

**На правах рукописи**

**ШИШКОВСКИЙ Игорь Владимирович**

**СЕЛЕКТИВНОЕ ЛАЗЕРНОЕ СПЕКАНИЕ И СИНТЕЗ  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СТРУКТУР**

**Специальность 01.04.17 – химическая физика, в т.ч. физика горения и  
взрыва**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук**



**Самара 2005**

Диссертация выполнена в Самарском филиале Физического института  
им. П. Н. Лебедева РАН

Научный консультант:

Доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник  
Морозов Ю. Г.

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук, профессор Амосов А. П.

Доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник  
Щербаков В. А.

Доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник  
Кривенко А. Г.

Ведущая организация: Московский государственный институт стали и  
сплавов

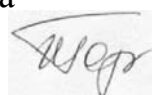
Защита состоится “14” сентября 2005 г. в 10-00 часов на заседании  
диссертационного совета Д.002.092.01 при Институте структурной  
макрокинетики и проблем материаловедения РАН по адресу: 142432,  
Московская область, Ногинский район, г. Черноголовка, ул. Институтская, д.  
8, ИСМАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН

Автореферат разослан “6” июля 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат физико-математических наук



Гордополова И. С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Во всем мире проводятся интенсивные научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы по созданию технологических методик и систем послойного лазерного синтеза объемных изделий (ЛСОИ). Такие системы позволяют резко ускорить и удешевить процесс внедрения новой техники на всех этапах от конструирования и проектирования изделия до создания его первоначального макета в натуральную величину. Метод селективного лазерного спекания (СЛС<sup>TM</sup>) является одним из наиболее перспективных способов реализации технологии быстрого прототипирования (БП), поскольку существуют серьезные основания надеяться на большую экономичность метода СЛС за счет дешевизны отечественных порошковых материалов, а также на возможность создания не только моделей, отличающихся повышенной прочностью, но и готовых функциональных изделий. Фактически речь идет о формировании для Российской промышленности *нового направления лазерной технологии*, основанного на взаимодействии лазерного излучения (ЛИ) с многокомпонентными (в том числе и *реакционно-способными*) порошковыми композициями с целью послойного синтеза из них объемных функциональных изделий. Поиск новых перспективных порошковых композиций и изучение возможностей объединения нескольких подходов (лазерное спекание или наплавка, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) или пайка и т.п.) в один технологический процесс для послойного синтеза объемных изделий – это составляющие успешного развития СЛС в мире.

Теоретические и экспериментальные исследования физико-химических процессов, протекающих в порошковых материалах при интенсивных внешних воздействиях (температура, давление, электромагнитные поля и т.п.), до сих пор остаются одними из привлекающих к себе внимание и всесторонне развиваемых областей химической физики и физики твердого тела. Скоростной нагрев, присущий лазерному воздействию (ЛВ) в процессах СЛС и интегрированных с ним технологий, открывает возможности для изучения особенностей тепловых, диффузионных, кинетических, реологических и механических процессов в состояниях, далеких от равновесия, и потому слабоизученных. Классические подходы (модели) порошковой металлургии перестают адекватно описывать наблюдаемые явления. Поэтому при решении научно-практических задач, лежащих в основе технологии СЛС, весьма актуальным является разработка теоретической модели, опирающейся на современные представления.

Средства автоматического проектирования и инженерного дизайна - CAD/CAE, которые естественным образом интегрированы в процесс СЛС, позволяют выстраивать функционально градиентные (ФГ) структуры не только поатомно (микро уровень или нанотехнологии), но и отдельными структурными блоками (частицами, зернами, доменами), что соответствует идеологии проектирования на мезоуровне. Моделирование укладки (степень связности структуры) порошковой композиции и/или ее концентрационного состава открывает революционные возможности по созданию интеллектуальных микроустройств (MEMS devices) – сенсоров, имплантатов, фильтров, пьезодетекторов, пьезонасосов и т.д., помогающих осознанно исследовать объекты микромира и управлять ими. Наряду с умением создавать собственно MEMS не менее актуальным является определение пространственных зависимостей существенных свойств и прогноз характеристик ФГ - мезоструктур для данного профиля свойств. В большинстве своем методы испытаний и диагностики функционально градиентных материалов (ФГМ) и мезоизделий на их основе в фактических приложениях, оборудование для управления микро - компонентами отсутствуют, и эти проблемы также требуют решений.

**Цель работы** – состояла в разработке физических основ процессов послойного СЛС порошковых композиций и синтеза функциональных мезоструктур (мезоизделий). В частности задачей исследования было найти ответы на такие вопросы: какие отечественные порошковые материалы (или их композиции) пригодны для СЛС и почему;

какие физические, химические, механические особенности имеются в поведении порошковых (в том числе и реакционно-способных) материалов при скоростном лазерном нагреве (спекании, наплавке); возможно ли совместить процесс СЛС с другими высокотехнологичными процессами и что это даст; какие методики пригодны для исследования и описания свойств синтезируемых пористых трехмерных изделий; где и как можно применять такие изделия; как осознанно управлять структурой и физико-механическими и/или химико-биологическими свойствами реально синтезируемых ФГМ и MEMS объемных изделий на их основе, как синергетизм нескольких технологических отраслей знания (лазерные технологии, порошковая металлургия, компьютерное моделирование) позволяет получать новые функциональные материалы (изделия), которые невозможно синтезировать другими способами.

**Научная новизна работы** заключается в обнаружении совокупности физических и физико-химических закономерностей, общих для процессов СЛС порошковых (в том числе реакционно-способных) композиций и формирования на их основе ФГ мезоструктур и изделий с уникальными физико-механическими и физико-химическими свойствами.

1. Впервые построена самосогласованная континуальная физическая модель взаимодействия ЛИ с порошковыми композициями, пригодная как для случая лазерного жидкофазного спекания, так и для контролируемого ЛИ совмещения процессов СЛС и СВС в реакционно-способных порошковых смесях в процессе ЛСОИ. Она включает анализ процессов поглощения и рассеяния ЛИ в порошковой среде, определение теплофизических характеристик используемых композиций, их реологические свойства и теоретическую тепловую модель процесса СЛС.

2. Построена теоретическая модель объемной лазерной наплавки для ЛСОИ, позволяющая определить траектории и скорости движения микрочастиц при совместном истечении газа с частицами из сопла в поле силы тяжести в зависимости от угла подачи совместно с решением уравнений их нагрева и расплавления в поле ЛИ.

3. Разработаны и апробированы методики определения оптических и теплофизических свойств порошковых композиций, предложенных для СЛС; методика исследования пористой структуры поверхности на основании фрактального подхода; методические рекомендации по поиску оптимальных режимов послойного СЛС; структурно - чувствительная методика измерения удельного электросопротивления и исследования эффекта памяти формы (ЭПФ) на ее основе в пористых образцах.

4. Впервые в России сконструирован, создан и апробирован в ряде приложений экспериментально - технологический стенд по СЛС порошковых (в том числе и реакционно-способных) композиций, оснащенный программно-аппаратным комплексом по управлению процессами графического представления данных геометрии объемного изделия, самого послойного СЛС и его интерактивной диагностики.

5. Впервые предложены, апробированы в ряде приложений и запатентованы новые металл - полимерные (МПК) и биметаллические порошковые композиции (БПК) для технологии СЛС. Синергетизм нескольких физических процессов (лазерной обработки и жидкофазного спекания - в случае МПК; лазерного спекания и процесса пайки - в случае БПК) в совокупности с проведением дополнительной инфильтрации и отжига спеченных изделий (пост - обработка), позволили реализовать новые степени свободы в управлении параметрами объемных изделий с таким соотношением их физико-механических и физико-химических свойств, которые были недостижимы ранее.

6. Впервые предложено и в едином технологическом процессе экспериментально реализовано контролируемое энергией лазера совмещение процессов СЛС и СВС с использованием следующих порошковых композиций: смеси металлов для синтеза интерметаллидов систем Ni - Ti, Ni - Al, Ti - Al; смеси оксидов металлов для синтеза керамик TiO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> - PbO, Al(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) - Zr(ZrO<sub>2</sub>); смеси компонентов для синтеза бариевых

гексаферритов и литиевых ферритов - шпинелей из  $\text{BaO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Fe}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Fe}$ .

7. Впервые экспериментально показана и защищена патентом принципиальная возможность синтеза пористых объемных изделий из ФГМ и пористых мезоструктур методом СЛС путем послойного изменения концентрации компонент или моделированием структуры порового пространства.

**Практическая ценность.** В Самарском филиале Физического института им. П.Н. Лебедева РАН при непосредственном участии автора диссертации впервые в России спроектирован и создан экспериментальный стенд для исследования физико-химических процессов при СЛС и синтеза объемных изделий, разработан и успешно применяется программно-аппаратный комплекс по управлению процессами графического представления данных геометрии объемного изделия, самого послойного СЛС и его интерактивной диагностики. Используемые в работе стенда научно-технические решения являются оригинальными и составляют “ноу-хау” его разработчиков.

Впервые предложены и защищены патентами РФ метал – полимерные (МПК), биметаллические (БПК) и реакционно-способные порошковые композиции для технологии СЛС. На базе этих порошковых композиций предложены и также защищены патентами РФ способы послойного синтеза мезоструктурных изделий, применяющихся на практике: ФГ материалов и изделий на их основе; фильтрующих элементов и катализаторов; пористой керамики на основе цирконата - титаната свинца (ЦТС) с наполнителями; медицинских имплантатов из титана, никелида титана (с добавкой гидроксипатита (ГА)).

В процессе работы по теме диссертации разработаны и апробированы методики определения оптических и теплофизических свойств порошковых композиций, применяемых в процессах СЛС; методика исследования пористой структуры поверхности на основании фрактального подхода; методика поиска оптимальных режимов послойного СЛС; структурно - чувствительная методика измерения удельного электросопротивления и исследования эффекта памяти формы (ЭПФ) на ее основе.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Самосогласованная континуальная физическая модель взаимодействия ЛИ с порошковыми композициями, пригодная как для случая лазерного жидкофазного спекания, так и для контролируемого ЛИ совмещения процессов СЛС и СВС в реакционно способных порошковых смесях в процессе ЛСОИ.
2. Методики определения оптических, теплофизических свойств порошковых композиций, предложенных для СЛС; исследования пористой структуры поверхности на основании фрактального подхода; рекомендации по поиску оптимальных режимов послойного СЛС объемных изделий; измерения их удельного электросопротивления и исследования эффекта памяти формы (ЭПФ) на ее основе в пористых образцах.
3. Экспериментально - технологический стенд по СЛС порошковых (в том числе и реакционно-способных) композиций, оснащенный программно-аппаратным комплексом по управлению процессами графического представления данных по геометрии объемного изделия, самого послойного СЛС и его интерактивной диагностики.
4. Новые МПК и БПК для технологии СЛС. Синергетизм нескольких физических процессов (лазерной обработки и жидкофазного спекания - в случае МПК; лазерного спекания и процесса пайки - в случае БПК) в совокупности с проведением дополнительной инфльтрации и отжига спеченных изделий (пост - обработка), позволили реализовать новые степени свободы в управлении параметрами объемных изделий с таким соотношением их физико-механических и физико-химических свойств, которые были недостижимы ранее.
5. Концепция совмещения процессов СЛС и СВС с использованием следующих порошковых композиций: смеси металлов для синтеза интерметаллидов систем  $\text{Ni} - \text{Ti}$ ,  $\text{Ni} - \text{Al}$ ,  $\text{Ti} - \text{Al}$ ; смеси оксидов металлов для синтеза керамик  $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{PbO}$ ,  $\text{Al}(\text{Al}_2\text{O}_3) -$

Zr(ZrO<sub>2</sub>); смеси компонентов для синтеза бариевых гексаферритов и литиевых ферритов - шпинелей из BaO<sub>2</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Fe, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Fe.

6. Концепция синтеза пористых объемных изделий из ФГМ и пористых мезоструктур методом СЛС путем послойного изменения концентрации компонент или моделированием структуры порового пространства.

**Достоверность** полученных автором результатов подтверждается использованием современных апробированных методик анализа материалов, воспроизводимостью результатов синтеза объемных изделий, согласованием с литературными данными.

**Личный вклад автора диссертации.** Автором лично осуществлена постановка задач и непосредственное участие в их решении на всех этапах проведенных работ. Это позволило разработать оригинальные методики анализа, способы синтеза пористых объемных изделий и порошковые материалы для этого синтеза, предложить и обосновать модели и механизмы изучаемых физических и физико-химических процессов.

