturing – specimen stress  
 $a$  – general view,  $b$  – view in the  $X$  plane

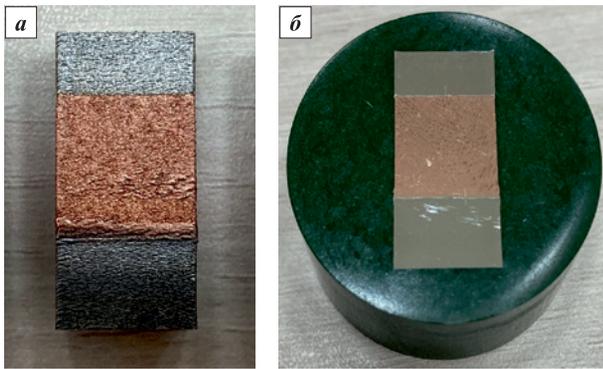


Рис. 6. Изготовленный мультиматериальный образец (а) и подготовленный шлиф образца (б)

Fig. 6. Manufactured multi-material specimen (a) and thin section prepared from the specimen (b)

Наименьшие значения напряжений составили не более 100 МПа.

На рис. 6 представлены мультиматериальные образцы, изготовленные методом СЛП. При визуальном осмотре серьезных деформаций или дефектов (трещин, разрушений) обнаружено не было.

На рис. 7 показана верификация моделирования деформации образца, полученного методом СЛП, на границе раздела между верхней его частью (из ВЖ159) и средней (из БрХЦрТ В).

Видно (рис. 7, а), что деформации на границе раздела верхней и средней частей образца при моделировании составили 64–83 мкм. При этом изгиб идет вовнутрь у верхней и средней частей образца по отдельности, двумя участками. У экспериментально изготовленного методом СЛП образца (рис. 7, б) деформации на границе раздела составили около 100 мкм, что несколько превышает полученные при моделировании значения (наибольшее отклонение – 36 мкм). Наблюдается изгиб вовнутрь с максимальной деформацией вблизи границы раздела, в основном в средней части образца, изготовленной из БрХЦрТ В.

Различие между результатами моделирования и экспериментальными данными может быть связано с особенностью расчетов при моделировании: после начала расчета изготовления верхней части образца из ВЖ159 его средняя часть уже не участвует в определении напряжений и деформаций, поскольку система рассматривает ее как подложку. Это создает определенные ограничения в получаемых значениях напряжений и деформаций. Можно предположить, что различный характер деформирования образцов, когда моделируемый образец деформировался в двух отдельных участках, обусловлен непосредственно вышеописанным явлением. Это является определенным ограничением возможности использования моделирования процесса изготовления мультиматериалов методом СЛП.

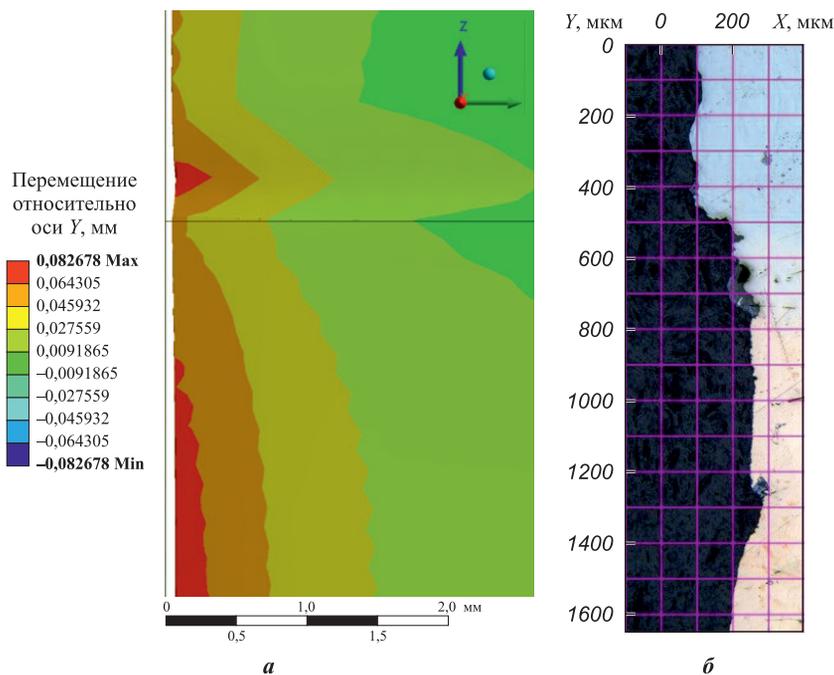


Рис. 7. Верификация моделирования деформации мультиматериального образца, изготовленного методом СЛП, на границе раздела между верхней и средней частями из сплавов соответственно ВЖ159 и БрХЦрТ В

а – результаты моделирования, б – экспериментально изготовленный образец

Fig. 7. Validation of deformation simulation at the interface between the top and middle parts of the VZh159 and CuCr1Zr alloys in the multi-material specimen produced by SLM

а – simulation results, б – experimental specimen

В то же время полученные при моделировании значения деформаций в целом достаточно показательны и близки к экспериментальным значениям. Однако для более сложных конструкций необходима оптимизация системы для более точного соответствия реальным результатам.

## Выводы

В результате выполнения работы проведено численное компьютерное моделирование процесса изготовления мультиматериальных образцов из никелевого сплава ВЖ159 и медного сплава БрХЦрТВ и осуществлено верифицирование полученных результатов. На основании результатов проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Полученные результаты моделирования являются показательными, однако не совсем точно описывают деформацию образца, изготовленного методом СЛП. Численные значения деформаций по результатам моделирования (64–83 мкм) несколько меньше, чем реальные (около 100 мкм), что связано с несовершенством выбранных алгоритмов расчета, когда после начала расчета изготовления верхней части образца средняя его часть уже не участвует в расчете и воспринимается системой как подложка.

2. Для возможности дальнейшего использования численного компьютерного моделирования процесса выращивания мультиматериальных образцов методом СЛП необходимо реализовать непрерывный процесс моделирования, без перехода между частями образца, когда одна его часть начинает рассматриваться системой как подложка. Необходим учет непрерывного изготовления образца и, соответственно, непрерывного деформирования и накопления напряжений.

## Список литературы / References

- Bandyopadhyay A., Zhang Y., Onuike B. Additive manufacturing of bimetallic structures. *Virtual and Physical Prototyping*. 2022;17(2):256–294. <https://doi.org/10.1080/17452759.2022.2040738>
- Wang D., Liu L., Deng G., Deng C., Bai Y., Yang Y., Wu W., Chen J., Liu Y., Wang Y., Lin X., Han C. Recent progress on additive manufacturing of multi-material structures with laser powder bed fusion. *Virtual and Physical Prototyping*. 2022;17(2):329–365. <https://doi.org/10.1080/17452759.2022.2028343>
- Nazir A., Gokcekaya O., Md Masum Billah K., Ertugrul O., Jiang J., Sun J., Hussain S. Multi-material additive manufacturing: A systematic review of design, properties, applications, challenges, and 3D printing of materials and cellular metamaterials. *Materials & Design*. 2023;226:111661. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111661>
- Hasanov S., Alkunte S., Rajeshirke M., Gupta A., Huseynov O., Fidan I., Alifui-Segbaya F., Rennie A. Review on additive manufacturing of multi-material parts: progress and challenges. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*. 2022;6(1):4. <https://doi.org/10.3390/jmmp6010004>
- Onuike B., Heer B., Bandyopadhyay A. Additive manufacturing of Inconel 718–Copper alloy bimetallic structure using laser engineered net shaping (LENS™). *Additive Manufacturing*. 2018;21:133–140. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.02.007>
- Balkan M.E., Aydoğan E., Işık M., Derin B., Koç B. Directed energy deposition process development for functionally gradient Copper–Inconel 718 materials. *Journal of Additive Manufacturing Technologies*. 2021;1(3):581–581. <https://doi.org/10.18416/JAMTECH.2111581>
- Ghorbanpour S., Alam M.E., Ferreri N.C., Kumar A., McWilliams B.A., Vogel S.C., Bicknell J., Beyerlein I.J., Knezevic M. Experimental characterization and crystal plasticity modeling of anisotropy, tension-compression asymmetry, and texture evolution of additively manufactured Inconel 718 at room and elevated temperatures. *International Journal of Plasticity*. 2020;125:63–79. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2019.09.002>
- Popovich A.A., Sufiarov V.S., Polozov I.A., Borisov E.V. Microstructure and mechanical properties of Inconel 718 produced by SLM and subsequent heat treatment. *Key Engineering Materials*. 2015;651–653:665–670. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.651-653.665>
- Onuike B., Bandyopadhyay A. Bond strength measurement for additively manufactured Inconel 718–GRCop84 copper alloy bimetallic joints. *Additive Manufacturing*. 2019;27:576–585. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.04.003>
- Marques A., Cunha Â., Gasik M., Carvalho O., Silva F.S., Bartolomeu F. Inconel 718–copper parts fabricated by 3D multi-material laser powder bed fusion: a novel technological and designing approach for rocket engine. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2022;122(3-4):2113–2123. <https://doi.org/10.1007/s00170-022-10011-x>
- Walker J., Middendorf J.R., Lesko C.C.C., Gockel J. Multi-material laser powder bed fusion additive manufacturing in 3-dimensions. *Manufacturing Letters*. 2022;31:74–77. <https://doi.org/10.1016/j.mfglet.2021.07.011>
- Papazoglou E.L., Karkalos N.E., Karmiris-Obratański P., Markopoulos A.P. On the modeling and simulation of SLM and SLS for metal and polymer powders: A review. *Archives of Computational Methods in Engineering*. 2022;29:941–973. <https://doi.org/10.1007/s11831-021-09601-x>
- Wei C., Zhang Z., Cheng D., Sun Z., Zhu M., Li L. An overview of laser-based multiple metallic material additive manufacturing: from macro- to micro-scales. *International Journal of Extreme Manufacturing*. 2021;3(1):012003. <https://doi.org/10.1088/2631-7990/abce04>
- Song X., Feih S., Zhai W., Sun C.N., Li F., Maiti R., Wei J., Yang Y., Oancea V., Romano Brandt L., Korsunsky A.M. Advances in additive manufacturing process simulation: Residual stresses and distortion predictions in complex metallic components. *Materials & Design*. 2020;193:108779. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108779>
- 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. *Mate-*