**Апробация полученных результатов.** Основные результаты и выводы диссертационной работы были представлены и докладывались на следующих международных и всероссийских конгрессах, симпозиумах, конференциях и семинарах: the 12th International Congress "Laser'95" (19-23 June 1995, Munich, Germany); the International Conference on Laser and Electro-Optic "CLEO'96" (8-13 September 1996, Hamburg, Germany); the 8th International Symposium by the Solid Free-Form Fabrication (11-13 August 1997, Austin, Texas, USA); Выставке по высоким технологиям (Цюрих, Швейцария, 1998 г.); 2 и 3 Всероссийских Семинарах "Лазерно - компьютерные технологии создания деталей сложной формы" (Шатура, Московская обл., 25-26.06.1995 г., 3.06.1997 г. и 1999 г.); Международных Конференциях "ILLA'98" и "ILLA'2001" (Шатура, Московской обл., Июнь 1998 и Шатура-Владимир, Июнь 2001); the V International Conference on Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (2000); the 3rd и 4rd International Conference - Laser Assisted Net Shape Engineering LANE'2001 и LANE'2004, (28-31 August 2001 и 21-24 September 2004, Erlangen, Germany); the IVth International School-Seminar by Modern Problems of Combustion and its Applications, (Minsk, Belarus, 2-7 September, 2001); Международном Семинаре "Мезоструктура" (4-7.12.01, С Петербург. ЦНИИ КМ "Прометей"); Научно- практической Конференции "Нефтепереработка и нефтехимия – 2002", г. Уфа, 21 мая 2002 г.; VII Всероссийском Конгрессе "Экология и здоровье человека", Самара, 2 – 4 октября, 2001; Научно-практической Конференции материаловедов России "Новые функциональные материалы и экология", Звенигород, Моск. обл., 26-29 ноября 2002; Международной Конференции "Оборудование и технологии термической обработки материалов и сплавов" г. Харьков, Украина, 19-23 мая 2003 г.; XV Международной Конференции "Физика прочности и пластичности материалов" г. Тольятти, 1-3 октября 2003 г.; Международной Научно-технической Конференции "Высокие технологии в машиностроении", Самара, 20-22 октября 2004 г; The 1st International Symposium on Shape Memory And Related Technologies (SMART 2004) 24 - 26 November 2004, Singapore; Международной Научной Конференции «Математические методы в технике и технологиях - ММТТ-18" 31.05.-2.06 2005.

Исследования проводились в рамках тем, утвержденных Президиумом РАН, планов НИР СФ ФИАН: "Исследование и разработка процессов и аппаратуры для лазерного макетирования объемных изделий", № государственной регистрации 01200102186 (1996 - 2003 г.г.); "Синтез новых материалов и изделий на их основе под действием лазерного излучения", № государственной регистрации 01200406330 (02.2004 - 12.2006 г.г.).

Работа выполнялась при поддержке ФЦП "Интеграция" (1997-2004 г.г.) и грантов РФФИ № 04-03-96500-р2004 Поволжье\_а - "Исследование условий инициирования и протекания экзотермической реакции горения СВС порошковых композиций, строго контролируемое в пятне лазерного излучения", № 04-03-97204-р2004 Научкоград\_а -

"Создание научных основ и новых химико-технологических приемов СВС ферро -, пьезо-, сегнетоэлектрических, пигментирующих и огнеупорных оксидных материалов". По тематике диссертации в 2001 г. был получен грант № 01-10-Г2000 от Администрации Самарской области в рамках региональной программы по поддержке науки и техники. Тема "Исследование физико-механических свойств имплантантов на основе никелида титана, синтезированных методом послойного селективного лазерного спекания" была поддержана в рамках программы: "Научные исследования высшей школы в области производственных технологий", раздел: "Лазерные технологии" - 1999 г. Автор диссертации был руководителем группы молодых ученых, победителей 6-го конкурса-экспертизы 1999 г. научных проектов молодежи РАН по фундаментальным и прикладным исследованиям (ПОСТАНОВЛЕНИЕ РАН № 123 от 24 апреля 2001 г.) "Синтез имплантантов на основе никелида титана методом селективного лазерного спекания".

**Результаты диссертационной работы** опубликованы в 71 работе, которые включают 7 патентов РФ и 47 статей в реферируемых журналах, а также доклады и тезисы докладов в трудах международных конференций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 390 страницах текста, включая 186 рисунков, 51 таблицу и список литературы из 408 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы настоящей диссертации, сформулированы цель и задачи исследований, указаны новизна и практическая значимость проведенных работ, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** содержит краткое описание процесса подготовки изделия к синтезу (компьютерный дизайн) и обзор наиболее известных лазерных методик БП. Это сделано не только с целью показать некоторые преимущества или недостатки самих методик, но, в большей мере, чтобы отметить их взаимосвязь, выделить место данных диссертационных исследований по СЛС среди прочих, а также, чтобы подчеркнуть, как важные физические и технологические идеи объемного прототипирования, реализованные в одной методике послойного синтеза, «перетекали» в другие методики. Речь идет о таких основополагающих вопросах, как оптимизация исходных материалов (то есть структуры, состава, необходимость пред и пост обработки), моделирование процесса синтеза, позиционирование лазерного луча, методы сканирования обрабатываемой поверхности, варьирование плотности энергии ЛИ за счет мощности, скорости сканирования и диаметра пятна лазерного источника, воспроизводимость формы изделия, синтез ФГ изделий и мезоструктур, совмещении нескольких процессов в один процесс. Главное внимание уделено методике СЛС и родственным ей подходам (трехмерной лазерной наплавке, сварке, LENS<sup>TM</sup> методике). Указаны некоторые особенности исторического развития процессов (методик) послойного синтеза. В сравнении приведены экономические показатели, представляющие среднюю стоимость установок различных производителей, а также примерную стоимость используемых материалов. Вторая половина главы посвящена описанию созданного в СФ ФИАН при участии автора диссертации исследовательского стенда для СЛС (как в своей базовой комплектации на основе технологической лазерной установки КВАНТ-60, так и с дополнительными решениями), основной конструктивной особенностью которого является отсутствие усилий при разравнивании порошковой композиции по спекаемой поверхности, а также использование длины волны ЛИ  $\lambda = 1.06$  мкм. Изложена последовательность операций по синтезу монослоев и объемных изделий любой степени сложности внутренней или внешней поверхности на нашем стенде методом СЛС. Представлена оригинальная программно – аппаратная реализация стенда, включающая управление процессами графического представления данных геометрии объемного изделия, самого процесса

послойного СЛС и его интерактивной диагностики. В заключение главы сформулированы цели и задачи настоящего диссертационного исследования.

**Вторая глава** посвящена вопросам теоретического моделирования физико-химических и газодинамических процессов при СЛС. В начале главы обобщена информация о физико-механических и теплофизических свойствах используемых в исследованиях порошковых материалах (основные из которых -- поликарбонат – ПК марки ЛЭТ7,0; полиамид – П12; наплавочные порошки на основе никеля ПГСР3,4 – ПН и латуни ПГ-19М-01 - ПЛ; порошки чистого никеля – ПНК; титана - ПТОМ, ПТХ, ПТС; алюминия – АСД4, ПАД; железа – ПЖ РНЛ-А) и их смесях. Содержится краткий литературный обзор по реологии и макрокинетике спекания, применимый, в основном, для традиционных методик порошковой металлургии, а также теоретические подходы к моделированию процессов взаимодействия ЛИ с порошковыми материалами, развитые в технологии лазерного легирования и наплавки с целью восстановления и/или упрочнения поверхностей деталей машин. Показано, что существующие теоретические модели не отвечают в полной мере специфике физико-химических процессов при СЛС.

Характер распределения тепла и света в гетерогенной порошковой среде при ЛВ является одним из краеугольных вопросов теории и практики взаимодействия ЛИ с порошковыми материалами, в том числе и при СЛС. Опираясь на оригинальные методики, нами были измерены коэффициенты поглощения и теплопроводности в предложенных МПК. Поскольку эти методики имеют общий характер, они применимы и для других порошковых композиций, исследуемых в диссертации.

В частности, была разработана методика, основанная на сопоставлении результатов численного моделирования уравнения переноса излучения в рассеивающей среде методом Монте-Карло и экспериментально измеренных характеристик рассеяния и пропускания света исследуемой средой (интегральных коэффициентов отражения бесконечного слоя и пропускания слоя заданной толщины). Коэффициент поглощения света порошковыми композициями определялся экспериментально путем измерения интегрального коэффициента отражения  $R$  с учетом соотношения  $A + R = 1$ . Для измерения интегрального коэффициента отражения  $R$  использовался фотометр отражения ФО-1, настроенный на длину волны 0.93 мкм. Интегральный коэффициент пропускания и коэффициент пропускания коллимированной компоненты измерялись с использованием He-Ne ( $\lambda = 0.63$  мкм,  $P = 5$  мВт) и полупроводникового ИЛПН-108 ( $\lambda = 0.84$  мкм,  $P = 30$  мВт) лазеров. Специальные эксперименты показали, что интегральные оптические параметры порошковых композиций различаются не более чем на 1-2% в диапазоне длин волн 0.93-1.06 мкм. Значения величин транспортных альбедо и длины свободного пробега однозначно позволили определить коэффициент поглощения и транспортный коэффициент рассеяния -  $\mu_a$  и  $\mu_s$ . Данные по транспортному альбедо -  $\mu_s/\mu_t$  ( $\mu_t = \mu_s + \mu_a$ ) были использованы при построении пространственного распределения поглощенной энергии. Оптические параметры для некоторых порошков и смесей, приведены в таблице 1.

Табл. 1 Коэффициенты поглощения  $R$ , транспортное альбедо  $\mu_s/\mu_t$  и теплопроводности  $\lambda_n$  порошковых композиций.

Наименование (марка) порошковой композиции	Состав	R [%]	$\mu_s/\mu_t$	$\lambda_n$ (Вт/м*К)
Полиамид - П12	--	92	0.99	$(7,6-18,6) \times 10^{-2}$
Никелевый наплавочный ПГСР4	--	30	0.80	$(5,4-11,2) \times 10^{-1}$
Смесь ПГСР4:П12	1:1	47	0.93	--
Смесь ПГСР4:П12	10:1	30	0.80	$1.30 \times 10^{-1}$
Латунный наплавочный ПГ-19М-01	--	46	0.91	$(3,8-4,6) \times 10^{-1}$
Смесь ПГ-19М-01:П12	1:1	53	0.94	--
Смесь ПГ-19М-01:П12	10:1	45	0.91	--

Таким образом, картину взаимодействия излучения Nd:YAG лазера с МПК можно представить следующим образом. Чистые полимерные порошки обладают очень слабым



поглощением. Об этом свидетельствует близость к единице коэффициентов диффузного отражения. Поглощение света в среде МПК обусловлено практически только поверхностным поглощением частиц металла. Они же дают и основной вклад в рассеяние фотонов на большие углы. Исходя из этих представлений, длина рассеяния может быть оценена как среднее расстояние между металлическими поверхностями в порошковой среде. Эта величина возрастает с добавлением в металлический порошок полимерных частиц. Нами было показано, что поглощение ЛИ на длине волны ( $\lambda = 1.064$  мкм) при СЛС имеет объемный характер, что принципиально важно в плане теоретического моделирования и решения задач оптимизации СЛС.

Термопарная методика измерения температур по глубине зоны ЛВ порошковой композиции позволила из решения обратной тепловой задачи (1) с объемным членом в уравнении теплопроводности рассчитать коэффициент теплопроводности в порошковой среде, что важно для последующего использования этих данных при теплофизических расчетах

$$T(r, z=0) = \frac{\alpha A I r_n^2}{2\lambda} \int_0^\infty d\delta \exp\left(-\frac{\delta^2 r_n^2}{4}\right) \times \left[ \frac{\theta}{\delta + \alpha} - \frac{\theta - 1}{\alpha} \right]. \quad (1)$$

- где  $\alpha$ ,  $A$  – коэффициенты объемного и поверхностного поглощения гетерогенной порошковой среды, которые были найдены по ранее описанной методике (табл.1),  $I$  ( $\text{Вт/м}^2$ ),  $r_n$  – интенсивность и радиус пятна ЛВ,  $\theta$  – пористость среды. Численный анализ характера поведения функции  $T = T(\alpha, \lambda)$  при прочих известных параметрах показал, что функция  $T$  обратно пропорциональна теплопроводности среды  $\lambda$  и стремится к своему асимптотическому значению при возрастании коэффициента объемного поглощения –  $\alpha$ . При этом оказалось, что результат –  $T$  слабо зависит от  $\theta$ . Например, на рис. 1 жирной линией выделено как ведет себя изотерма  $\lg(T(r, z=0) = 740 \text{ }^\circ\text{C}) \approx 2.87$  в плоскости координат  $Y - \lg(\lambda)$  и  $X - \lg(\alpha)$ . Как видно, уже при  $\alpha > 10^2 - 10^3 \text{ 1/см}$  функция  $T(\lg(\alpha), \lg(\lambda))$  стремится к своему асимптотическому пределу, соответствующему максимальной измеренной температуре на поверхности порошка. Одновременно с этим расчетное значение коэффициента теплопроводности практически перестает изменяться и стремится к величине  $\sim 1.03 \times 10^{-1} \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$  или  $\lg(1.03 \times 10^{-1}) \approx -2.92$  (см. рис. 1).