- rials Today Communications*. 2023;35:105538.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105538>
16. Gh Ghanbari P., Mazza E., Hosseini E. Adaptive local-global multiscale approach for thermal simulation of the selective laser melting process. *Additive Manufacturing*. 2020; 36:101518. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101518>
  17. Zhou R., Liu H., Wang H. Modeling and simulation of metal selective laser melting process: a critical review. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2022;121(9-10):5693–5706.  
<https://doi.org/10.1007/s00170-022-09721-z>
  18. Bouabbou A., Vaudreuil S. Understanding laser-metal interaction in selective laser melting additive manufacturing through numerical modelling and simulation: A review. *Virtual and Physical Prototyping*. 2022;17(3):543–562.  
<https://doi.org/10.1080/17452759.2022.2052488>
  19. Laakso P., Riipinen T., Laukkanen A., Andersson T., Jokinen A., Revuelta A., Ruusuvoori K. Optimization and simulation of SLM process for high density H13 tool steel parts. *Physics Procedia*. 2016;83:26–35.  
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.08.004>
  20. Nagesha B.K., Anand Kumar S., Vinodh K., Pathania A., Barad S. A thermo-mechanical modelling approach on the residual stress prediction of SLM processed HPNGV aeroengine part. *Materials Today: Proceedings*. 2021;44: 4990–4996. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.940>

### Сведения об авторах



**Алексей Валерьевич Орлов** – научный сотрудник лаборатории «Дизайн материалов и аддитивного производства» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (СПбПУ)

ORCID: 0000-0002-0090-0442

E-mail: orlov\_alexey88@mail.ru

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

ORCID: 0009-0001-3157-3317

E-mail: repnin\_arseniy@mail.ru

**Эдуард Михайлович Фарбер** – инженер лаборатории «Синтез новых материалов и конструкций» СПбПУ

ORCID: 0009-0007-8830-9887

E-mail: d.farber2010@yandex.ru

**Евгений Владиславович Борисов** – к.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории «Синтез новых материалов и конструкций» СПбПУ

ORCID: 0000-0003-2464-6706

E-mail: evgenii.borisov@icloud.com

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

ORCID: 0000-0002-5974-6654

E-mail: popovicha@mail.ru

### Information about the Authors

**Aleksei V. Orlov** – Researcher, Laboratory “Design of materials and additive manufacturing”, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (SPbPU)

ORCID: 0000-0002-0090-0442

E-mail: orlov\_alexey88@mail.ru

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

ORCID: 0009-0001-3157-3317

E-mail: repnin\_arseniy@mail.ru

**Eduard M. Farber** – Engineer, Laboratory “Synthesis of new materials and structures”, SPbPU

ORCID: 0009-0007-8830-9887

E-mail: d.farber2010@yandex.ru

**Evgeny V. Borisov** – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, Laboratory “Synthesis of new materials and structures”, SPbPU

ORCID: 0000-0003-2464-6706

E-mail: evgenii.borisov@icloud.com

**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

### Вклад авторов



**А. В. Орлов** – проведение экспериментов, обработка полученных результатов, участие в обсуждении результатов, формирование выводов исследования.

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

**Э. М. Фарбер** – критический анализ литературы, написание статьи, участие в обсуждении результатов.

**Е. В. Борисов** – планирование экспериментов, изготовление образцов, участие в обсуждении результатов.

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

### Contribution of the Authors

**A. V. Orlov** – conducted experiments, processed experimental data, contributed to result analysis and discussion, drew conclusions from the study.

**A. V. Repnin** – conducted experiments, processed experimental data, authored the manuscript, contributed to result analysis and discussion.

**E. M. Farber** – conducted critical literature analysis, contributed to manuscript writing, participated in result analysis and discussion.

**E. B. Borisov** – planned and executed experiments, handled specimen manufacturing, contributed to result analysis and discussion.

**A. A. Popovich** – developed key conceptual ideas, outlined the study’s objectives, contributed to result analysis and discussion.

Статья поступила 28.06.2023 г.  
Доработана 19.10.2023 г.  
Принята к публикации 23.10.2023 г.

Received 28.06.2023  
Revised 19.10.2023  
Accepted 23.10.2023



УДК 621.762.2

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-81-94>Научная статья  
Research article

## Механические свойства стали с высоким содержанием азота, полученной методом селективного лазерного плавления с использованием механически легированных сфероидизированных порошков

Н. Е. Озерской , Н. Г. Разумов, А. О. Силин,  
Е. В. Борисов, А. А. Попович

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

 [nikolaiozerskoi@yandex.ru](mailto:nikolaiozerskoi@yandex.ru)

**Аннотация.** В последние годы развитие аддитивных технологий является одной из приоритетных задач отраслей. Аддитивные технологии позволяют, прежде всего, эффективно реализовывать любые конструкторские и инженерные идеи в таких высокотехнологичных отраслях, как авиастроение, двигателестроение, ракетостроение. Расширение номенклатуры стандартизованных материалов для аддитивных технологий будет способствовать их внедрению в массовое производство. Значительный интерес представляет возможность использования азотсодержащих жаропрочных порошковых сплавов для изготовления деталей летательных аппаратов сложной формы с применением аддитивных технологий. В данной работе описан полный цикл получения образцов из порошков сплавов со сверхравновесным содержанием азота методом селективного лазерного плавления (СЛП). Механическим легированием были получены 4 различных состава высокоазотистых сталей. Затем порошки этих сталей были обработаны методом плазменной сфероидизации для использования в процессе СЛП. Также методом СЛП были изготовлены образцы для механических испытаний. На каждом этапе процесса порошки подвергались детальному исследованию. Одним из наиболее важных параметров было содержание азота в получаемых порошках. С каждым этапом производства его доля снижалась, но оставалась на уровне сверхравновесного содержания 0,13–0,44 мас. %. Механические испытания показали, что сплавы, полученные методом СЛП, не уступают по своим свойствам сплавам, изготовленным по классическим металлургическим технологиям.

**Ключевые слова:** высокоазотистые стали, сверхравновесное содержание азота, плазменная сфероидизация, механическое легирование, аддитивные технологии, селективное лазерное плавление

**Для цитирования:** Озерской Н.Е., Разумов Н.Г., Силин А.О., Борисов Е.В., Попович А.А. Механические свойства стали с высоким содержанием азота, полученной методом селективного лазерного плавления с использованием механически легированных сфероидизированных порошков. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(1): 81–94. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-81-94>

# Mechanical properties of high-nitrogen steel produced via selective laser melting using mechanically alloyed and spheroidized powders

N. E. Ozerskoi , N. G. Razumov, A. O. Silin,  
 E. V. Borisov, A. A. Popovich

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

 nikolaiozerskoi@yandex.ru

**Abstract.** In recent years, the development of additive technologies has been one of the priority tasks in the sector. Primarily, additive technologies enable the effective implementation of various design and engineering ideas in high-tech industries, such as the aircraft industry, engine technology, and rocket engineering. The expanded range of standardized materials for additive technologies will facilitate their integration into large-scale production. Of significant interest is the potential use of nitrogen-containing heat-resistant powder alloys to produce complex-shaped aircraft parts using additive technologies. This paper describes the complete process of obtaining samples from powders of alloys with superequilibrium nitrogen content using the selective laser melting (SLM) method. Four different compositions of high-nitrogen steels were obtained through mechanical alloying. Subsequently, the powders of these steels underwent processing using the plasma spheroidization method to be utilized in the SLM process. The SLM method was also employed to produce samples for mechanical tests. Throughout each stage of the process, the powders were thoroughly analyzed. One of the most critical parameters was the nitrogen content in the resulting powders. At each subsequent production stage, its proportion decreased, yet it remained at the superequilibrium content level of 0.13–0.44 wt. %. The mechanical tests confirmed that the alloys fabricated by the SLM method are not inferior in terms of their properties compared to those obtained using classical metallurgical technologies.

**Keywords:** high-nitrogen steels, superequilibrium nitrogen content, plasma spheroidization, mechanical alloying, additive technologies, selective laser melting

**For citation:** Ozerskoi N.E., Razumov N.G., Silin A.O., Borisov E.V., Popovich A.A. Mechanical properties of high-nitrogen steel produced via selective laser melting using mechanically alloyed and spheroidized powders. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(1):81–94. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-1-81-94>

## Введение

В настоящее время азот широко применяется в качестве легирующего элемента наряду с Cr, Ni, Mn, Mo и др. [1]. Он позволяет получать стали с уникальным сочетанием прочности, пластичности и коррозионной стойкости. Важнейшим преимуществом азота перед другими легирующими элементами является его доступность в практически неограниченном количестве. Получение азота не требует разрушений поверхности и недр земли, неизбежных при добыче руд.

На сегодняшний день достигнуты значительные результаты в исследовании процессов легирования сталей азотом, природы формирования структуры и взаимосвязи свойств сталей с азотом, предложены новые направления их использования [2–5]. Благодаря особенностям свойств азотсодержащие стали нашли широкое применение в атомной и тепловой энергетике, медицинской промышленности, авиации, автомобилестроении и т.д. Легирование азотом способно придавать стали особые свойства и улучшать характеристики, что дает возможность расширять

области ее использования. На данный момент потенциал легирования азотом еще не полностью раскрыт и исследования в этой области продолжаются.

Анализ литературы показал интерес со стороны ученых к изучению возможности применения азотсодержащих сталей в аддитивных технологиях (АТ). В настоящее время существуют публикации по апробированию азотсодержащих сталей в технологиях селективного лазерного плавления (СЛП) [6; 7], газопорошкового лазерного выращивания (ГПЛВ) [8–15], аддитивного электродугового выращивания (АЭВ) [16–19] и электронно-лучевого аддитивного производства (ЭЛАП) [20–22]. В каждой технологии есть свои особенности.

В работах [6; 7] отмечено, что в процессе СЛП азотсодержащих нержавеющей сталей имеет место эмиссия азота, которая зависит от плотности энергии, пропорциональной мощности лазера и обратно пропорциональной скорости сканирования. В работах [9–14] показана возможность использования порошков азотсодержащих сталей в технологии ГПЛВ. Установлено, что независимо от того, какой технологический газ применяется для подачи

порошка в ванну расплава, содержание азота снижается. Высокие температуры ванны расплава вызывают уменьшение растворимости азота в расплаве и приводят к его дегазации с образованием газовых пор. В работе [15] показано, что в процессе ГПЛВ возможно влиять на эмиссию азота за счет локальных изменений геометрии ванны расплава, которая является функцией плотности энергии. Повышение плотности энергии приводит к увеличению времени жизни ванны расплава и более высоким максимальным температурам жидкой фазы. Если предположить, что азот в основном теряется на стадии плавления, то как повышение максимальной температуры, так и продление срока службы ванны расплава способствуют потере азота. Так же как температура и время жизни ванны расплава, при увеличении плотности энергии возрастали размеры ванны расплава, т.е. ее глубина и площадь.

В работе [19] предложена новая концепция аддитивного электродугового выращивания проволокой для получения чистого аустенита со сверхвысоким содержанием азота. Суть предложенной концепции заключается в одновременной подаче сварочной проволоки из азотсодержащей стали и порошка нитридного сплава в ванну расплава. В процессе растворения нитридного порошка в ванне расплава он диссоциирует и адсорбируется, образуя сталь со сверхравновесным содержанием азота. Авторы отмечают, что в процессе электродугового выращивания проволокой марки HNS6 (Fe–21,6Cr–16,8Mn–2,1Ni–1,2Mo–0,8N) скорость потери азота достигает 17,7 %. В то же время в процессе гибридного электродугового выращивания (при добавлении порошка нитрида в ванну расплава) содержание азота в компактном материале возрастает и может составлять 1,07 мас. % в зависимости от скорости подачи порошка. Содержание феррита значительно снижается. Когда скорость подачи достигает 0,33 г/мин, феррит исчезает, а наплавленный металл имеет полностью аустенитную структуру. Это приводит к улучшению механических характеристик материала.

В работе [20] электронно-лучевым аддитивным методом успешно получена высокоазотистая сталь химического состава Fe–20,7Cr–22,2Mn–0,3Ni–0,6Si–0,15C–0,53N (мас. %). В качестве исходного материала использованы стержни. Показано, что в процессе выращивания происходит значительное выгорание марганца и азота (состав композиции выращенного сплава – Fe–22,9Cr–10,8Mn–0,1Ni–0,6Si–0,1C–0,48N) – это привело к увеличению доли феррита с 20 % в исходном стержне до 40 % в сплаве, полученном методом аддитивных технологий (АТ). Установлено, что механические характеристики сплавов, созданных с помощью АТ и по классическим технологиям, близки друг к другу.

Самой распространенной технологией получения порошков азотсодержащих сталей является газовая атомизация [6; 7; 9; 13; 14; 22–24]. Содержание азота в получаемых порошках не превышает равновесный уровень и зависит от композиции сплава. Ряд исследователей проводили работы по получению порошков стали со сверхравновесным содержанием азота. Авторами [25] изучено влияние состава атмосферы, давления в камере и газовой струи при атомизации на количество азота в порошке сплава Cr17Mn11Mo3N. Показано, что доля азота в атомизированных порошках повышается с увеличением давления в камере в процессе плавки и при распылении. Благодаря синергетическому эффекту между давлением в камере при выплавке и давлением распыления, содержание азота может достигать 0,4 мас. % даже без добавления азотсодержащих компонентов в шихту. На основании полученных результатов был сделан вывод, что размер частиц порошка и содержание азота можно регулировать, контролируя давление распыления и/или давление в камере.

В работе [26] представлены результаты исследований получения порошка нержавеющей стали 17-4PH методом плазменной атомизации проволоки. Авторы показали возможности изготовления порошка с содержанием азота до 0,15 мас. % и его применения в технологии СЛП.

В работе [27] описан метод получения порошков высокоазотистых сталей с использованием процесса плазменного распыления вращающегося электрода. Полученный порошок характеризовался высоким содержанием азота, значительно превышающим его количество в нормальных условиях, и почти идеальной сферической формой частиц. В атмосфере азота в процессе плазменного распыления содержание азота в стальных порошках оставалось на постоянном уровне ~0,6 мас. % N независимо от содержания азота в плазменном газе. Даже при содержании азота 0 % в плазменном газе сталь азотируется до уровня 0,6 мас. % N, поскольку взаимодействия между аргоновой плазмой и окружающим газообразным азотом достаточно для сорбции азота.

В работах [28; 29] порошки сплавов AISI 316L и Fe17Cr11Mn3Mo, полученные газовой атомизацией, азотировали в атмосфере азота под давлением. Показано, что в зависимости от длительности азотирования и состава порошка получают порошки с содержанием азота до 1,3 мас. %. Согласно их анализу, такое содержание азота достигается за счет образования нитрида хрома как на поверхности, так и по сечению частиц порошка. Процесс является малопродуктивным, и возникает вопрос с гомогенностью содержания азота от частицы к частице.

Особенности технологии ГПЛВ позволяют использовать порошковые материалы с несферичес-

кой формой частиц. В работе [8] высокоазотистая аустенитная сталь получена из порошка, синтезированного в процессе механического легирования (МЛ). Показано, что в сплаве сохраняется более 71 % содержания азота от исходной порошковой смеси. По механическим характеристикам материал значительно превосходит сталь 316L.

Кроме того, в родственном для АТ процессе сварки сталей с высоким содержанием азота он склонен к выделению в ванне расплава, что приводит к снижению механических характеристик готовых изделий. Последние несколько десятилетий многие исследователи изучают вопрос повышения содержания азота в твердом растворе в наплавленном материале и уменьшения его потерь за счет образования нитридов или пор. Исследуются следующие методы: 1) оптимизация химического состава для повышения растворимости азота [30–33]; 2) изменение характеристик защитного газа путем увеличения парциального давления азота [34–37] либо добавления поверхностно-активных элементов [38] или многокомпонентной газовой смеси [39] в процессе сварки; 3) использование нитридной порошковой проволоки в качестве подаваемого материала при сварке [40; 41]. Хотя эти методы могут в определенной степени уменьшить потери азота в процессе сварки стали, но содержание азота в сварном соединении или наплавленном металле ниже, чем в основном металле или наполнителе. До сих пор остается проблемой увеличение содержания азота в наплавленном металле или сварном соединении, превышающее содержание азота в присадочном или основном металле.

На основании вышеизложенного поставлены следующие задачи: 1) установить физико-химические закономерности синтеза металлических азотсодержащих жаропрочных порошковых сплавов методом МЛ и плазменной сфероидизации; 2) определить влияние физико-химических параметров процесса СЛП на содержание азота в сплаве и механические свойства получаемого материала.

Исследования выполнены на примере жаропрочной азотсодержащей стали Fe16Cr2,2Ni0,6Mn1,1Mo0,1N, имеющей следующий химический состав, мас. %:

Fe . . . . .	Основа	Ni . . . . .	2,0–2,5
Cr . . . . .	15,0–16,5	C . . . . .	0,12–0,18
Mo . . . . .	0,9–1,3	Si . . . . .	≤0,6
Mn . . . . .	≤0,6	N . . . . .	0,03–0,10

## Материалы и методика исследований

В ходе исследований методом МЛ синтезированы порошковые материалы композиции Fe–16Cr–2,2Ni–0,6Mn–1,1Mo. В качестве источника азота в

процессе синтеза использовали газообразный азот, азотированный феррохром (ФХ20), нитрид хрома (Cr<sub>2</sub>N) и азотированный ферромарганец (Мн87Н6). Для исследования влияния способа введения азота при МЛ на содержание и распределение азота в сплаве изучено 6 композиций: 1) Fe–Cr–Ni–Mn–Mo – механическое легирование в атмосфере азота; 2) Fe–Cr–Ni–FeMnN–Mo – марганец вводили в виде азотированного ферромарганца; 3) Fe–Cr<sub>2</sub>N–Ni–Mn–Mo – внесение хрома в виде нитрида хрома; 4) Fe–FeCrN–Ni–Mn–Mo – хром добавляли в виде азотированного феррохрома; 5) Fe–(0,5Cr–0,5Cr<sub>2</sub>N)–Ni–Mn–Mo и Fe–(0,5Cr–0,5FeCrN)–Ni–Mn–Mo – 50 % от общего содержания хрома введено в виде нитрида хрома или азотированного феррохрома.

Расчет выполнен методом CALPHAD с использованием программы для термодинамических расчетов «ThermoCalc» с пакетом данных TCHEA4.

Экспериментальные исследования по плазменной сфероидизации порошков проводились на установке «TekSphero 15» (Tekna Plasma Systems Inc., Канада). Она оснащена высокочастотным генератором максимальной мощности 15 кВт. Рабочая частота находится в диапазоне от 2 до 4 МГц. Эксперименты проводились на композициях Fe–(0,5Cr–0,5Cr<sub>2</sub>N)–Ni–Mn–Mo, Fe–Cr<sub>2</sub>N–Ni–Mn–Mo, Fe–(0,5Cr–0,5FeCrN)–Ni–Mn–Mo и Fe–FeCrN–Ni–Mn–Mo, полученных в аргоноводородной и аргоноазотной плазме.

Морфологию порошка изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа «SEM Tescan Mira 3» (Tescan, Чехия) с детектором флуоресцентного излучения «X-Flash 6/10» (Bruker, США) и оптического микроскопа «Leica DMI 5000» (Leica Microsystems, Германия). Изображение порошка в поперечном сечении было использовано для оценки его химического состава. Содержание углерода устанавливали абсорбционным методом с помощью анализатора CS-230 (LECO, США, ISO 9556-1989). Определение содержания кислорода и азота проводили методом восстановительного плавления в потоке инертного газа-носителя (гелия) на анализаторе TC-500 (LECO, США, ISO 17053-2005 и ISO 15351-1999). С использованием лазерного дифрактометра «Analysette 22» (Fritsch GmbH, Германия) был исследован гранулометрический состав полученного порошка (ISO 8130-13). Рентгеноструктурный анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре «Bruker D8 Advance» (США) с помощью излучения CuK<sub>α</sub> (1,5406 Å) в диапазоне 2θ = 30÷100°.

Изготовление образцов из азотсодержащих стальных порошков осуществлялось по СЛП-технологии в атмосфере азота с использованием системы селективного лазерного плавления SLM280HL (SLM Solutions GmbH, Любек, Германия), оснащенной YLR-ла-

зером (длина волны 1070 нм, фокусное расстояние ~80 мкм).

Компактирование порошков азотсодержащей стали проводилось по технологии СЛП. Эксперименты выполнены на композициях Fe–(0,5Cr–0,5Cr<sub>2</sub>N)–Ni–Mn–Mo, Fe–Cr<sub>2</sub>N–Ni–Mn–Mo, Fe–(0,5Cr–0,5FeCrN)–Ni–Mn–Mo и Fe–FeCrN–Ni–Mn–Mo, полученных в аргоноводородной плазме, что обусловлено наличием кислорода в синтезированном порошке. Для исследования влияния параметров СЛП на относительную плотность и химический состав полученных сплавов изготавливались кубические образцы со стороной 10 мм при варьировании мощности лазера, скорости сканирования и плотности энергии. Толщина слоя наносимого порошка составляла 0,05 мм, расстояние между проходами лазера – 0,12 мм. Параметры СЛП приведены в табл. 1.