Оценки глубины проникновения света в исследуемых порошках (табл.1) дают значения, сравнимые по порядку с

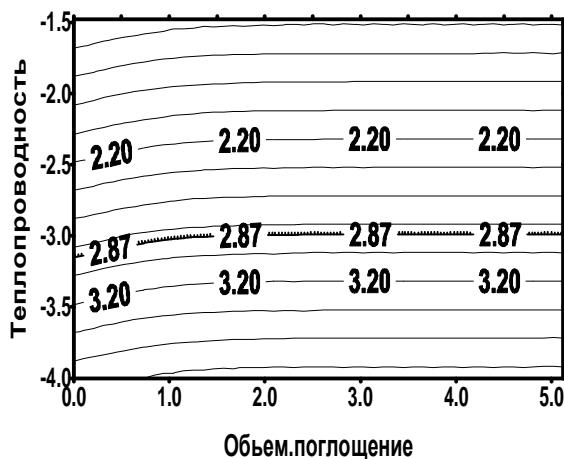


Рис.1 Проекция 3-х мерного логарифмического графика зависимости функции температуры (1) от  $\alpha$  и  $\lambda$  на плоскость для случая нагрева неподвижным лазерным пучком порошка Al (режим ЛВ  $P = 2.6$  Вт,  $T(r, z=0) = 740 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

$$\lambda_{cm} = (V_1 \lambda_1 + V_2 \lambda_2) / (V_1 + V_2),$$

$$\lambda_{МПК} = \theta \lambda_a + \lambda_{cm} (1 - \theta),$$

приведенными выше  $\alpha$ . Таким образом, предложенная нами методика расчета позволяет оценить значение коэффициента теплопроводности в этих порошках при скоростном ЛВ в зависимости от температуры. Результаты таких расчетов представлены в графе 5 табл. 1. Как видно, рассчитанная теплопроводность порошков значительно отличается от известной теплопроводности соответствующих однородных материалов, из которых они произведены, что вносит серьезные коррективы в модельные представления о процессах распределения тепла в пористых средах при ЛВ. Расчет для более сложных смесей было предложено проводить по формуле:

$$(2)$$

где  $V_1$ ,  $\lambda_1$  и  $V_2$ ,  $\lambda_2$  - объемные доли компонент МПК и их теплопроводности, а  $\lambda_a \approx 3.4 \times 10^{-2}$  Вт/м\*К - теплопроводность воздуха. Подобный подход применим и к другим теплофизическим характеристикам порошковых смесей.

Проведенные исследования позволили построить согласованную одномерную физическую модель взаимодействия ЛИ с порошковыми МПК (случай жидкофазного спекания) в процессе ЛСОИ. Она включает анализ процессов поглощения и рассеяния ЛИ в порошковой среде, определение теплофизических характеристик используемых композиций и теоретическую тепловую модель процесса СЛС для отдельного монослоя. Расчет по данной модели с использованием найденных нами оптических и теплофизических характеристик МПК позволил определять толщины спекаемых монослоев и оптимизировать режимы их синтеза. На базе реологических подходов, было оценено влияние разноплотности порошковой среды на характер усадки при спекании и распределение напряжений в монослое при ЛВ.

Характер нагрева и реологического течения порошковой среды зависит, очевидно, от того, как соотносятся времена воздействия ЛИ -  $\tau_{им}$ , выравнивания температуры в объеме смеси -  $\tau_T$  и времени -  $\tau_B$ , в течение которого наблюдается вязкопластическое течение спекаемого порошка. Оценки показали, что вязкопластическое течение уплотняемого порошка (его усадка) по времени опережает тепловой фронт и процесс распространения тепла можно рассматривать на фоне уже перераспределенной плотности (пористости -  $\theta$ ) порошковой смеси (модель теплового удара). Был сделан вывод, что систему уравнений неразрывности совместно с уравнением теплопроводности и реологическими соотношениями можно решать независимо. Ниже приведено аналитическое решение (3) квазистационарного уравнения теплопроводности с граничными условиями второго рода в одномерном приближении, полученное методами интегральных преобразований:

$$T(z) = \frac{aA\theta}{V\lambda(\rho)} * \left[ 1 + \frac{a^* \alpha}{V} - \exp(-\alpha z) - \exp(Vz/a) * \left( \frac{a^* \alpha}{V} + 1/\theta - 1 \right) \right], \quad (3)$$

где кроме названных выше,  $a$  - коэффициент температуропроводности, а  $V$  - скорость усадки порошка при СЛС, которая определялась численными методами.

Расчетами было показано, что в первые моменты спекания процесс уплотнения идет наиболее быстро в верхней части монослоя, где имеет место интенсивное термическое нагружение за счет лазерного источника. Нижние слои порошка на этой стадии остаются практически при исходной насыпной плотности  $\rho_i$ . Объемная вязкость среды, которая по нашим оценкам «реагирует» на термическое нагружение практически «мгновенно», повышает сопротивление среды к деформированию. Поэтому заключительный участок кривых  $V(z)$  имеет более пологий характер. Скорость усадки практически везде была отрицательна, что свидетельствует о смещении монослоя в направлении лазерного луча. Это наблюдалось визуально на эксперименте.

Сопоставив характер поведения  $V(z)$  с расчетами по распределению напряжений, было обнаружено, что наиболее интенсивное изменение напряжений имеет место у спекаемой поверхности, что проявляется в виде сжимающих деформаций. На глубине  $\sigma_{гг} = \sigma_{\theta\theta}$  стремятся к нулю, либо незначительно растягивают основание спекаемого монослоя.

Расчет распределения температур по толщине спеченного монослоя (3) в зависимости от степени уплотнения и его сравнение с расчетом распределения температурного поля без учета зависимости теплофизических констант от плотности (1) показали, что усадка порошкового объема существенно понижает истинную температуру среды на 200-400 °С, в основном, к основанию монослоя, а значит, учет разноплотности принципиально важен.

Наряду с традиционной схемой, процесс послойного нанесения порошка при СЛС может быть реализован технически при помощи дозатора, подавая порошок в поле ЛИ в струе сопутствующего газа через сопло как соосно, так и сбоку зоны ЛВ (объемная лазерная наплавка). С помощью численных расчетов было показано, что последний

случай оказывается более перспективным, особенно в плане работы с мелкодисперсными порошками (5-10 мкм) и миниатюризации синтезируемых изделий. Для этого была разработана теоретическая модель, позволяющая рассчитать траектории и скорости движения микрочастиц (~ 3-10 мкм) при совместном истечении газа с частицами в поле силы тяжести в зависимости от угла подачи совместно с решением уравнений их нагрева и расплавления в поле ЛИ за время пролета от сопла до столкновения с поверхностью. Поля скоростей рассчитывались путем решения уравнений газовой динамики в вязком приближении с использованием пакета ANSYS Flotran. Из решения уравнения нагрева и расплавления для отдельной частицы было получено удобное выражение (4) в виде зависимости необходимой интенсивности излучения -  $I$  для нагрева частицы до температуры  $T$ .

$$AI = \frac{4\lambda_0 T_0}{(\omega + 1)R} \left( \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\omega+1} - 1 \right). \quad (4)$$

- здесь учтена температурная зависимость коэффициента теплопроводности ( $\lambda = \lambda(\lambda_0, T_0 = 293 \text{ K}, T)$ , для воздуха  $\omega = 0.75$ ). Интенсивность излучения, необходимая для расплавления ультрадисперсных частиц и прецизионной наплавки, должна иметь достаточно низкий уровень. ЛИ должно быть остро сфокусировано до определенного предела, чтобы за время подлета к подложке частицы успевали лишь расплавиться, но не испариться.

Задача теоретической оптимизации процесса управления лазерным источником при послойном спекании реакционно-способных (т.е. СВС) порошковых композиций подразумевает поиск таких параметров ЛВ (мощность -  $P$ , скорость сканирования -  $V_L$ ,  $\Delta$  - расстояние между лазерными проходами) или обобщенного параметра  $A = P \cdot r_{\Pi} / (r_{\Pi} \cdot V_L \cdot \Delta)$  - лазерный энергоклад [ $\text{Дж}/\text{м}^2$ ], при котором реакция горения идет контролируемым образом в диффузионном режиме. Важно было понять, как скорость сканирования ЛИ -  $V_L$  должна соотноситься со скоростью продвижения фронта реакции горения СВС -  $U$ . Было предложено (5) введение трех управляющих параметров -  $\Delta_t$ , -  $T_R$  и -  $\Delta_R$  при описании химической кинетики процесса лазерного синтеза вместо традиционных в СВС двух параметров -  $k_0$  и  $E$ .

$$\Delta_R = \frac{1}{\ln k_0}, \quad T_R = \Delta_R \frac{E}{R}, \quad \frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{\exp\left(\frac{(T - T_R)}{\Delta_R T}\right)}{\Delta_t \Phi(\eta)} \quad (5)$$

где  $\Delta_t$  - характерное время ( $\Phi(\eta) = 1/(1-\eta)$ ), за которое происходит превращение  $(e-1)/e \approx 0.6321$  части изначально не реагировавшего элементарного объема при температуре  $T_R$ . Исследования показали, что для контролируемого ЛИ СВС кардинальную роль играют именно параметры  $\Delta_R$  и  $\Delta_t$  - пространственный и временной масштаб нашей задачи. Параметр  $T_R$  в отличие от теории СВС, где он является наиглавнейшим, в нашем подходе «уходит на задний план». Но сбрасывать его со счетов полностью нельзя, так как он в купе с тепловыми свойствами порошка связан с величиной лазерного энергоклада. Величина  $\Delta_t$  фактически характеризует, как соотносятся скорости перемещения лазерного источника -  $V_L$  и фронта реакции горения -  $U$ . Пространственный масштаб -  $\Delta_R$  в совокупности с величиной -  $\eta$  «отвечают» за глубину спекания и являются экспериментально измеряемыми параметрами задачи. Более того, если речь идет о припекании слоев друг к другу при послойном СЛС, то, очевидно, что параметры  $\Delta_R$  и  $\eta$  приобретают дополнительный смысл. Если в данном монослое исходная порошковая смесь полностью прореагировала ( $\eta \rightarrow 1$ ), то припекания слоев не будет или оно будет незначительным за счет превышения над температурой плавления (случай жидкофазного спекания).

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \rho c_p V_L \frac{\partial T}{\partial x} = \lambda \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + Q_m \exp \left( - \left( 2 \frac{x}{d_L} \right)^2 \right) \exp \left( - \frac{y}{\alpha_L} \right) + \\ Q_R \rho \frac{\partial \eta}{\partial t} - Q_R \rho V_L \frac{\partial \eta}{\partial x} \\ \frac{\partial \eta}{\partial t} - V_L \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{(1 - \eta) \exp \left( \frac{(T - T_R)}{\Delta_R T} \right)}{\Delta_t} \end{array} \right. \quad (6)$$

Сформулированная система уравнений (6) решалась на основе разностных схем известным подходом переменных направлений с использованием метода прогонки.

Было выявлено несколько крайних случаев. Первый, - это когда скорость ЛИ является слишком малой. Тогда используемые СВС-шихты выделяют столь много тепла при реакции, что позволяют в рамках подхода СВС организовать самораспространяющиеся квазистационарные волны, а процесс реагирования начинает обгонять ЛИ. Это неудачный режим для технологии СЛС. Действительно, если слой шихты достаточно тонок, и наличествует сильный теплоотвод из системы (например, шихта лежит на холодной массивной подложке), то тепловая волна спекания (горения) будет иметь сложный неустойчивый характер. Основная часть превращения будет происходить в ее фронте и потому в наименее благоприятном для образующегося продукта тепловом режиме. Более того, тепло от ЛИ, вкачиваемое шихту, в этом случае может оказаться на столько большим, что вместо спекания начнет происходить плавление слоя, ломающее схему структуро- и формообразования СЛС - изделия. Фактически в этом случае речь идет об утрате управления над процессом СЛС. Другой крайний случай - слишком большой скорости ЛИ фактически тоже приводит к потере управления процессом СЛС. В этом случае в окрестности движущегося ЛИ даже очень тонкий слой шихты не успевает полностью прореагировать, что приводит в дальнейшем к одному из двух вариантов развития ситуации. Если тепла в системе оказывается достаточно много, чтобы СВС - реагирование продолжалось и в отсутствие ЛИ, то реакция опять таки происходит полностью бесконтрольно. В противном случае реакция быстро затухает, и шихта оказывается частично не прореагировавшей. Собственно, разработанная модель и позволяет оценить ширину насыпаемого слоя с тем, чтобы поставить ей в соответствие значение скорости ЛИ, при которой он полностью реагирует непосредственно в окрестности движущегося ЛИ.

Таким образом, на базе развитой континуальной модели о СЛС реакционно-способных порошковых смесей удалось оценить и понять, что скорость сканирования ЛИ должна находиться в динамическом равновесии со скоростью продвижения фронта реакции горения СВС. Одновременно с этим лазерный энергоклад должен быть достаточным для эффективного спекания (припекания слоев) шихты, но не должен превышать критические значения (известные как тепловые эффекты экзотермической реакции) для каждой из синтезируемых фаз в порошковых СВС смесях. Численные расчеты подтверждают наблюдаемые в главе 4 экспериментальные данные.

Модельные расчеты для конкретной порошковой смеси также показали, что изменение мощности ЛВ, скорости сканирования ЛИ или предварительный подогрев смеси, при прочих равных условиях, в рамках контролируемого лазером СВС практически не приводит к существенному изменению температурных зависимостей. Зато предварительный подогрев смеси сказывается на степени превращения -  $\eta$ , то есть является «мощным» инструментом оптимизации. В последующих главах этот вывод находит экспериментальное подтверждение. С другой стороны, существенным является и такой параметр, как коэффициент объемного поглощения ЛИ смеси -  $\alpha$ , что лишний раз подчеркивает принципиальность наших исследований характера поглощения света порошковой средой. Наконец, оптимальный режим ЛВ для управления реакцией синтеза, например, интерметаллидной фазы - NiTi, совершенно не подходит (не оптимален) для

синтеза фазы  $NiTi_3$ . Это хорошо, поскольку означает, что процесс фазообразования действительно управляем параметрами ЛВ.