## Результаты и их обсуждение

Расчет фазовой диаграммы для сплава Fe–16Cr–2,2Ni–0,6Mn–1,1Mo–0,04C–N, выполненный с использованием программы для термодинамических расчетов «ThermoCalc», показал, что предельная концентрация азота при кристаллизации составляет 0,2 мас. %. Превышение предельной концентрации приводит к выделению азота в газовую фазу, что может повлечь образование пузырей и пор при кристаллизации. При затвердевании состав жидкой фазы и выделяющихся твердых фаз непрерывно меняется при изменении температуры и количества жидкой фазы. Так, растворимость азота в δ-феррите в интервале температур 1470–1750 К не превышает 0,07 мас. %, в аустените – до 0,6 мас. %.

Установлено, что на начальных этапах МЛ процесс растворения легирующих элементов во всех исследованных системах носит общий характер. За счет интенсивной пластической деформации частицы исходного порошка сплюсываются и свариваются между собой, образуя композит. После МЛ в течение  $\tau_{\text{МЛ}} = 5$  ч композитные частицы имеют характерную

слоистую структуру, состоящую из различных комбинаций исходных компонентов.

При дальнейшем увеличении продолжительности МЛ основными процессами являются гомогенизация композиции по химическому составу и взаимодействие между исходными компонентами, направленное на уменьшение свободной энергии системы. Анализ полученных дифрактограмм показал, что первым из легирующих элементов в решетке железа растворяется Ni (атомный радиус  $r_a = 124$  пм), затем Mn ( $r_a = 127$  пм), Cr ( $r_a = 130$  пм) и Mo ( $r_a = 139$  пм). Данный факт объясняется тем, что легирующие элементы Ni, Mn, Cr образуют с железом твердые растворы замещения, при этом никель имеет наиболее близкий атомный радиус к Fe, у которого  $r_a = 126$  пм, затем марганец, хром и молибден соответственно. Растворение легирующих элементов приводит к изменению параметра решетки  $\alpha$ -Fe с 0,2866 до 0,2887 нм, в зависимости от системы. Принимая во внимание соотношение размеров компонентов, можно предположить, что в данной системе диффузия при МЛ осуществляется преимущественно по дефектам кристаллической решетки. В исходной композиции Fe–16Cr–2,2Ni–0,6Mn–1,1Mo и в композиции, в которой в качестве источника азота использовался азотированный ферромарганец, легирующие элементы практически равномерно распределены по объему порошка и соответствуют химическому составу исходной композиции после  $\tau_{\text{МЛ}} = 10$  ч (рис. 1, а), за исключением молибдена, радиус атома которого значительно больше, чем у остальных элементов композиции, что существенно затрудняет его растворение. Сходство протекания процесса МЛ в указанных системах связано с тем, что азотированный ферромарганец представляет собой нитрид марганца (легко разлагаемое соединение) с включениями железа, а также малого количества ферромарганца исходной шихты.

В системах, в которых в качестве источника азота использовали нитрид хрома (Cr<sub>2</sub>N) и азотированный феррохром (согласно результатам РФА – 80 об. % CrN + 20 об. % Cr<sub>2</sub>N), растворение легирующих элементов протекает иначе, чем в исходной композиции. После  $\tau_{\text{МЛ}} = 10$  ч наблюдается неоднородность распределения легирующих элементов по объему. После  $\tau_{\text{МЛ}} = 15$  ч неравномерно распределенным остается хром – он находится внутри частиц в виде равномерно распределенных по объему включений субмикронного размера (рис. 1, б). Это связано с тем, что хром вводился в виде не элементного порошка, а нитрида хрома, который является довольно устойчивым химическим соединением. Возможно, подводимой в процессе МЛ энергии недостаточно для его разложения с последующим растворением. При совместном анализе результатов

Таблица 1. Параметры СЛП при обработке режимов печати

Table 1. SLM parameters for printing mode testing

№	Мощность лазера, Вт	Скорость сканирования, мм/с	$E$ , Дж/мм <sup>3</sup>
1	240	650	61,54
2	300	800	62,50
3	300	650	76,92
4	360	650	92,31
5	300	500	100,00
6	300	650	115,38

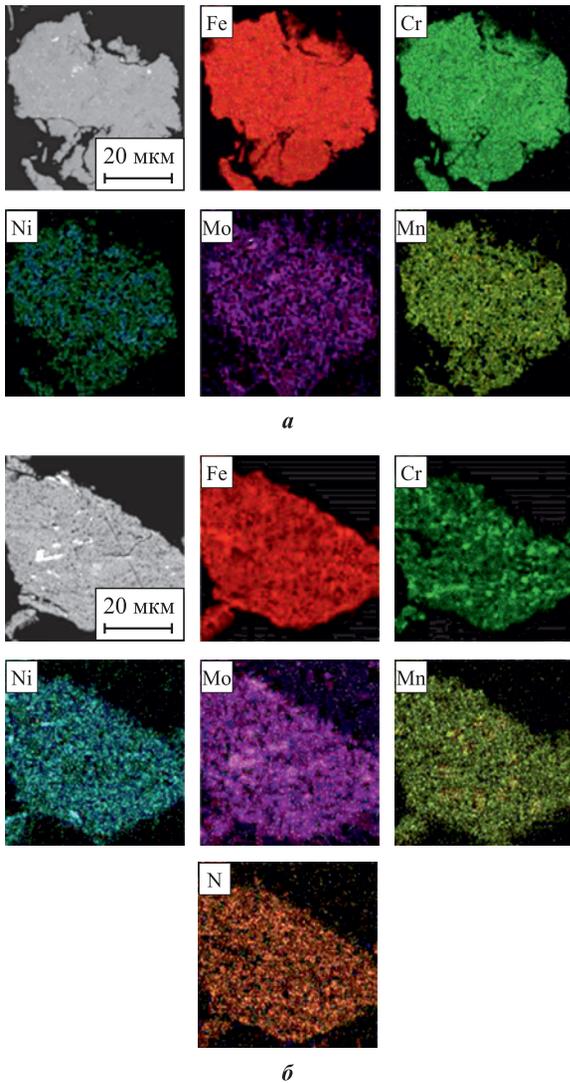


Рис. 1. Распределение компонентов композиции Fe-16Cr-2,2Ni-0,6Mn-1,1Mo после МЛ

*a* – без азота,  $\tau_{\text{МЛ}} = 10$  ч

*б* – с азотированным феррохромом (ФХ20),  $\tau_{\text{МЛ}} = 15$  ч

Fig. 1. Component distribution

of the Fe-16Cr-2.2 Ni-0.6Mn-1.1Mo composition after MA

*a* – without nitrogen,  $\tau_{\text{МА}} = 10$  h

*б* – with nitrogenized ferrochromium,  $\tau_{\text{МА}} = 15$  h

РФА и распределения легирующих элементов по объему частиц можно сделать вывод, что интенсивность пиков  $\text{Cr}_2\text{N}$  уменьшается не за счет его растворения в решетке железа, а ввиду его измельчения и распределения по объему (рис. 2). Согласно результатам РФА, после механического легирования в течение 15 мин часть  $\text{Cr}_2\text{N}$  остается нерастворенной. При добавлении нитрида хрома или азотированного феррохрома в количестве 50 % от общего содержания хрома они практически полностью растворяются в решетке железа, наблюдаются лишь единичные включения субмикронного размера. Такое изменение растворимости можно объяснить присутствием чистого

хрома, который за счет большого сродства к азоту перетягивает на себя часть азота из нитрида, ускоряя его распад и диффузию азота в решетку.

Анализ содержания азота в образцах порошков показал, что в процессе МЛ в сплав Fe-16Cr-2,2Ni-0,6Mn-1,1Mo можно ввести до 2,5 мас. % азота при равновесном содержании 0,1 мас. % (табл. 2). Наибольшая доля азота отмечается в образцах, в которых в качестве источника азота использовали азотированный феррохром или нитрид хрома. Степень усвоения азота при таком способе ввода близка к 90 %. Согласно результатам РФА и СЭМ, большая часть азота растворена в решетке Fe, но часть азота находится в нитридах, которые в виде сумбикронных включений равномерно распределены по объему частиц.

Из анализа гранулометрического состава полученных порошков следует, что с увеличением содержания азота в сплаве возрастает содержание частиц порошка размером менее 45 мкм. Измельчение частиц объясняется тем, что нерастворенные субмикронные включения нитридов приводят к сильным искажениям в кристаллической решетке и являются концентраторами напряжений. При интенсивном механическом воздействии в процессе МЛ наличие таких концентраторов приводит к образованию трещин и последующему измельчению материала.

В результате комплекса выполненных экспериментальных исследований установлено [42–44], что в потоке термической аргоноводородной и аргоноазотной плазмы, генерируемой в высокочастотном плазмотроне, могут быть получены сферические порошки азотсодержащих порошковых сплавов Fe-16Cr-2,2Ni-0,6Mn-1,1Mo с высокой степенью

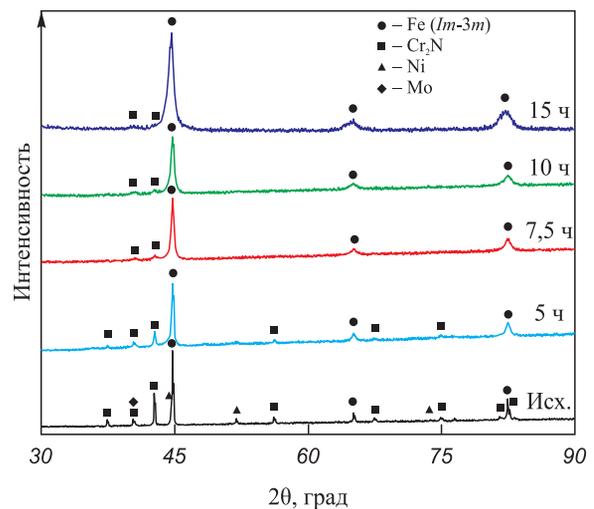


Рис. 2. Изменение фазового состава в зависимости от продолжительности МЛ композиции Fe-Cr<sub>2</sub>N-Ni-Mn-Mo

Fig. 2. Evolution of phase constitution with MA duration in Fe-Cr<sub>2</sub>N-Ni-Mn-Mo composition

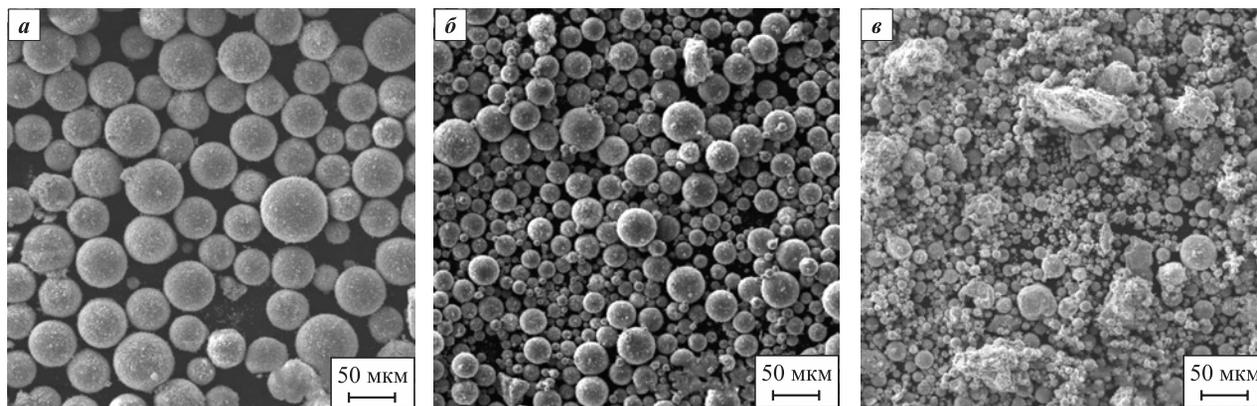


Рис. 3. Морфология порошка после плазменной сфероидизации

*a* – Fe–Cr–Ni–Mn–Mo; *б* – Fe–(0,5Cr–0,5Cr<sub>2</sub>N)–Ni–Mn–Mo; *в* – Fe–Cr<sub>2</sub>N–Ni–Mn–Mo

Fig. 3. Powder morphology after plasma spheroidization

*a* – Fe–Cr–Ni–Mn–Mo; *б* – Fe–(0.5Cr–0.5Cr<sub>2</sub>N)–Ni–Mn–Mo; *в* – Fe–Cr<sub>2</sub>N–Ni–Mn–Mo

сферичности (рис. 3). Изучение морфологии частиц порошка показало, что доля сфероидизированных частиц в полученных порошках составляет 70–96 %. Выявлено, что при одинаковой скорости подачи порошка содержание несферических частиц после сфероидизации в аргоноазотной плазме выше из-за различия физико-химических свойств плазмообразующих газовых смесей. Водород диссоциирует на 90 % при  $T = 4700$  К, а азот – при  $T = 9000$  К, что оказывает сильное влияние на теплосодержание (энтальпию) плазмы. Для получения порошков с одинаковой долей сфероидизированных частиц скорость подачи порошка в аргоноазотной плазме должна быть снижена на 10–15 %.

Анализ СЭМ-изображений и гранулометрического состава полученных порошков показал, что пик дифференциальной кривой гранулометрического состава порошков с низким содержанием азота (композиции Fe–Cr–Ni–Mn–Mo, Fe–Cr–Ni–FeMnN–Mo) после плазменной сфероидизации находится в диапазоне 30–125 мкм с незначительным смещением этого пика в область меньших размеров относительно исходного материала (45–125 мкм). В порош-

ках с высоким содержанием азота, наоборот, наблюдается образование большого количества частиц (30–50 %) размером менее 30 мкм при размере исходного порошка 45–125 мкм. Вероятно, в процессе МЛ, ввиду интенсивного механического воздействия, в частицах порошка возникают высокие механические напряжения и появляются микротрещины. Начальная температура плазмы значительно превышает не только температуру плавления, но и температуру кипения материала, что способствует быстрому расплавлению частиц порошка. В процессе быстрого нагрева и расплавления азот может выделяться из раствора и переходить в газовую фазу с высокой скоростью, что способствует расклиниванию микротрещин и разрушению частиц до расплавления либо интенсивному вскипанию и разрушению уже расплавленных частиц. В некоторых порошках присутствуют единичные полые сферы, чаще всего с треснутой оболочкой.

Рентгенофазовый анализ порошков после сфероидизации показал наличие пиков  $\alpha$ - и  $\gamma$ -Fe (рис. 4, 5). Азот является аустенитообразующим элементом, поэтому с увеличением содержания азота в сплаве

Таблица 2. Химический состав МЛ-порошка сплава Fe–16Cr–2,2Ni–0,6Mn–1,1Mo

Table 2. Chemical composition of MA-powder for Fe–16Cr–2.2Ni–0.6Mn–1.1Mo alloy

Композиция	Содержание элементов, мас. %						
	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	N	C
Fe–Cr–Ni–Mn–Mo	Осн.	16,28	2,10	0,64	1,24	0,02	0,05
Fe–Cr–Ni–FeMnN–Mo	Осн.	15,63	2,44	0,83	1,05	0,04	0,19
Fe–Cr <sub>2</sub> N–Ni–Mn–Mo	Осн.	15,92	2,26	0,59	1,29	1,90	0,15
Fe–FeCrN–Ni–Mn–Mo	Осн.	15,59	2,37	0,65	1,13	2,48	0,28
Fe–(0,5Cr–0,5Cr <sub>2</sub> N)–Ni–Mn–Mo	Осн.	16,15	2,11	0,82	1,11	1,06	0,14
Fe–(0,5Cr–0,5FeCrN)–Ni–Mn–Mo	Осн.	16,23	2,35	0,69	1,02	1,32	0,22

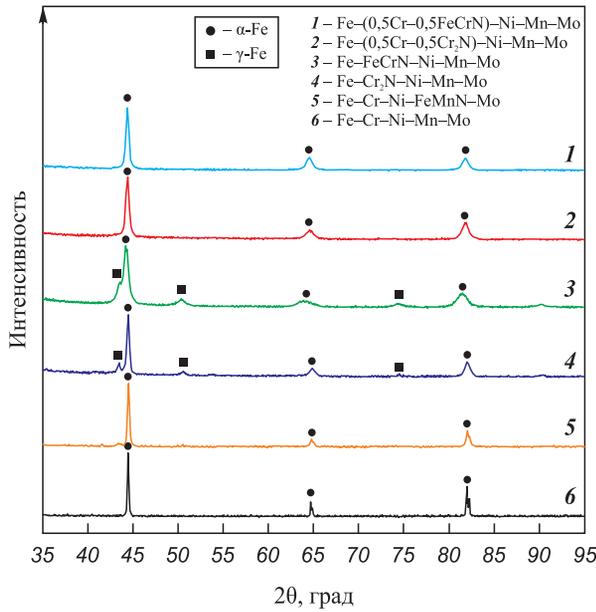


Рис. 4. Фазовый состав порошков сплава Fe–Cr–Ni–Mn–Mo после сфероидизации в аргоноводородной плазме

Fig. 4. Phase composition of Fe–Cr–Ni–Mn–Mo alloy powders after spheroidization in argon-hydrogen plasma

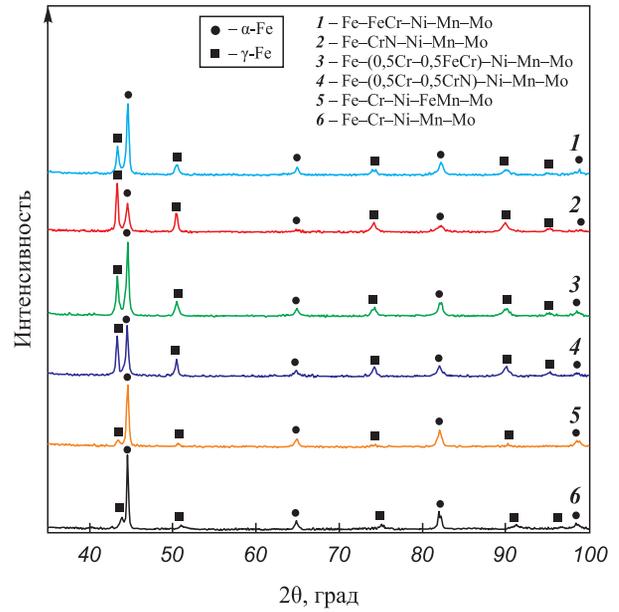


Рис. 5. Фазовый состав порошков сплава Fe–Cr–Ni–Mn–Mo после сфероидизации в аргоноазотной плазме

Fig. 5. Phase composition of Fe–Cr–Ni–Mn–Mo alloy powders after spheroidization in argon-nitrogen plasma

доля  $\gamma$ -Fe несколько повышается. Фазовый состав порошков после плазменной сфероидизации совпадает с результатами расчетов диаграмм состояния, согласно которым следует, что порошки находятся в закаленном состоянии.

Установлено, что в процессе сфероидизации в плазме часть азота уходит из сплава. Его содержание в аргоноводородной плазме после сфероидизации составляет 0,01–1,0 мас. %, т.е. снижается на 50–75 % (рис. 6, а). При сфероидизации в аргоно-

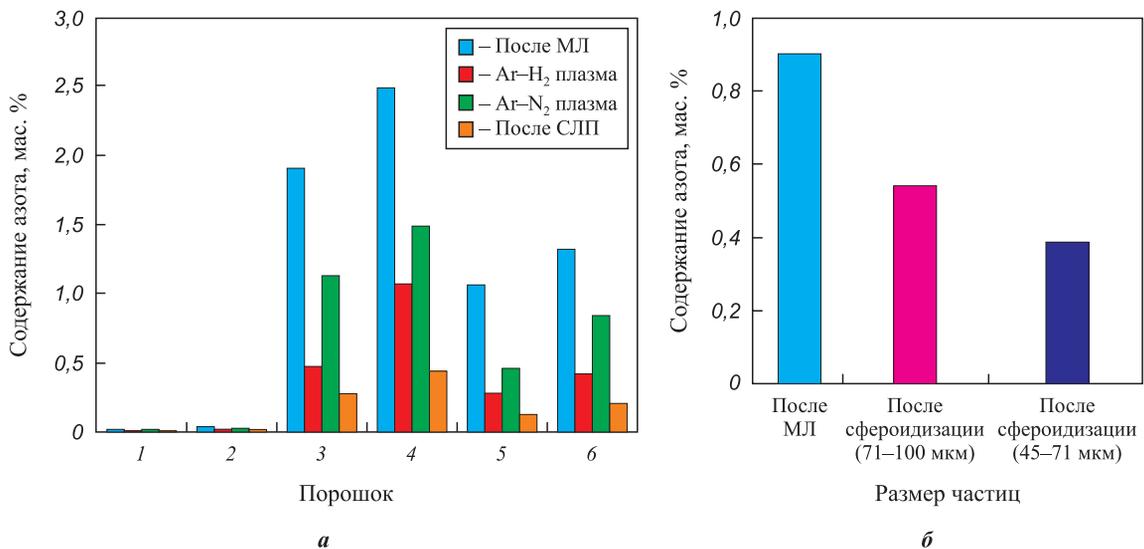


Рис. 6. Содержание азота в порошках после обработки в потоке плазмы (а) и зависимость содержания азота от размера частиц (б)

1 – Fe–Cr–Ni–Mn–Mo; 2 – Fe–Cr–Ni–FeMnN–Mo; 3 – Fe–Cr<sub>2</sub>N–Ni–Mn–Mo; 4 – Fe–FeCrN–Ni–Mn–Mo;  
5 – Fe-(0,5Cr-0,5Cr<sub>2</sub>N)-Ni-Mn-Mo; 6 – Fe-(0,5Cr-0,5FeCrN)-Ni-Mn-Mo