**Третья глава** посвящена изложению экспериментальных результатов по СЛС порошковых композиций, в которых реализуется процесс лазерного жидкофазного спекания.

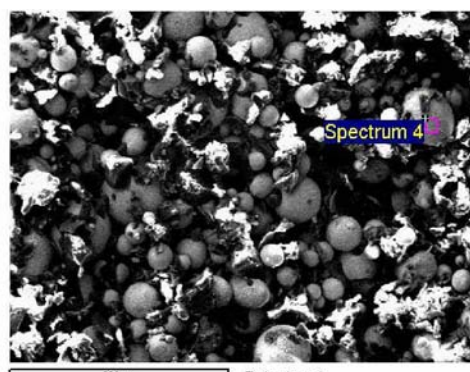
Впервые предложены новые порошковые смеси на основе МПК и БПК. Синергетизм нескольких физических процессов (лазерной обработки и жидкофазного спекания - в случае МПК; лазерного спекания и процесса пайки - в случае БПК) в совокупности с проведением дополнительной инфльтрации и отжига спеченных изделий (пост - обработка) позволил получить новые степени свободы в управлении параметрами объемных изделий с таким соотношением их физико-механических и физико-химических свойств, которые были недостижимы ранее с традиционными порошковыми композициями для СЛС.

В частности для порошковых МПК экспериментально:

- исследованы возможности СЛС порошков П12, ПК, полиметакрилат, ПН, ПЛ и их смесей в объеме в зависимости от мощности ЛВ, скорости сканирования и степени перекрытия зоны ЛВ;
- показана перспективность СЛС смесей П12 и ПК с наплавочными порошками на длинах волн ЛИ  $\lambda = 1.06$  и  $10.6$  мкм, что позволяет эффективнее влиять на поглощательную способность и теплофизические свойства порошковых сред;
- установлен интервал максимально и минимально достижимых толщин спекания монослоев за один лазерный проход при минимуме деформаций;
- исследован состав и структура спекаемых монослоев методами оптической металлографии (оптические микроскопы МБС-9 и НЕОРНОТ-30), сканирующей электронной микроскопии – (СЭМ) (микроскоп марки LEO 1450 фирмы CARL ZEISS, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором – (EDX) INCA Energy 300 фирмы Oxford Instruments) и рентгеновского анализа (дифрактометры ДРОН - 2, 3).



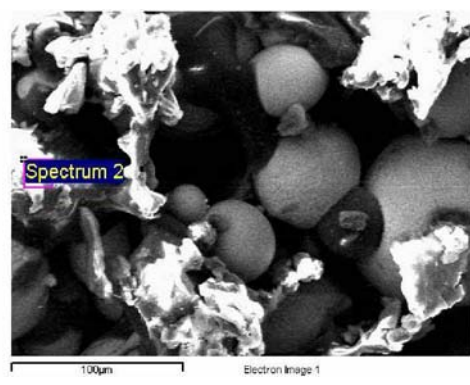
а)



г)



б)



д)

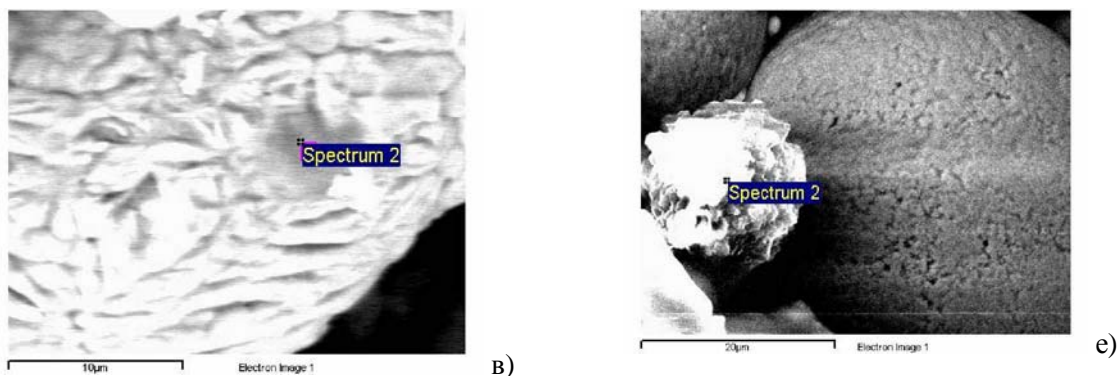


Рис. 2 Микроструктура спеченного поверхностного слоя (оптимальные режимы СЛС), вид сверху. а, б, в) смесь ПК + ПЛ = 1:8; г, д, е) смесь П12 + ПН = 1:8.

Исходные порошки латуни и никеля имеют разную внешнюю форму (округлая для ПН - рис. 2г и хлопьевидная для ПЛ – рис. 2 а). При СЛС ПК обволакивает ПЛ (см. рис. 2 б, в), за счет лучшей смачиваемости ПК над П12, в то время как П12 в виде хлопьев скапливается в межзеренном пространстве ПН. При этом цвет ПК остается белым (малая деструкция), а П12 чернеет (рис. 2 г), но незначительно (рис. 2 д, е), поскольку полный распад (обугливание) легкоплавкого связующего приведет к разрушению монослоя. Сравнительные микроструктурные исследования в совокупности с последующими механическими показали (рис. 2б и 2д), что прочностные свойства смеси ПК + ПЛ = 1:8, выше, нежели чем у смеси П12 + ПН = 1:8 именно за счет лучшей текучести расплава ПК над П12 в ПЛ и ПН, соответственно. Анализ элементного состава, проводившийся параллельно с микроструктурным анализом (анализируемые точки указаны на фото - рис. 2), подтвердил предположения о том, что твердоплавкая составляющая порошковой смеси практически не изменяется.

Было отмечено, что при переходе от одной длины волны ЛИ к другой ( $\lambda = 1.06$  и  $10.6$  мкм) изменяется механизм поглощения лазерной энергии порошковой средой, что сказывается на глубине спекания в МПК, а главное, на характере деструкции полимерной составляющей, которая наиболее чувствительна к  $\lambda = 10.6$  мкм.

Для порошковых БПК:

- в результате проведенных исследований выявлено оптимальное содержание легкоплавкого компонента (припоя), при котором успешно реализуется совмещение процессов жидкофазного СЛС и лазерной пайки;
- показано, что в основе оптимизации процесса жидкофазного СЛС лежит зависимость вязкости двухфазной смеси (твердая фаза - расплав) от содержания в ней твердофазной компоненты, а также улучшение смачиваемости расплавом твердофазного компонента.

Методами пикнометрии, количественного определения золь (гель) - фракции на экстракторах Сокслета, вискозиметрии, ИК - спектрометрии, дериватографии (ТГ и ДТГ анализ) исследовано влияние ЛИ на кинетику процесса деструкции ПК в МПК при СЛС:

1. Было показано, что плотность спекаемых изделий, может оказаться ниже исходной насыпной, и лежит в интервале  $(2.4 - 3.7) \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, что позволяет рекомендовать синтезируемые послойно изделия для использования в качестве мембран и фильтрующих элементов (см. глава 5).
2. По содержанию золь-гель фракции можно утверждать, что полного разрушения ПК при ЛВ не наблюдалось. При этом количество ПК в МПК должно быть оптимально ~ 1:6. Слишком малое количество полимера не удержит (“не склеит”) металлический скелет воедино и объемные изделия будут расслаиваться, а при большом количестве ПК теплоотвод от лазерного источника будет хуже и полимер разложится. Сравнение наших измерений с исходными значениями по характеристической вязкости и молекулярной массе ПК подтверждают этот вывод.
3. Активационный характер термоокислительной деструкции существенно уменьшается при росте содержания ПК, но сравнение вычисленных нами энергий активации



термической и окислительной деструкции по абсолютным величинам показывает, что термическая деструкция играет преобладающую роль при СЛС.

Экспериментально выделено два принципиально различных механизма процесса спекания порошковых материалов при ЛВ: с каплеобразованием и в отсутствие такового. Вероятность реализации того или иного механизма определяется энергией межфазного

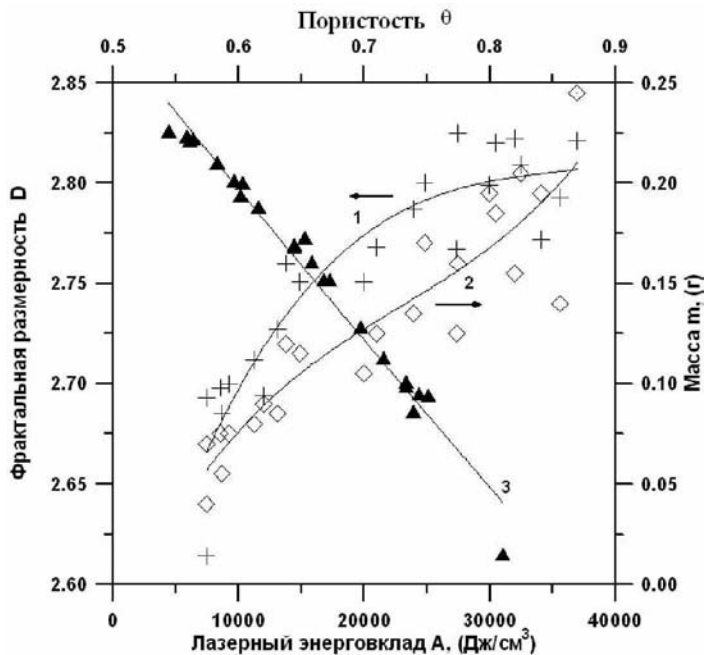


Рис. 3 Зависимости фрактальной размерности -  $D = D(A_v \text{ или } \theta)$  и массы -  $m = m(A_v)$ .

взаимодействия на границе раздела “твердая фаза - расплав”. Изучены особенности кинетики формирования и развития капель и пятен расплава в порошках из двух различных групп при воздействии на них непрерывного ЛИ. Сделан вывод о том, что с практической точки зрения для спекания объемных изделий перспективными являются порошки, содержащие в своем составе самофлюсующиеся добавки и углерод. Процесс СЛС желательно реализовывать в среде защитного газа, в частности, в аргоне. Предложена оригинальная методика теоретического исследования пористой структуры синтезируемых изделий, основанная на взаимосвязи между фрактальной размерностью -  $D$ , массой -  $m$  (или пористостью -  $\theta$ ) спеченных образцов и объемным лазерным энерговыкладом -  $A_v$  [Дж/м<sup>3</sup>] – рис.3. Она позволяет, избегая трудоемких прямых методик анализа (ртутная порометрия, гидродинамические испытания и т.п.), судить о трансформациях в морфологии поверхности. Пример такого морфологического упорядочения можно увидеть на рис. 12б, 23. Сведя все многообразие форм (распределения пор) к фиксированному набору морфотипов, можно в дальнейшем классифицировать такие важные для практического применения свойства пористой поверхности и пористых изделий, как проницаемость, каталитическая и химическая активность. Подобный подход является унифицированным и его возможно применять к широкому классу спекаемых порошковых систем.

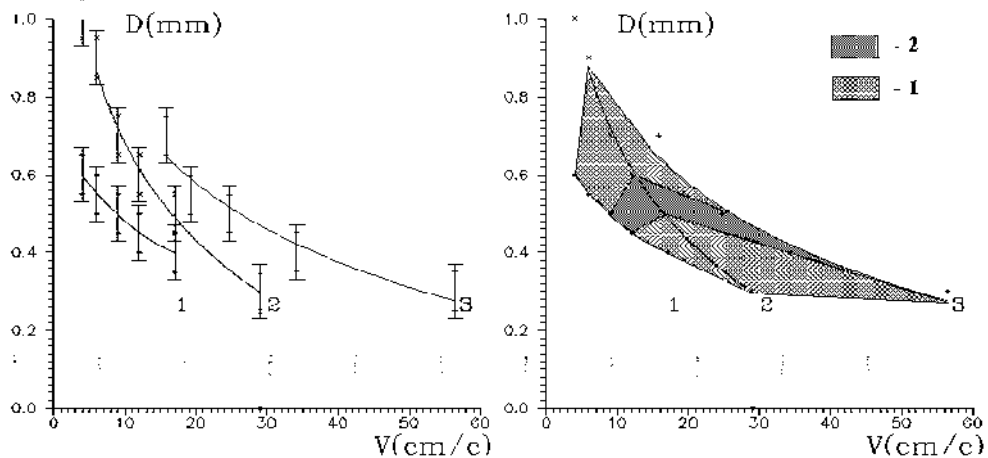


Рис. 4 Зависимости глубины спекания монослоев в МПК (ПЛ+ПК - 4:1) от скорости сканирования ЛИ при фиксированных мощностях ЛВ: 1).  $P = 1,6$  Вт; 2).  $P = 2,1$  Вт; 3).  $P = 3$  Вт. Слева – монослои в объеме порошковой смеси. Справа: оптимизация режимов для объемного послойного спекания, количество слоев - 30,  $H = 150 - 300$  мкм.