Fig. 6. Nitrogen content in powders post plasma flow treatment (а) and particle size-dependent nitrogen content variation (б)

1 – Fe–Cr–Ni–Mn–Mo; 2 – Fe–Cr–Ni–FeMnN–Mo; 3 – Fe–Cr<sub>2</sub>N–Ni–Mn–Mo; 4 – Fe–FeCrN–Ni–Mn–Mo;  
5 – Fe-(0,5Cr-0,5Cr<sub>2</sub>N)-Ni-Mn-Mo; 6 – Fe-(0,5Cr-0,5FeCrN)-Ni-Mn-Mo

азотной плазме снижение содержания азота не превышает 40 %. При использовании аргоноазотной плазмы в камере образуется атмосфера, насыщенная ионами молекулярного ( $N_2^+$ ) и атомарного ( $N^+$ ) азота, образующимися в результате диссоциации азота при возбуждении электронных состояний молекул электронами, осциллирующими в потоке высокотемпературной плазмы аргона, с последующим распадом возбужденных молекул. Это способствует увеличению предельной концентрации азота в расплаве при кристаллизации, замедлению выделения азота из расплава и протеканию плазмохимических процессов азотирования. Разница в содержании азота в зависимости от фракционного состава порошковой смеси может быть объяснена диффузионными процессами, а именно различным расстоянием диффундирования азота из частицы порошка к ее поверхности в момент сфероидизации, когда порошок представляет собой капли металла, а также различной температурой капель расплавленного металла. Так, в частицах с меньшим диаметром массовая доля азота оказывается ниже, чем в частицах с большим диаметром. Установлено, что остаточное количество азота в порошке фракции 71–100 мкм составляет 0,54 мас. %, в то время как в порошке 45–71 мкм – 0,39 мас. %, при содержании азота в исходном сплаве ~0,9 мас. % (рис. 6, б).

За счет добавки водорода в плазмообразующий газ в процессе сфероидизации происходит восстановление оксидов, содержание кислорода уменьшается и не превышает 0,1 мас. % во всех композициях, в то время как при сфероидизации в аргоноазотной плазме снижение содержания кислорода происходит только за счет испарения оксидной фазы с поверхности расплавленных частиц с последующей конденсацией в виде субмикронных частиц. Результаты химического анализа показали, что содержание кислорода в порошках, полученных при сфероидизации в аргоноазотной плазме, составляет 0,2–0,3 мас. %.

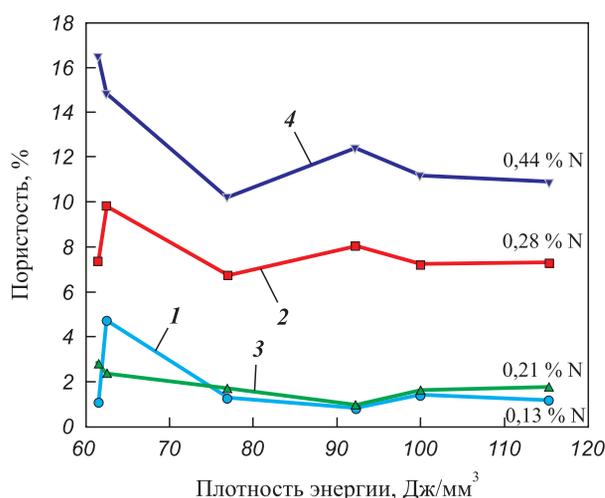
При апробировании полученных порошков в установке СЛП получены компактные сплавы с минимальной пористостью 0,8 % (рис. 7). Показано, что с увеличением содержания азота в исходном порошке минимальная пористость сплава возрастает до 11,5 %. Установлено, что содержание азота в сплаве, полученном методом СЛП, составляет 0,13–0,44 мас. %, что превышает предельную концентрацию азота при кристаллизации в 2 раза. Растворимость азота в жидком металле,  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазах существенно различна. Следовательно, одна из технологических проблем заключается в том, что в процессе затвердевания стали азот выделяется в газовую фазу, образуя азотные пузыри и пористость. Во время затвердевания состав жидкой фазы и выделяющихся твердых фаз непрерывно изменяется в зависимости от изменения

температуры и количества жидкой фазы. При этом локальная растворимость азота в остаточной жидкой фазе также изменяется. Характер этого изменения зависит от типа кристаллизации (аустенитная, ферритная или смешанная) и соотношения количеств фаз. Показателем возможности получения плотного слитка является соблюдение следующего условия в течение всего времени затвердевания [45]:

$$[N]_{L,T} < [N]_{L,eq.P_{tot}}$$

где  $[N]_{L,T}$  – содержание азота в остаточной жидкости при температуре  $T$ ;  $[N]_{L,eq.P_{tot}}$  – равновесное с общим давлением в системе содержание азота в жидком металле при той же температуре  $T$ .

Как отмечалось ранее, предельная концентрация азота при кристаллизации исследуемого сплава не превышает 0,2 мас. %. Фактическое содержание азота в жидкой фазе при печати больше его равновесной растворимости при давлении в камере 1 атм, поэтому азот выделяется в виде газа. Стоит отметить, что пористость сплавов, полученных из порошков, в которых в качестве источника азота использовали азотированный феррохром, выше, чем у сплавов с нитридом хрома, что связано с более высокой температурой разложения последнего. Исследование распределения элементов показало, что легирующие



**Рис. 7.** Относительная пористость сплавов, полученных методом селективного лазерного плавления с разной плотностью энергии  
1 – Fe-(0,5Cr–0,5Cr<sub>2</sub>N)–Ni–Mn–Mo  
2 – Fe–Cr<sub>2</sub>N–Ni–Mn–Mo  
3 – Fe-(0,5Cr–0,5FeCrN)–Ni–Mn–Mo  
4 – Fe–FeCrN–Ni–Mn–Mo

**Fig. 7.** Relative porosity of alloys fabricated via selective laser melting at various energy density levels  
1 – Fe-(0.5Cr–0.5Cr<sub>2</sub>N)–Ni–Mn–Mo  
2 – Fe–Cr<sub>2</sub>N–Ni–Mn–Mo  
3 – Fe-(0.5Cr–0.5FeCrN)–Ni–Mn–Mo  
4 – Fe–FeCrN–Ni–Mn–Mo

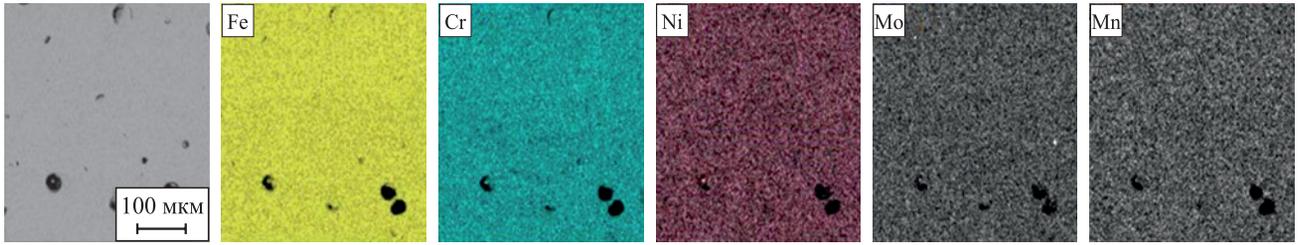


Рис. 8. Распределение компонентов в композиции Fe–FeCrN–Ni–Mn–Mo после СЛП

Fig. 8. Component distribution in Fe–FeCrN–Ni–Mn–Mo composition after SLM

элементы равномерно распределены по сечению сплавов (рис. 8).

Полученные сплавы подвергали термической обработке по следующему режиму: закалка с температуры  $1040 \pm 10$  °С в масло, отпуск при  $t = 640 \div 680$  °С в течение 2 ч. Механические испы-

тания, выполненные при комнатной температуре и при  $t = 500$  °С, показали (рис. 9, табл. 3), что сплавы, полученные по СЛП-технологии, не соответствуют требованиям технических условий для сплава Fe16Cr2,2Ni0,6Mn1,1Mo0,1N в части относительного удлинения из-за высокой пористости. Для

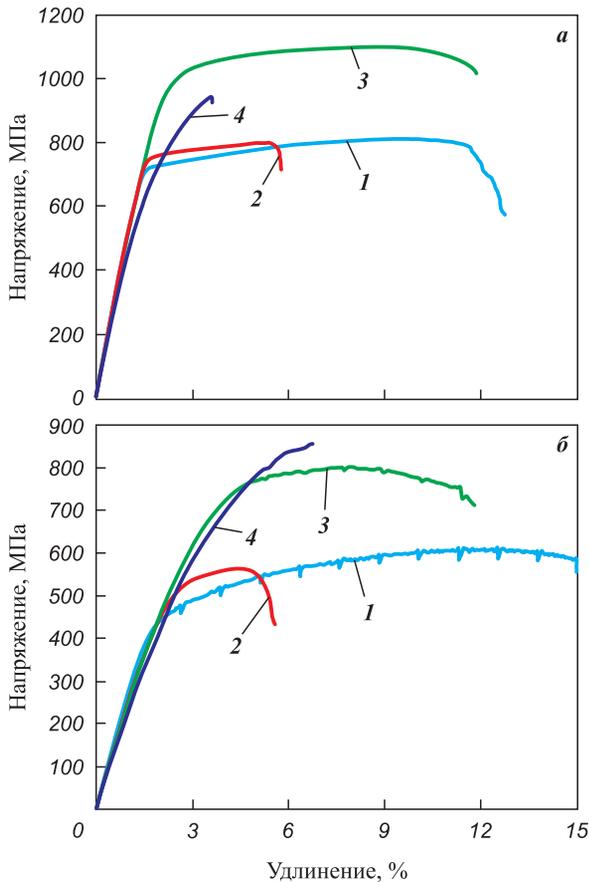


Рис. 9. Диаграмма растяжения сплавов, полученных методом СЛП

Температура испытаний: а – 20 °С; б – 500 °С

1 – Fe–(0,5Cr–0,5Cr<sub>2</sub>N)–Ni–Mn–Mo; 2 – Fe–Cr<sub>2</sub>N–Ni–Mn–Mo  
3 – Fe–(0,5Cr–0,5FeCrN)–Ni–Mn–Mo; 4 – Fe–FeCrN–Ni–Mn–Mo