Разработана и апробирована на ряде порошковых смесей экспериментальная неразрушающая и структурно – чувствительная методика измерения удельного электросопротивления синтезируемых методом СЛС пористых изделий. Она позволяет судить о качестве (величине) межчастичных контактов в спеченных структурах, размерах пор, изучать протекание фазовых превращений в металлических системах, определять состав различных металлических композиций, проводить (в сопоставлении с рентгеновским фазовым анализом (РФА)) количественный анализ фазовых составляющих твердого раствора.

В заключение третьей главы излагается оригинальная унифицированная методика оптимизации определяющих параметров процесса послойного СЛС многокомпонентных порошковых композиций в технологии БП. Показана сложная взаимосвязь и схема поиска этих параметров на примере синтеза объемных изделий из МПК и БПК простейших форм. Обсуждены пути целенаправленной модификации составов порошковых композиций для повышения физико-механических характеристик спекаемых изделий. Суть методики сводится к анализу экспериментальных данных (рис. 4 - слева) по спеканию отдельных монослоев для ранее выбранных весовых соотношений компонентов порошковой смеси. Так для МПК ПЛ+ПК=4:1 экспериментально определенная оптимальная область режимов спекания объемных изделий при минимуме деформаций выделена на рис. 4, справа (сплошной штриховкой, область 2) с учетом высокой производительности СЛС процесса. Оптимизированы величины вертикального шага платформы -  $H$ , которые лежат в интервале:  $2r < d < 6r$ . Исследована роль масштабного фактора при ЛСОИ с различной площадью поперечного сечения в схеме с отклоняющими дефлекторами. Показана возможность и определены условия инфильтрации спеченных методом СЛС изделий для снижения их шероховатости и увеличения прочности. На рис. 5, 6 представлен внешний вид синтезированных послойно объемных изделий путем СЛС.



Рис. 5 Объемные изделия из МПК.



Рис. 6 Объемные изделия из БПК.

Оригинальный способ создания трехмерных объектов потребовал нетрадиционных подходов к изучению их физических свойств. Наиболее востребованной областью применения таких объектов является модельное дело. Поэтому при использовании в качестве эталон - моделей для отливки малогабаритных изделий сложного профиля следует ожидать, что в процессе эксплуатации модели должны выдерживать как можно большее число циклов изготовления литейных форм, при этом не разрушаясь и не изменяя первоначальных размеров. Отсюда строилась методология исследования физико-механических свойств наших изделий.

Измерение твердости по Бринеллю проводили на приборе 1209ТБ с использованием шарика максимального диаметра  $D = 10$  мм, при величине нагрузки  $P = 1839$  Н и времени нагружения - 20 с. Предел упругости -  $\sigma_y$ , разрушающее напряжение при сжатии -  $\sigma_b$  и модуль Юнга -  $E$  определяли обработкой данных на испытательной машине УМЗ-10ТМ при скорости нагружения 5 мм/мин.

Открытая пористость и проницаемость цилиндрических объемных изделий изучалась на стандартных образцах высотой  $h \sim 35$  мм и диаметром  $d \sim 26$  мм в



соответствии с ГОСТами на пористость и проницаемость. Скорость распространения звуковых волн в материале образцов определялась на приборе ГСП4К-10ПМС по амплитуде прохождения первой полуволны в нормальном и нагруженном ( $P \sim 100$  атм.) состояниях с точностью 5-8 %.

Поверхностная шероховатость объемных изделий в форме кубика со стороной  $\sim 10$  мм в зависимости от состава и дисперсности композиций исследовалась контактным методом на электронном приборе для измерения класса чистоты поверхности PERTH-O-GRATH, Dr.-Ing. Perthen GmbH, Germany. Оценка степени воспроизводимости поверхности сферических, цилиндрических (рис. 8) и кубических объемных изделий производилась на приборе для измерений концентричности, перпендикулярности и плоскостности деталей TALYROND73, Taylor-Horson Co, UK. Наконец, измерение коэффициента термического расширения объемных изделий из МПК осуществлялась интерферометрическим методом по оригинальной методике (разработка СФ ФИАН).

Табл. 2 Диапазон физико-механических характеристик спеченных изделий из МПК.	
Твердость по Бринелю	30-50 МПа
Предел разрушения	24-77 МПа
Предел упругости	8-18 МПа
Модуль Юнга	120-400 МПа
Плотность	$(2,3-3,6) \times 10^3$ кг/м <sup>3</sup>
Шероховатость поверхности Ra	5,7-10,0 мкм
Коэффициент теплового расширения	$(5-7) \times 10^5$ град <sup>-1</sup>
Пористость	35-46%
Проницаемость	0,6-4,5 мкм <sup>2</sup>
Скорость прохождения звуковых волн	600-1000 м/с
Коэффициент Пуассона	0,35

В табл. 2 представлены некоторые результаты исследований простейших физико-механических характеристик объемных изделий, синтезированным методом СЛС из МПК. По совокупному спектру исследованных физических характеристик можно сказать, что мы имеем дело с уникальными композиционными

материалами и методом создания пористых изделий из них, не имеющих природных аналогов.

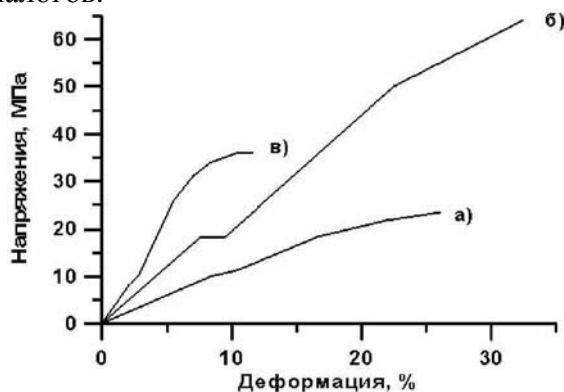


Рис. 7 Диаграмма  $\sigma = \sigma(\epsilon)$  спеченных МПК: а- в) изменение режимов ЛВ и состава МПК.

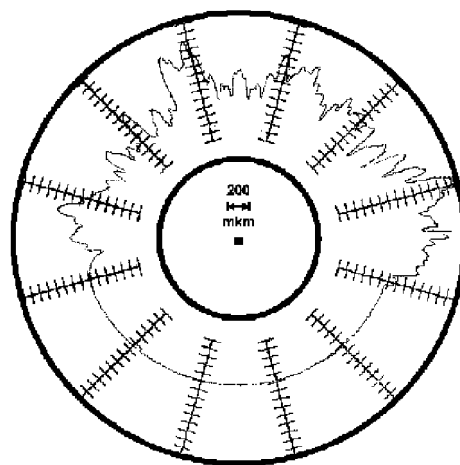


Рис. 8 Круглограмма внешней поверхности цилиндрического изделия из порошковой МПК.

В соответствии с известными представлениями механики деформируемого твердого тела кривые деформационного упрочнения (рис. 7) материала пористых изделий, полученные на испытательной машине, можно разбить на несколько участков. Прежде всего четко обозначается начальный (линейный) участок кривых  $\sigma = f(\epsilon)$ , где выполняется закон Гука. Большое содержание металлического порошка в МПК (рис. 7, кривая - в) на половину сокращает размер этого линейного участка. Далее наблюдается короткая зона пластического течения материала, обусловленная, эластичностью полимерной фазы. Эта зона на кривой - в) практически отсутствует. Для кривой - б) данная область пластичности почти горизонтальна, то есть скорость вынужденно - эластической деформации была

сравнима со скоростью нагружения материала. Дальнейшее нагружение приводило к деформированию образцов по более сложному режиму и завершается разрушением. Само разрушение происходило по классической схеме, в которой важную роль играют силы трения на торцах образцов. Образцы при этом принимали форму ‘бочки’ (см. фото рис. 9 – справа, первый образец), либо наблюдается сдвиг на торцах в вертикальном направлении с образованием магистральной трещины (рис. 9, справа и слева). Интересно отметить, что сдвиг припекаемых слоев друг относительно друга в горизонтальной плоскости при разрушении практически отсутствует. Это свидетельствует в пользу технологии СЛС, так как говорит о значительных силах сцепления слоев при послойном синтезе деталей.

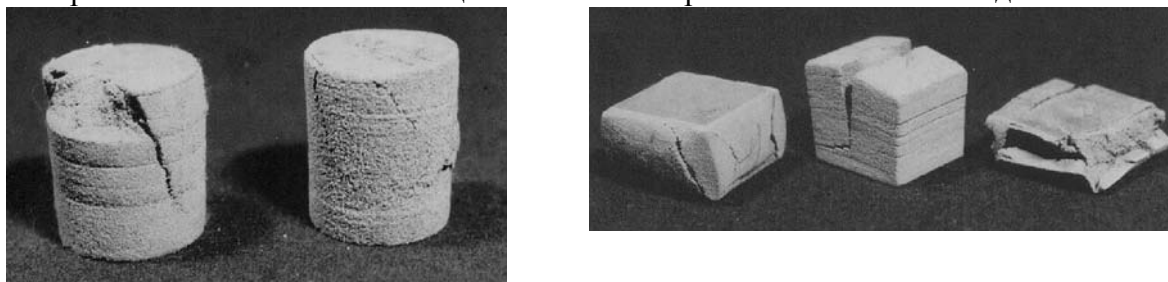


Рис. 9 Внешний вид образцов из порошковых МПК после разрушения.

Целенаправленная оптимизация свойств композиционных материалов, используемых при СЛС по разработанным нами методикам, позволяет совершенствовать весь технологический процесс прототипирования и расширять области применения синтезируемых изделий.

**В четвертой главе** представлены экспериментальные результаты по СЛС реакционно способных порошковых композиций.

Как отмечалось в предыдущих главах, наряду с поиском новых перспективных для СЛС порошковых систем и с расширением функциональных возможностей синтезированных изделий представляется разумным идти не только по пути исследования новых композиционных и/или градиентных материалов, но и совмещения процесса лазерного спекания с другими процессами. Поэтому в данной главе экспериментально исследована возможность использования для СЛС порошковых экзотермических смесей, традиционно применяемых в технологии СВС. При этом необходимо было каждый раз убеждаться, что контролируемая экзотермическая реакция горения реализуется точно в пятне ЛИ при сканировании последнего по поверхности порошковой композиции. Поскольку только пространственно - селективное спекание с высоким разрешением позволяет строго выдерживать форму синтезируемого объекта и отвечает конечным целям настоящего исследования. Осуществление процесса СВС методом СЛС впервые позволило получить не только более прочные вещественные копии изделий сложной формы, но и расширить функциональные характеристики этих трехмерных объектов за счет синтеза новых фаз (интерметаллидных, сегнетоэлектрических, ферромагнитных и т.п.).

При этом оригинальность предложенного подхода среди прочего состоит и в том, что ЛВ не сводится лишь к дополнительному тепловому энергозатрату. Так, определенный подбор частоты и амплитуды внешнего поля по отношению к собственным частотам колебаний системы “порошковая смесь + конечный продукт синтеза” может инициировать ряд явлений резонансного характера. ЛИ как один из способов реализации такого резонансного состояния легко управляемо, энергоемко, имеет точечный характер, и поэтому чрезвычайно перспективно в качестве источника внешних электромагнитных полей.

Таким образом, было впервые предложено и в едином технологическом процессе реализовано контролируемое энергией лазера совмещение процессов СЛС и СВС с использованием следующих порошковых композиций:

- смеси металлов для синтеза интерметаллидов систем Ni + Ti, Ni + Al, Ti + Al;
- смеси оксидов металлов для синтеза керамик  $TiO_2 + ZrO_2 + PbO$ ,  $Al(Al_2O_3) + Zr(ZrO_2)$ ;

- смеси оксидов металлов для синтеза ферритов  $BaO_2 + Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + Fe$ ,  $Li_2CO_3 + Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + Fe$ .

Определены оптимальные режимы ЛВ для поддержания контролируемой экзотермической реакции в этих порошковых смесях точно в пятне ЛИ. Для некоторых систем были получены трехмерные образцы изделий (см. позже рис. 12 г, 19, 23, 35 б).

На рис. 10 представлены сведенные воедино из публикаций экспериментальные данные по контролируемому ЛИ СВС изученных реакционно-способных порошковых систем. Здесь общие тенденции таковы. Увеличение лазерного энерговклада приводит к росту толщины монослоев при контролируемом СЛС. Более низкие значения параметра  $A$  дают рассыпающиеся монослои, а более высокие, чем приведены на рис. 10, к СВС взрывного типа. Разный угол наклона кривых (т.е. скорость лазерного энерговклада) на рис. 10 и сами величины  $A$  свидетельствуют о различной реакционной способности исследованных систем, их склонности к послойному лазерному спеканию.

Также можно утверждать следующее. Использование наплавочного порошка ПГСР4 обычно дает более высокие глубины спекания, чем в смесях с чистым никелем (ПНК), из чего следует, что плакирующие добавки улучшают прочность монослоев. Высоко дисперсный титан (марки ПТОМ) более реакционно способен, чем ПТХ (кривые 3, 4 на рис. 10а) при СЛС. Энергия активации реакции СВС в системе Ni-Al намного выше, чем в системах Ni-Ti, Ti-Al, поэтому объемные изделия из алюминид никеля нами пока не получены (то есть при совмещении СЛС+СВС последний практически не управляем). Алюминид титана при объемном СЛС получить также трудно. В частности, система Al-Ti «горит» практически на всех режимах в среде азота и на воздухе, из чего следует, что для СЛС в аргоне (такие монослойные режимы все же были успешно реализованы) требуется тщательная подготовка смеси (удаление кислорода и азота из пор).

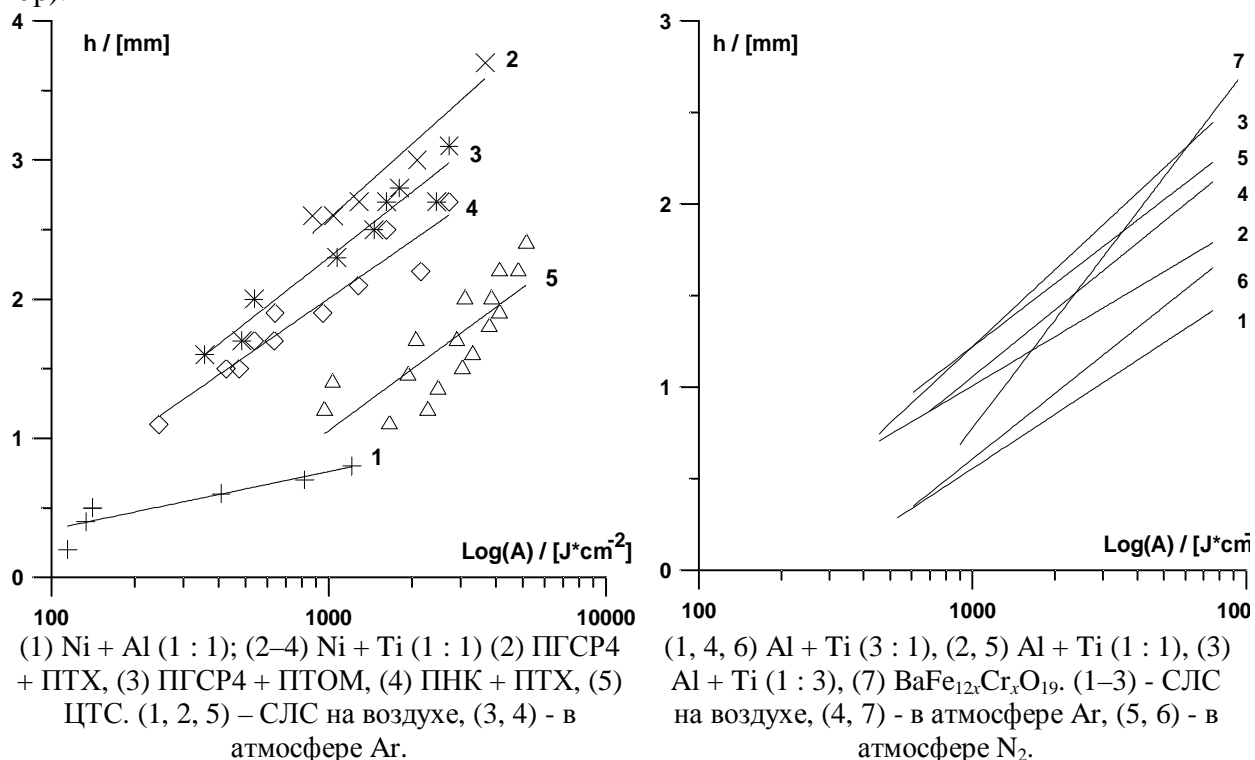


Рис. 10 Зависимость глубины контролируемого спекания  $h$  от  $\log A$ .

Из результатов экспериментов можно отметить следующие выводы:

1. Сопоставление времени ЛВ с теоретически оцененным периодом индукции (система Ni-Al) для экспериментально определенных параметров  $P$ ,  $v$ ,  $d$  показало, что этого времени достаточно именно для синтеза интерметаллидной фазы  $Ni_3Al$  точно в пятне ЛИ. Ширина зоны экзотермической реакции  $\sim 61$  мкм сравнима с диаметром лазерного пучка и

дисперсностью порошковой смеси. Это коррелируют с расчетными выводами в главе 2 и введенными там параметрами  $\Delta_R$  и  $\Delta_L$ .

2. Хорошая пространственная и структурно-фазовая селективность может быть достигнута при совмещении процессов СЛС и СВС для получения интерметаллидов систем Ni-Ti, Ni-Al, Ti-Al, Ni-Ti-Al.



3. Показана возможность получения интерметаллидных фаз (NiAl, Ni<sub>3</sub>Al) в монослоях в порошковой системе Ni-Al в режиме контролируемого ЛИ СВС в аргоне, что подтверждается РФА и СЭМ с энергодисперсионным микроанализом (рис. 11 и табл. 3). Отмечен закономерный рост размера частиц синтезируемых интерметаллидов при увеличении мощности ЛВ и уменьшении скорости сканирования. При условии совмещения процессов СЛС и СВС выявлены оптимальные режимы синтеза интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al в аргоне: P = 24 Вт и v = 0.6 м/с или P = 22 Вт и v = 0.12 м/с. Первая пара значений обеспечивает малое время обработки и отсутствие промежуточных фаз при достаточной толщине спекаемых образцов, а вторая пара – однородность поверхности и малую степень коагуляции частицы на спекаемой поверхности.

4. Показана принципиальная возможность реализации контролируемой реакции СВС при СЛС в среде аргона с целью синтеза монослоев алюминидов титана. Оптимальным являются следующий интервал режимов синтеза: мощность ЛИ P = 17.4 ÷ 19.9 Вт и скорость сканирования V = (2.8÷5.7)×10<sup>-2</sup> м/с. Наличие защитной среды приводит к уменьшению толщины монослоя, однако содержание титана в нем повышается. Качественный РФА и СЭМ с энергодисперсионным микроанализом показали, что в смесях присутствует ряд интерметаллидных фаз, среди которых выделяется TiAl. Микротвердость спеченных образцов достигала 200-400 Кг/мм<sup>2</sup>. Для алюминидов никеля и титана может быть рекомендован дополнительный термический отжиг, который способствует завершенности фазообразования.

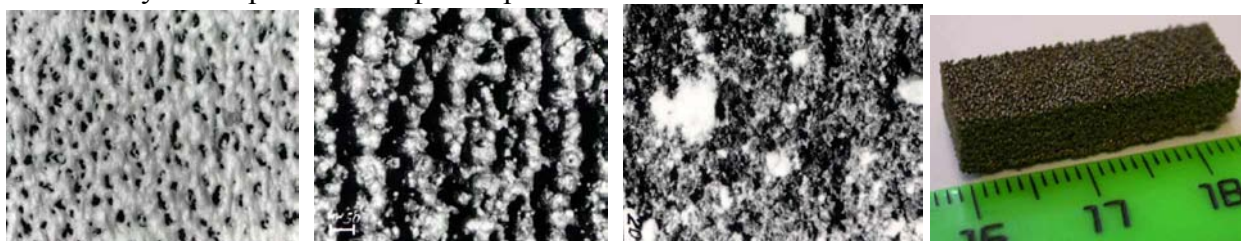


Рис. 12 Макроструктура спеченной поверхности Ni-Ti. Режимы СЛС : а) – на воздухе; б) – в Ar; в) – в Ar с гидроксиапатитом. г) Объемное изделие из NiTi.

В экспериментах впервые была показана возможность реализации контролируемой реакции СВС интерметаллида NiTi при СЛС в системе Ni-Ti и определены оптимальные режимы ЛВ (P, v, d) для спекания монослоев и объемных изделий из этого материала. Наиболее успешные результаты были достигнуты в защитной среде аргона при использовании никелевого наплавочного порошка ПГСП4 и титанового порошка ПТОМ (рис. 12). РФА выявлен фазовый состав спеченных структур. В частности показано, что

основной формирующей интерметаллидной фазой при лазерном спекании в системе Ni-Ti является NiTi - материал с памятью формы, перспективный для использования в медицине. Предложенная нами методика СЛС пористых трехмерных образцов (рис. 12г) с программируемой на стадии компьютерного моделирования формой поверхности и внутренней структурой может быть использована в имплантологии (челюстно-лицевая хирургия, ортопедия). Несмотря на низкую прочность таких изделий широкие возможности по моделированию поровой структуры и заполнению NiTi каркаса живой тканью и/или стерилизующими препаратами (стволовыми клетками) дают надежду на востребованность данного подхода в целом (см. об этом также в главе 5).

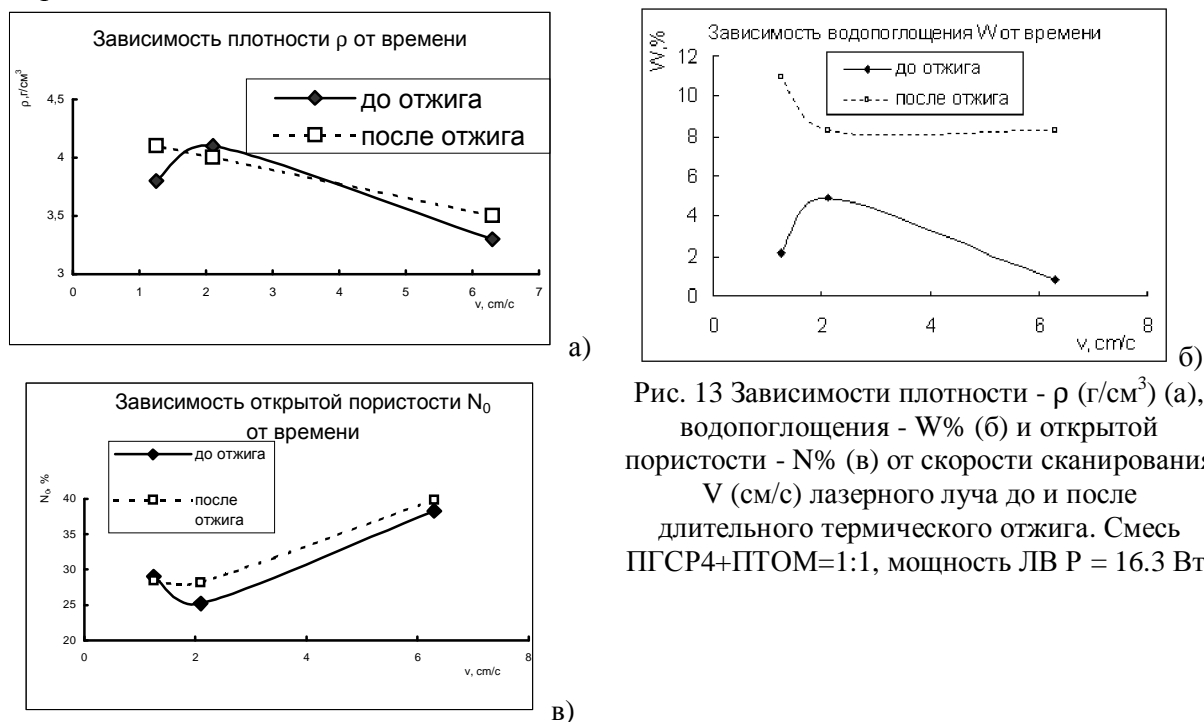


Рис. 13 Зависимости плотности - ρ (г/см<sup>3</sup>) (а), водопоглощения - W% (б) и открытой пористости - N% (в) от скорости сканирования V (см/с) лазерного луча до и после длительного термического отжига. Смесь ПГСР4+ПТОМ=1:1, мощность ЛВ P = 16.3 Вт.

Осознавая практическую значимость этих результатов, нами были проведены расширенные экспериментальные исследования микроструктуры (рис. 15), плотности, водопоглощения (открытой пористости) (рис. 13) и коррозионных свойств монослоев и синтезированных послойно объемных образцов из смеси порошков Ni-Ti методом СЛС (табл. 4). Использовались методы оптической и СЭМ с энергодисперсионным микроанализом, РСА и РФА (рис 14), пикнометрии. Измерение электродных потенциалов проводили в кислой (водный раствор HCl с pH=6.0) и щелочной (водный раствор KOH с pH=7.9) средах, имитирующих свойства тканевых жидкостей. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод в насыщенном растворе KCl типа ЭВЛ-1МЗ. Измерение ЭДС гальванического элемента, составленного из двух полуэлементов, соединенных электролитическим мостиком, проводили компенсационным методом Поггендорфа.

Табл. 4 Результаты измерения электродных потенциалов.

V (см/с)	P (Вт)	Δφ (В) /кислая среда/, после мех. очистки	Δφ (В) /кислая среда/, после обработки горячей H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Δφ (В) /щелочь. среда/, после обработки горячей H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
6.3	16.3	+0.265	+0.173/+0.189/+0.229	+0.172/+0.195/+0.225
2.1	16.3	+0.274	+0.2/+0.188/+0.253	+0.189/+0.185/+0.235
1.3	16.3	+0.281/+0.27(без мех. очистки)	+0.194/+0.186/+0.24	+0.183/+0.183/+0.259

Исследования показали, что спекаемые изделия имеют (рис. 13) развитую пористость (до 40 %), с характерным размером макроструктуры 2 – 2.5 мм, низкую плотность (3.3÷4.1)×10<sup>3</sup> кг/м<sup>3</sup> и высокую пассивируемость в кислой и щелочной средах. В табл. 4 представлены результаты измерений электродных потенциалов для смеси ПГСР4 +

ПТОМ = 1:1. В столбцах 4 и 5 через черточку последовательно указаны значения  $\Delta\phi$  после горячей обработки в  $H_2SO_4$ , повторной горячей обработки через час и измерения, сделанные через сутки после обработки. Из таблицы видно, что если механическая чистка незначительно изменяет электродный потенциал (это обусловлено высокой поверхностной пористостью), то горячая обработка серной кислотой существенно снижает  $\Delta\phi$ , который, однако, спустя сутки практически восстанавливается. Другими словами, поверхность образцов окисляется вновь. Уменьшение скорости сканирования ЛИ увеличивает электродный потенциал. Значение  $\Delta\phi$  в кислой и щелочной средах сопоставимы.