Fig. 9. Stretching diagram of alloys fabricated via SLM method

Test temperature: а – 20 °С; б – 500 °С

1 – Fe–(0,5Cr–0,5Cr<sub>2</sub>N)–Ni–Mn–Mo; 2 – Fe–Cr<sub>2</sub>N–Ni–Mn–Mo  
3 – Fe–(0,5Cr–0,5FeCrN)–Ni–Mn–Mo; 4 – Fe–FeCrN–Ni–Mn–Mo

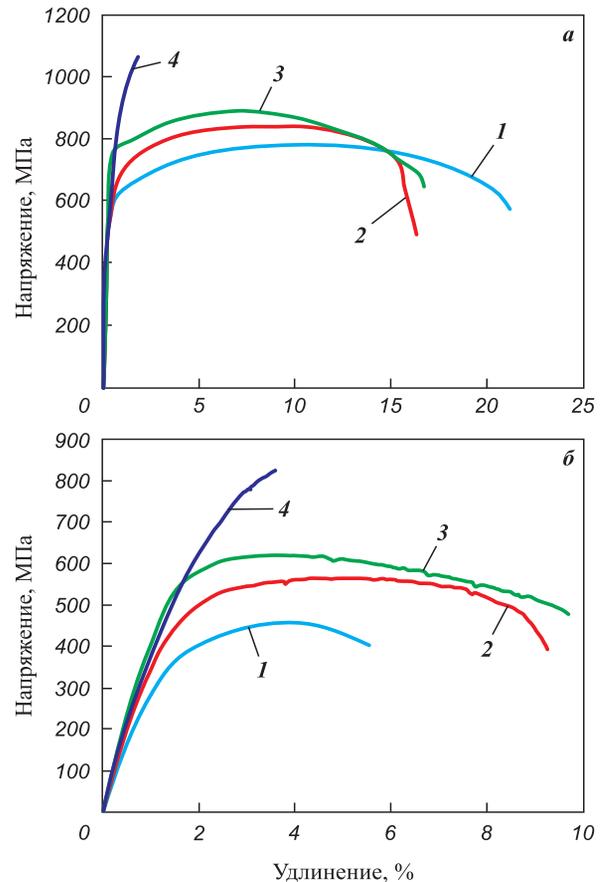


Рис. 10. Диаграмма растяжения сплавов, полученных методом СЛП с последующим ГИП

Температура испытаний: а – 20 °С; б – 500 °С

1 – Fe–(0,5Cr–0,5Cr<sub>2</sub>N)–Ni–Mn–Mo; 2 – Fe–Cr<sub>2</sub>N–Ni–Mn–Mo  
3 – Fe–(0,5Cr–0,5FeCrN)–Ni–Mn–Mo; 4 – Fe–FeCrN–Ni–Mn–Mo

Fig. 10. Stretching diagram of alloys fabricated via SLM method followed by HIP

Test temperature: а – 20 °С; б – 500 °С

1 – Fe–(0,5Cr–0,5Cr<sub>2</sub>N)–Ni–Mn–Mo; 2 – Fe–Cr<sub>2</sub>N–Ni–Mn–Mo  
3 – Fe–(0,5Cr–0,5FeCrN)–Ni–Mn–Mo; 4 – Fe–FeCrN–Ni–Mn–Mo

Таблица 3. Механические свойства сплавов, полученных методом СЛП

Table 3. Mechanical properties of alloys fabricated via SLM method

Композиция	СЛП						СЛП и ГИП					
	20 °С			500 °С			20 °С			500 °С		
	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
Fe–Cr <sub>2</sub> N–Ni–Mn–Mo	730	780	5,5	480	560	5	620	840	16,0	400	560	8,2
Fe–FeCrN–Ni–Mn–Mo	–	980	–	600	820	4	800	1070	1,2	600	830	1,4
Fe–(0,5Cr–0,5Cr <sub>2</sub> N)–Ni–Mn–Mo	700	790	12,0	430	610	10	610	780	21,0	370	460	4,0
Fe–(0,5Cr–0,5FeCrN)–Ni–Mn–Mo	960	1100	10,5	560	800	9	770	890	16,0	530	620	8,5
15X16H2AM (По ТУ14-1-1431-75)	740	935	14,0	540	640	–	740	935	14,0	540	640	–

устранения пористости сплавы подвергали горячему изостатическому прессованию (ГИП) при температуре 1160 °С и давлении 150 МПа в течение 3 ч. После ГИП пористость сплавов не превышала 0,2 %, что позволило повысить пластичность материала при комнатной температуре (рис. 10, табл. 3).

Термообработка СЛП-сплавов проводилась по стандартному режиму, указанному в ТУ для стали Fe16Cr2,2Ni0,6Mn1,1Mo0,1N. В связи с тем, что химический состав синтезированного сплава отличается по содержанию углерода от состава стали Fe16Cr2,2Ni0,6Mn1,1Mo0,1N (ТУ14-1-1431-75), режимы термообработки, приведенные в ТУ, не позволяют получить максимально возможные свойства синтезированного сплава и требуют корректировки. Это станет предметом дальнейших исследований.

## Заключение

В ходе исследований установлено, что на начальных этапах МЛ процесс растворения легирующих элементов во всех исследованных системах, вне зависимости от способа ввода азота, носит общий характер и протекает через образование слоистого композита. При добавках азота в виде нитрида хрома (Cr<sub>2</sub>N) он полностью не растворяется в решетке железа, а равномерно распределяется по объему в виде субмикронных включений. Поскольку нитрид хрома является довольно устойчивым химическим соединением, то подводимой в процессе МЛ энергии, возможно, недостаточно для его разложения с последующим растворением.

За счет использования в процессе МЛ различных азотсодержащих исходных компонентов можно ввести до 2,5 мас. % азота при предельной его концентрации при кристаллизации ≤0,2 мас. %. Степень усвоения азота при этом близка к 90 %. Выявлено, что с повышением содержания азота в сплаве увеличивается доля частиц порошка размером ≤45 мкм – это связано с сильными искажениями кристалличес-

кой решетки вследствие внедрения субмикронных включений нитридов, наличие которых приводит к образованию трещин и последующему измельчению материала.

Установлено, что в процессе сфероидизации в аргоноводородной плазме происходит снижение содержания азота на 50–75 % от исходного, а при сфероидизации в аргоноазотной плазме уменьшение его доли не превышает 40 %. Показано, что в зависимости от способа введения азота в процессе МЛ и состава плазмообразующего газа могут быть синтезированы порошки со сферической формой и содержанием азота до 1,2 мас. %.

Рассмотрено влияние параметров процесса СЛП на содержание азота в сплавах, их пористость и механические свойства. С увеличением количества азота в сплаве его минимальная пористость возрастает до 11,5 %. Содержание азота в сплаве, полученном методом СЛП, составляет 0,13–0,44 мас. %, что превышает предельную концентрацию азота при кристаллизации в 2 раза. Механические испытания показали, что сплавы, полученные селективным лазерным плавлением, не уступают по своим характеристикам сплавам, полученным по классическим металлургическим технологиям.

## Список литературы / References

- Свяжин А.Г., Капуткина Л.М. Азотистые и высокоазотистые стали. Промышленные технологии и свойства. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2019;62(3):173–187. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-3-173-187>  
Svyazhin A.G., Kaputkina L.M. Nitrogen steels and high nitrogen steels. Industrial technologies and properties. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019;62(3):173–187. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-3-173-187>
- Stein G., Hucklenbroich I. Manufacturing and applications of high nitrogen steels. *Materials and Manufacturing Processes*. 2004;19(1):7–17. <https://doi.org/10.1081/AMP-120027494>

3. Foct J., Domain C., Becquart C.S. High nitrogen steel and interstitial alloying. *Material Science Forum*. 2003; 426–432:161–170.
4. Qi-zeng L. Rapidly growing stainless steel industry in China. *Ironmaking Steelmaking*. 2006;10(1):112.
5. Speidel M.O. Nitrogen containing austenitic stainless steels. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2006; 37(10):875–880.  
<https://doi.org/10.1002/mawe.200600068>
6. Sun X., Ren J., Wang Y., Zhao D., Wang S., Xiong X., Rao J.H. Nitriding behaviour and microstructure of high-nitrogen stainless steel during selective laser melting. *Materials*. 2023;16(6):2505.  
<https://doi.org/10.3390/ma16062505>
7. Zheng Z., Wang L., Jia M., Cheng L., Yan B. Microstructure and mechanical properties of stainless steel/calcium silicate composites manufactured by selective laser melting. *Materials Science and Engineering: C*. 2017;71:1099–1105.  
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.032>
8. Cheng B. Ambient pressure fabrication of Ni-free high nitrogen austenitic stainless steel using laser powder bed fusion method. *Additive Manufacturing*. 2022;55:102810.  
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102810>
9. Boes J., Röttger A., Theisen W., Cui C., Uhlenwinkel V., Schulz A., Walther F. Gas atomization and laser additive manufacturing of nitrogen-alloyed martensitic stainless steel. *Additive Manufacturing*. 2020;34:101379.  
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101379>
10. Yang K., Wang Z.D., Chen M.Z., Lan H.F., Sun G.F., Ni Z.H. Effect of pulse frequency on the morphology, microstructure, and corrosion resistance of high-nitrogen steel prepared by laser directed energy deposition. *Surface Coatings Technologies*. 2021;421:127450.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127450>
11. Springer H., Baron C., Szczepaniak A., Jäggle E.A., Wilms M.B., Weisheit A., Raabe D. Efficient additive manufacturing production of oxide- and nitride-dispersion-strengthened materials through atmospheric reactions in liquid metal deposition. *Materials and Design*. 2016;111:60–69.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.08.084>
12. Pauzon C., Hryha E., Forêt P., Nyborg L. Effect of argon and nitrogen atmospheres on the properties of stainless steel 316 L parts produced by laser-powder bed fusion. *Material and Design*. 2019;179:107873.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107873>
13. Boes J., Röttger A., Theisen W. Microstructure and properties of high-strength C + N austenitic stainless steel processed by laser powder bed fusion. *Additive Manufacturing*. 2020;32:101081.  
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101081>
14. Becker L., Röttger A., Boes J., Weber S., Theisen W. Processing of a newly developed nitrogen-alloyed ferritic-austenitic stainless steel by laser powder bed fusion – microstructure and properties. *Additive Manufacturing*. 2021;46:102185.  
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102185>
15. Arabi-Hashemi A., Maeder X., Figi R., Schreiner C., Griffiths S., Leinenbach C. 3D magnetic patterning in additive manufacturing via site-specific in-situ alloy modification. *Applied Materials Today*. 2020;18:100512.  
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100512>
16. Zhang X., Zhou Q., Wang K., Peng Y., Ding J., Kong J., Williams S. Study on microstructure and tensile properties of high nitrogen Cr–Mn steel processed by CMT wire and arc additive manufacturing. *Materials and Design*. 2019;166:107611.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107611>
17. Zhang X., Zhou Q., Wang K., Peng Y., Ding J., Kong J., Williams S. Precipitation characteristics and tensile properties of high-nitrogen chromium-manganese steel fabricated by wire and arc additive manufacturing with isothermal post-heat treatment. *Material and Design*. 2023;225:111536.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111536>
18. A Hosseini V., Högstrom M., Hurtig K., Valiente Bermejo M.A., Stridh L.-E., Karlsson L. Wire-arc additive manufacturing of a duplex stainless steel: thermal cycle analysis and microstructure characterization. *Welding in the World*. 2019;63(4):975–987.  
<https://doi.org/10.1007/s40194-019-00735-y>
19. Wu T., Liu J., Wang K., Wang L., Zhang X. Microstructure and mechanical properties of wire-powder hybrid additive manufacturing for high nitrogen steel. *Journal of Manufacturing Processes*. 2021;70:248–258.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.08.029>
20. Astafurov S., Astafurova E., Reunova K., Melnikov E., Panchenko M., Moskvina V., Kolubaev E. Electron-beam additive manufacturing of high-nitrogen steel: Microstructure and tensile properties. *Material Science and Engineering: A*. 2021;826:141951.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141951>
21. Reunova K.A., Astafurova E.G., Astafurov S.V., Melnikov E.V., Panchenko M.Y., Moskvina V.A., Kolubaev E.A. Microstructure and phase composition of vanadium-alloyed high-nitrogen steel fabricated by additive manufacturing. *AIP Conference Proceedings*. 2020;2310(1):020276.  
<https://doi.org/10.1063/5.0034265>
22. Panin V.E., Narkevich N.A., Durakov V.G., Shulepov I.A. Control of the structure and wear resistance of a carbon-nitrogen austenitic steel coating produced by electron beam cladding. *Physical Mesomechanics*. 2021;24(1):53–60.  
<https://doi.org/10.1134/S1029959921010082>
23. Cui C., Uhlenwinkel V., Schulz A., Zoch H.-W. Austenitic stainless steel powders with increased nitrogen content for laser additive manufacturing. *Metals*. 2019;10(1):61.  
<https://doi.org/10.3390/met10010061>
24. Kuznetsov P.A., Shakirov I.V., Bobyr' V.V., Zhukov A.S., Klimov V.N. Features of melt gas atomization and selective laser melting of high-strength austenitic nitrogen-containing steel powders. *Metal Science and Heat Treatment*. 2020;62(1):76–80.  
<https://doi.org/10.1007/s11041-020-00515-2>
25. Ni G., Wang S., Li Q., Zhao D., Song C., Li C. Preparation of Cr17Mn11Mo3N powders by high-pressure gas atomization and the nitrogen increasing mechanism. *Powder Technology*. 2021;385:490–500.  
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.03.025>
26. Chen D., Daoud H., Scherm F., Klötzer B., Hauck C., Glatzel U. Stainless steel powder produced by a novel arc