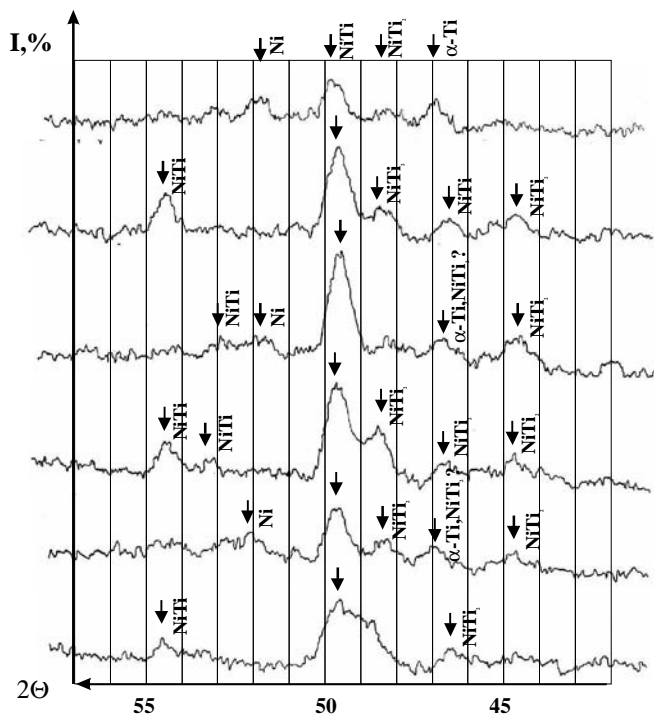
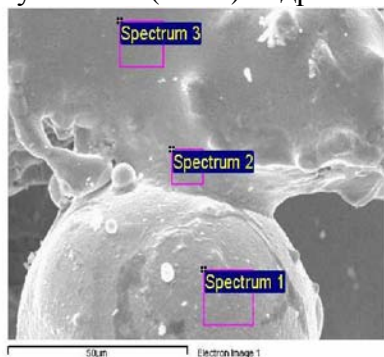
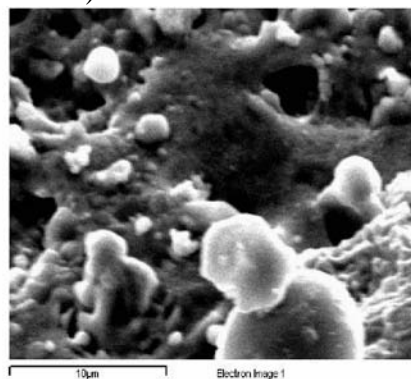


Рис. 14 Участок рентгенограмм образцов, синтезированных методом СЛС из смеси ПРСГ4+ПТОМ = 1:1 при различных скоростях сканирования ЛИ ( $P = 16.3$  Вт)- (а, в, д) и в сочетании СЛС с термическим отжигом (б, г, е). Режимы а, б –  $V = 6.3$  см/с, в, г –  $V = 2.1$  см/с, д, е –  $V = 1.3$  см/с.

биосовместимого композитного материала на основе никелида титана путем контролируемого ЛИ совмещения процессов СЛС и СВС при добавлении в порошковую реакционную смесь (Ni-Ti) гидроксиапатита (рис. 12в).



а)



б)

Рис. 15 Морфология спеченной поверхности готового никелида титана ПВ Н55Т45 - (б) и синтезированного нами -(а) из смеси порошков ПРСГ4+ПТОМ = 1:1.

Дополнительными исследованиями было показано, что выход никелида титана в процессе СЛС из порошковой смеси Ni-Ti с добавкой гидроксиапатита выше, чем при лазерном спекании готового никелида титана с гидроксиапатитом.



Сравнительным анализом была выявлена принципиальная возможность синтеза объемных изделий методом СЛС в среде аргона как из порошка готового никелида титана ПВ Н55Т45 в диапазоне лазерных энергокладов 300-550 Дж/см<sup>2</sup>, так и из смеси порошков титана и никеля в диапазоне лазерных энергокладов 100-300 Дж/см<sup>2</sup>, что свидетельствует о меньшей энергоемкости последнего процесса за счет допирования энергии из СВС реакции.

Табл. 5 Спектр EDX по СЭМ снимку на LEO 1450 с приставкой INCA 300 по рис. 15а /все элементы нормализованы на атомные проценты/.

Spectrum	O	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Total
Spectrum 1	8.47	1.51	2.35	2.96	12.64	2.67	69.40	100.0
Spectrum 2	17.68		3.89	31.16	6.84	1.03	39.40	100.0
Spectrum 3			3.40	49.06	5.35	1.49	40.70	100.0
Max.	17.68	1.51	3.89	49.06	12.64	2.67	69.40	
Min.	8.47	1.51	2.35	2.96	5.35	1.03	39.40	

При СЛС ПВ Н55Т45 в аргоне (рис. 15б) интерметаллид – NiTi не распадается, что также подтверждается результатами микроанализа (то есть количественное содержание никеля и титана соответствует стехиометрии этой фазы).

Сама микроструктура имеет темный цвет с микро вкраплениями порядка десятка микрон глобулярного типа переплавленного никелида титана. Сравнивая этот вид микроструктуры поверхности готового никелида титана ПВ Н55Т45 (рис. 15б) и синтезированного нами (см. рис. 15а), следует отметить, что при совмещении СВС и СЛС, за счет дополнительного энергоклада от экзотермической реакции, имеют место высокие температуры (см. теплофизические расчеты в главе 2) и идет активное каплеобразование (см. глава 3). Спектральный состав (табл. 5) за счет плакирующего порошка ПГСР4 дополнительно содержит Cr, Fe, Si.

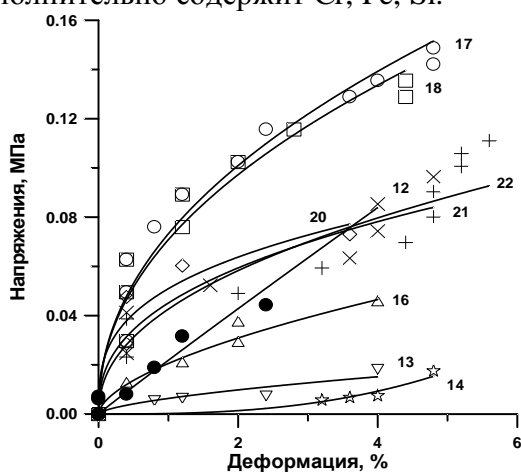


Рис. 16 Диаграмма напряжения – деформация для пористых объемных NiTi образцов. Цифрами обозначены режимы СЛС см. рис.14, с пересчетом на лазерный энергоклад.

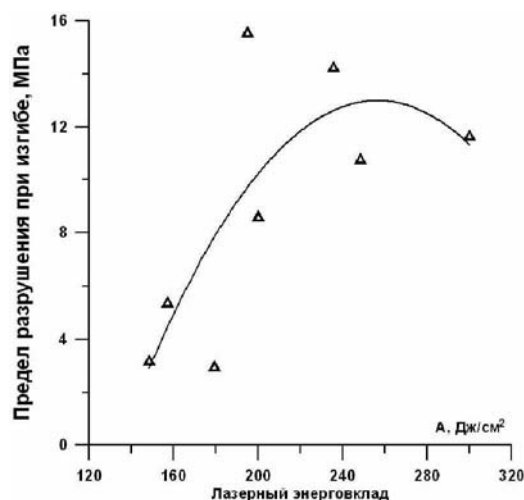


Рис. 17 Зависимость предела прочности на сдвиг от условий лазерного синтеза.

Исследование механических характеристик синтезированного пористого NiTi позволило построить диаграмму деформационного упрочнения  $\sigma = f(\epsilon, A)$  материала в зависимости от лазерного энергоклада (рис. 16, 17). Были определены предел текучести (0.04-0.06 МПа) и предел разрушения (0.06-0.12 МПа) объемных изделий из NiTi при изгибе, изучена фрактография хрупких изломов объемных образцов при разрушении.

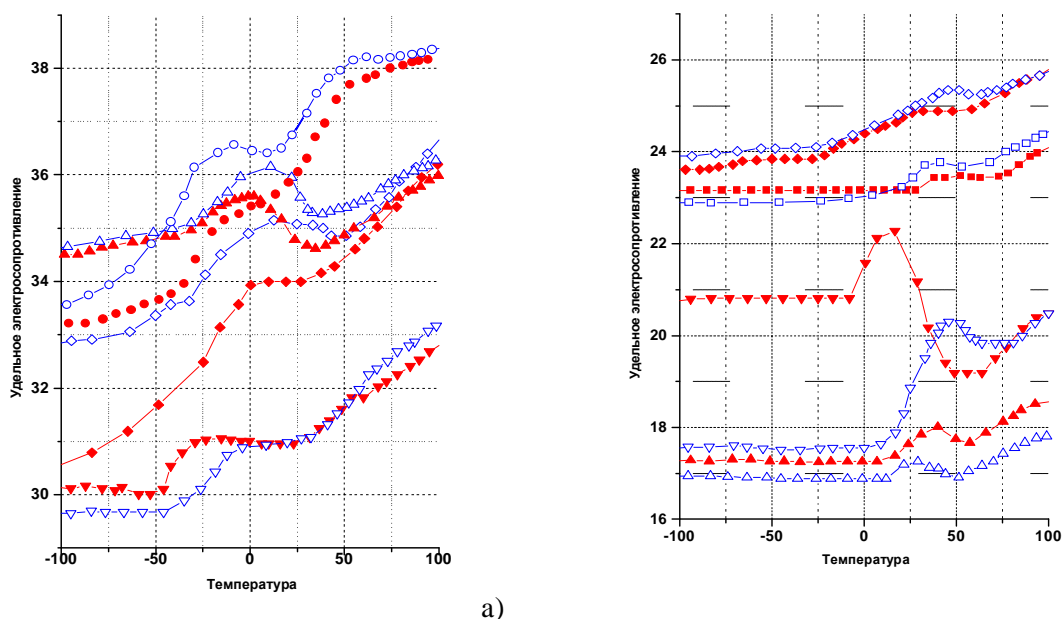


Рис. 18 Зависимость удельного электросопротивления  $\rho$  ( $\text{мкОм}\cdot\text{см}$ ) от температуры –  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) в NiTi . а) – синтезирован из смеси Ni + Ti в режиме совмещения СЛС и СВС, режимы: ● - 5, ▲ - 8, ◆ - 9, ▼ - 3; б) спечен под действием ЛИ /марка ПВ Н55Т45/, режимы: ◆ - 16, ■ - 17, ▼ - 12, ▲ - 8. Темные знаки соответствуют стадии нагрева, светлые – охлаждения. Режимы соответствуют рис. 12.

С помощью оригинальной методики (упоминавшейся во второй главе) проведены измерения температурной зависимости удельного электросопротивления, с учетом влияния на него лазерного энерговклада  $\rho = \rho(T, A)$  и было показано, что при некоторых режимах синтеза (диапазон  $A \sim 180\text{-}240 \text{ Дж}/\text{см}^2$  для синтезированного нами NiTi и  $A \sim 300 - 400 \text{ Дж}/\text{см}^2$  для готового NiTi) существуют области температур ( $-50 - 0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), где возможно наблюдать ЭПФ. То есть при нагреве имеется пик на кривой удельного электросопротивления в диапазоне аустенитного превращения (рис. 18), а при охлаждении подобный пик соответствует переходу из высокотемпературной фазы В19 для NiTi в низкотемпературную фазу В2. Существование ЭПФ в пористой NiTi, синтезируемом послойно методом СЛС, и в объемных трехмерных изделиях любой наперед заданной формы, возможность управления его параметрами через структуру и условия лазерного синтеза крайне полезны для технологии биоMEMS (сенсоров, зажимов, имплантатов), перспективы использования которых подробно обсуждаются в пятой главе.



Рис. 19 Внешний вид послойно синтезированной ЦТС керамики.

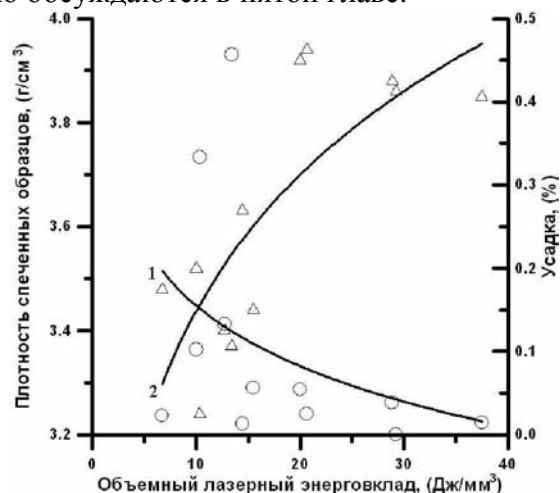


Рис. 20 Зависимость усадки - 1(О) и плотности - 2(Δ) спеченных из лабораторной ЦТС керамики образцов от объемной плотности поглощенной энергии -  $A_v$ .