- spray process. *Journal of Materials Research Technology*. 2020;9(4):8314–8322.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.076>
27. Gammal T.E., Abdel-Karim R., Walter M.T., Wosch E., Feldhaus S. High nitrogen steels. High nitrogen steel powder for the production of near net shape parts. *ISIJ International*. 1996;36(7):915–921.  
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.36.915>
  28. Shen H., Zou J., Li Y., Li D., Yu Y., Wang X. Effects of nitrogen on predominant sintering mechanism during the initial stage of high nitrogen nickel-free stainless steel powder. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;945:169230.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169230>
  29. Boes J., Röttger A., Becker L., Theisen W. Processing of gas-nitrided AISI 316L steel powder by laser powder bed fusion – Microstructure and properties. *Additive Manufacturing*. 2019;30:100836.  
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100836>
  30. Mohammed R., Reddy G.M., Rao K.S. Effect of filler wire composition on microstructure and pitting corrosion of nickel free high nitrogen stainless steel GTA welds. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2016;69(10):1919–1927.  
<https://doi.org/10.1007/s12666-016-0851-6>
  31. Gawlik J., Schmidt J., Nowak T., Wójcicki Z., Zagórski A. Nitrogen as an alloying element improving material properties of the high carbon cast steel for ball mill liner plates. *Archives of Civil Mechanical Engineering*. 2017;17(4):926–934.  
<https://doi.org/10.1016/j.acme.2017.04.007>
  32. Wendler M., Weiß A., Krüger L., Mola J., Franke A., Kovalev A., Wolf S. Effect of manganese on microstructure and mechanical properties of cast high alloyed CrMnNi–N steels. *Advanced Engineering Materials*. 2013;15(7):558–565.  
<https://doi.org/10.1002/adem.201200318>
  33. Liu Z., Fan C., Chen C., Ming Z., Yang C., Lin S., Wang L. Design and evaluation of nitrogen-rich welding wires for high nitrogen stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology*. 2021;288:116885.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2020.116885>
  34. Kikuchi Y., Matsuda F., Okabe T., Ohta M. Nitrogen content of 316L weld metal and its fine particle by means of high-pressure MIG arc welding. *ISIJ International*. 1996;36(7):977–982.  
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.36.977>
  35. Zhao L., Tian Z., Peng Y. Porosity and nitrogen content of weld metal in laser welding of high nitrogen austenitic stainless steel. *ISIJ International*. 2007;47(12):1772–1775.  
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.47.1772>
  36. Qiang W., Wang K. Shielding gas effects on double-sided synchronous autogenous GTA weldability of high nitrogen austenitic stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology*. 2017;(250):169–181.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.07.021>
  37. Liu Z., Fan C., Ming Z., Chen C., Liu A., Yang C., Wang L. Gas metal arc welding of high nitrogen stainless steel with Ar–N<sub>2</sub>–O<sub>2</sub> ternary shielding gas. *Defence Technology*. 2021;17(3):923–931.  
<https://doi.org/10.1016/j.dt.2020.05.021>
  38. Du Toit M., Pistorius P.C. The influence of oxygen on the nitrogen content of autogenous stainless steel arc welds. *American Welding Society*. 2007;86(8):222S–230S.
  39. Yang D., Huang Y., Fan J., Jin M., Peng Y., Wang K. Effect of N<sub>2</sub> content in shielding gas on formation quality and microstructure of high nitrogen austenitic stainless steel fabricated by wire and arc additive manufacturing. *Journal of Manufacturing Processes*. 2021;(61)261–269.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.11.020>
  40. Liu Z., Fan C., Chen C., Ming Z., Liu A., Yang C., Wang L. Optimization of the microstructure and mechanical properties of the high nitrogen stainless steel weld by adding nitrides to the molten pool. *Journal of Manufacturing Processes*. 2020;49:355–364.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.12.017>
  41. Du Toit M., Pistorius P.C. Nitrogen control during the autogenous arc welding of stainless steel. Part 2: A kinetic model for nitrogen absorption and desorption. *American Welding Society*. 2003;82(9):231S–237S.  
<https://doi.org/10.1007/BF03266398>
  42. Razumov N.G., Popovich A.A., Wang Q.S. Thermal plasma spheroidization of high-nitrogen stainless steel powder alloys synthesized by mechanical alloying. *Metals and Materials International*. 2018;24(2):363–370.  
<https://doi.org/10.1007/s12540-018-0040-8>
  43. Popovich A.A., Razumov N.G. A study of the process of mechanical alloying of iron with austenite-forming elements. *Metal Science and Heat Treatment*. 2015;56(9–10):570–576.  
<https://doi.org/10.1007/s11041-015-9801-X>
  44. Popovich A.A., Razumov N.G. Dissolution of alloying elements and phase formation in powder materials Fe–18Cr–8Ni–12Mn–xN during mechanical alloying. *Advanced Materials Letters*. 2014;5(12):683–687.  
<https://doi.org/10.5185/amlett.2014.6585>
  45. Makhmutov T., Razumov N., Kim A., Ganin S., Shamshurin A., Popovich A., Popovich V. Microstructure and mechanical properties of high-nitrogen 16Cr–2Ni–Mn–Mo–xN stainless steel obtained by powder metallurgy techniques. *Materials Today: Proceedings*. 2020; 30(3): 768–772. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.564>

### Сведения об авторах



### Information about the Authors

**Николай Евгеньевич Озерской** – научный сотрудник научно-образовательного центра «Аддитивные технологии» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (СПбПУ)

 **ORCID:** 0000-0002-7371-558X

 **E-mail:** nikolaiozerskoi@yandex.ru

**Nikolai E. Ozerskoi** – Research Associate of the Research and Educational Center “Additive technologies”, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (SPbPU)

 **ORCID:** 0000-0002-7371-558X

 **E-mail:** nikolaiozerskoi@yandex.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

**Алексей Олегович Силин** – ведущий инженер научно-образовательного центра «Конструкционные и функциональные материалы» СПбПУ

**E-mail:** silin\_ao@spbstu.ru

**Евгений Владиславович Борисов** – к.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории «Синтез новых материалов и конструкций» СПбПУ

**ORCID:** 0000-0003-2464-6706

**E-mail:** evgenii.borisov@icloud.com

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

**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

**Aleksey O. Silin** – Leading Engineer of the Research and Educational Center “Structural and functional materials”, SPbPU

**E-mail:** silin\_ao@spbstu.ru

**Evgenii V. Borisov** – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Laboratory “Synthesis of new materials and structures”, SPbPU

**ORCID:** 0000-0003-2464-6706

**E-mail:** evgenii.borisov@icloud.com

**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

### Вклад авторов



### Contribution of the Authors

**Н. Е. Озерской** – проведение экспериментов, обработка полученных результатов, написание статьи, участие в обсуждении результатов.

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

**А. О. Силин** – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

**Е. В. Борисов** – планирование экспериментов, изготовление образцов, участие в обсуждении результатов.

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

**N. E. Ozerskoi** – conducted experiments, processed obtained results, authored the article, participated in result discussions.

**N. G. Razumov** – conducted critical literature analysis, contributed to result discussions, drew study conclusions.

**A. O. Silin** – conducted experiments, participated in result discussions.

**E. V. Borisov** – planned experiments, fabricated samples, participated in result discussions.

**A. A. Popovich** – conceptualized the idea, defined the work’s purpose and objectives, participated in result discussions.

Статья поступила 03.07.2023 г.

Доработана 13.09.2023 г.

Принята к публикации 18.09.2023 г.

Received 03.07.2023

Revised 13.09.2023

Accepted 18.09.2023



**Зарегистрирован Федеральной службой по надзору  
в сфере связи, информационных технологий  
и массовых коммуникаций.**

**Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-79230**

**Журнал распространяется агентством «Урал-Пресс»  
Подписной индекс: 80752 (печатная версия)  
05108 (электронная версия)**