Кроме интерметаллидных систем в четвертой главе была экспериментально исследована возможность непосредственного совмещения процессов синтеза и формования методом СЛС из стехиометрической СВС смеси оксидов Pb, Zr и Ti - ЦТС керамики, что подтверждается рентгеноструктурным анализом. Оптимизированы параметры процесса объемного спекания пористой ЦТС. Показано, что использование предложенного нами модифицированного параметра Эндрю –  $A_v$  (рис. 20) позволяет нагляднее представлять результаты процесса оптимизации и минимизировать число используемых СЛС параметров. Получены простейшие объемные изделия из лабораторной ЦТС керамики (рис. 19), в которых методом СЭМ с энергодисперсионным микроанализом исследована микроструктура (рис. 21). Как видно из табл. 6, элементный состав, полученный с помощью энергодисперсионного анализатора, соответствует стехиометрии ЦТС фазы.

Табл. 6 - Spectrum 2		
Element	Вес. %	Атом. %
C	9.45	25.38
O	23.25	46.88
Al	0.71	0.85
Ti	17.72	11.94
Zr	37.06	13.11
Pb	11.82	1.84
Totals	100.00	

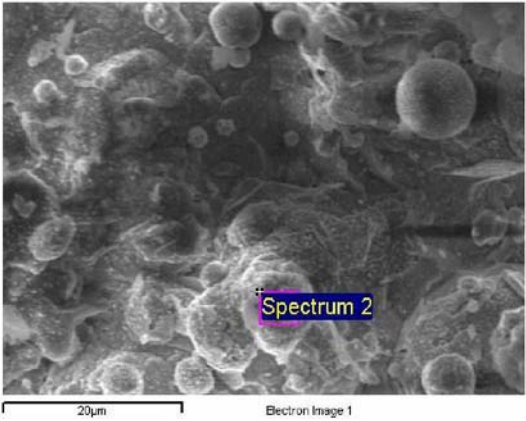


Рис. 21 Микроструктура спеченной лабораторной ЦТС.

Были отработаны режимы последующего печного отжига и поляризации пористой керамики. РФА с использованием в фокусирующей камеры - монохроматора FR-552 типа камеры Гинье и компаратора ИЗА – 2 на излучении  $\text{Cu K}\alpha$  с внутренним стандартом, в качестве которого использовался германий, обнаружил в спеченных и отожженных образцах ЦТС керамики основные фазы ( $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ), ответственные за пьезоэлектрические свойства. Были определены параметры кристаллической решетки ( $\text{PbTiO}_3$  ( $a = 3,899 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})\text{O}_3$  ( $a = 4,03 \text{ \AA}$ )) и пространственная группа симметрии  $R4mm$  (точечная группа  $C_{4v}$ ) пьезофаз.

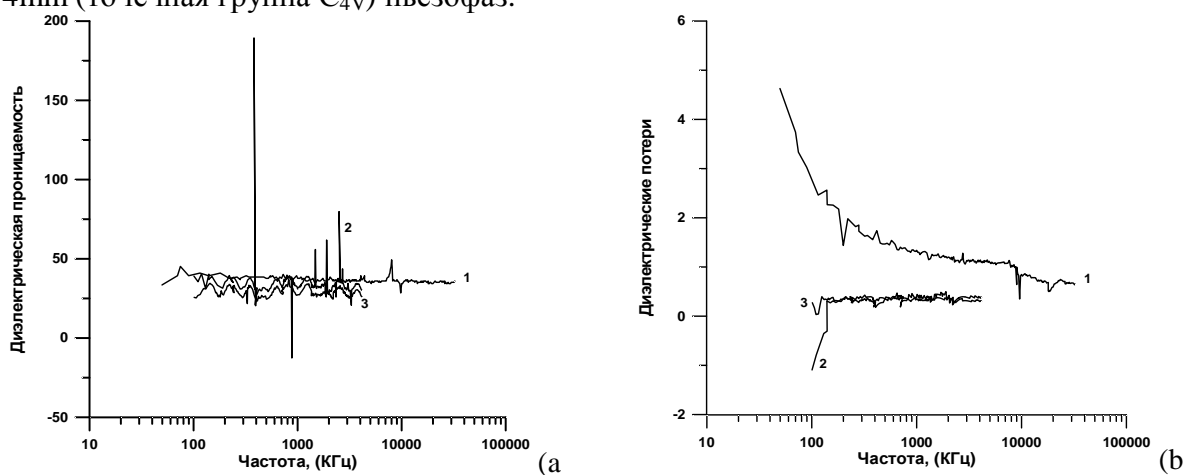


Рис. 22 Диэлектрическая постоянная -  $\epsilon$  (a) и тангенс потерь -  $\tan \delta$  (b) в логарифмической зависимости от частоты -  $f$ :  $A_v = (1) 10, (2) 15.5, (3) 28.8 \text{ Дж/мм}^3$  в лабораторной ЦТС керамике.

Были предприняты дополнительные усилия по измерению действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости в зависимости от частоты (рис. 22), что позволило определить диапазон рабочих частот синтезированной пористой ЦТС и подтвердить наличие в ней пьезосвойств.

Другим полезным электрофизическим материалом, синтезированным нами, являются пористые ферриты (рис. 23). Нами исследовались условия СЛС монослоев и объемных изделий из порошковой смеси пероксида бария, оксида железа с добавкой оксида хрома и те параметры ЛВ, которые позволяют в режиме совмещения процессов СЛС и СВС получать гексаферритные и шпинельные фазы. Были использованы следующие порошковые смеси компонентов для синтеза бариевых гексаферритов и литиевых ферритов - шпинелей типа  $\text{BaFe}_{12x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$  и  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ :

1.  $\text{BaO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe} = 1:2,5:1:5$
2.  $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe} = 1:2,5:1:5$  (7)
3.  $\text{BaO}_2 + \text{Fe}$  (ПЖ РНЛ-А)  $+ \text{Cr}_2\text{O}_3 = 1:3.3:1.8$
4.  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe} = 0,25:0,625::0,125:1$

Спекаемые макро и микроstructures исследовались на описанном выше оборудовании. Магнитные измерения проводились на магнитометре EG&G PARC M4500 в полях с напряженностью до 0.8 МА/м.



Рис. 23 Внешний вид спеченного монослоя (смесь № 3). Режим ЛВ – P = 14.3 Вт, v = 21 мм/с.

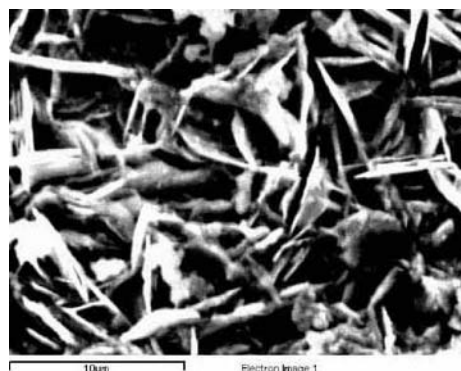


Рис. 24 Микроструктура спеченной поверхности для смеси № 3 при высоком увеличении

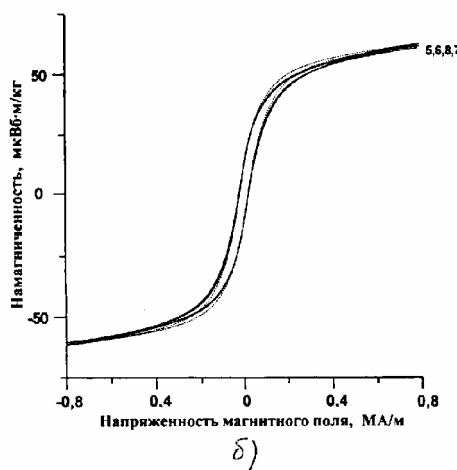
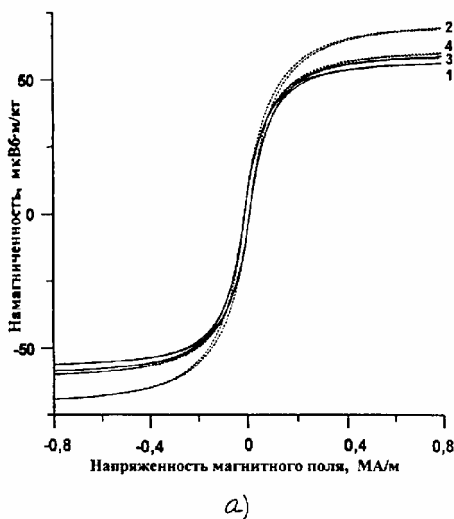


Рис. 25 а,б Изменение намагниченности  $\sigma$  ( $\text{кВб} \cdot \text{м/кг}$ ) в зависимости от напряженности магнитного поля  $H$  ( $\text{кА/м}$ ). а)  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  (смесь № 4); б)  $\text{BaFe}_{12x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$  (смесь № 2). Кривые соответствуют режимам СЛС из табл.4 (номер справа).

Табл. 7 Объемные магнитные свойства бариевых и литиевых ферритов в зависимости от условий СЛС (номера смесей указаны в (7)).

N/N	Мощность ЛВ (Вт)	Скорость сканирования ЛИ, (мм/с)	Максимальная намагниченность, (мкВб*/м/кг)	Остаточная намагниченность, (мкВб*/м/кг)	Коэрцитивная сила, (кА/м)	Прямоугольность петли гистерезиса
<b>Смесь № 2</b>						
1-5	15,2	57	5,35	0,99	0,253	0,185
2-6	15,2 + магнит поле	57	5,47	1,06	0,282	0,195
3-7	19,9	57	5,49	1,09	0,280	0,198
4-8	19,9 + магнит поле	57	6,38	1,18	0,242	0,18
<b>Смесь № 3</b>						
5	14,4	63,6	1,88/1,75/0,38	0,26/0,24/0,23	0,296/0,292/0,278	0,14/0,14/0,61
6	14,4	16	1,22/0,3/0,4	0,28/0,1/0,24	0,372/0,403/0,238	0,23/0,35/0,62
7	14,4 + магнит поле	63,6	1,87/0,67/0,17	0,18/0,1/0,1	0,270/0,252/0,2548	0,10/0,14/0,57
8	14,4 + магнит поле	16	1,02/0,26/0,3	0,26/0,09/0,18	0,456/0,503/0,215	0,26/0,34/0,61
<b>Смесь № 4</b>						
9-1	15,2	57	59,0	6,5	10,8	
10-2	15,2 + магнит поле	57	69,5	7,4	10,2	
11-3	19,9	57	56,4	7,0	10,4	
12-4	19,9 + магнит поле	57	60,3	7,5	11,4	

\*Прим. Через черточку в 4 - 7 графах показаны значения после отжига при 800 и 1200 °С, соответственно.

Проведенный микроструктурный (рис. 24) и рентгеноструктурный анализ позволил идентифицировать фазовый состав синтезируемых продуктов. Было показано, что с увеличением скорости сканирования ЛИ (то есть с уменьшением энергозатрат в спекаемый порошковый объем) уменьшается относительная интенсивность линий, соответствующих фазе  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ , и увеличивается интенсивность линий  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{12x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ . Дополнительный печной отжиг при температурах 800 и 1200 °С в течение 30 мин после СЛС приводит к исчезновению остатков исходных оксидных фаз. Магнитные измерения (рис. 25, табл. 7) позволили определить объемные магнитные характеристики синтезированных методом СЛС объемных изделий (максимальную и остаточную намагниченность, коэрцитивную силу, прямоугольность петли гистерезиса). Обнаружено, что приложение внешнего магнитного поля в процессе СЛС также существенно влияет на результаты синтеза гексаферритных и шпинельных фаз и последующие магнитные свойства (см. табл. 7).

Заключительная **пятая глава** посвящена исследованию условий послойного лазерного синтеза пористых функционально градиентных мезоструктур и объемных изделий на их основе.

Миниатюризация и компьютерное моделирование физических, химических, биологических и/или механических свойств реально синтезируемых затем объемных изделий – это магистральные направления технологии БП в 21 веке, к которой относится метод СЛС порошковых композиций. Технология СЛС позволяет создавать трехмерные объекты, послойно формируя ФГ свойств или мезоструктуры будущего изделия.

Таким образом, мезоизделия это не просто сумма (набор) микро- или мезоструктурных компонент. Каждый отдельный элемент (частица, зерно, домен) связан и взаимодействуют с другими и с окружающей средой. Можно говорить об открытой системе, разделенной на иерархические уровни. Для описания характера поведения отдельных компонентов мезоструктуры и их взаимосвязей предложено использовать метод конечных элементов, реализованный в настоящее время в широко известных профессиональных программных продуктах - ANSYS, NASTRAN, ABAQUS, STAR и т.п. Автором впервые было предложено использовать в едином синергетическом цикле процессы конструирования и моделирования физических свойств пористых мезоструктур методами САПР и послойного синтеза функционально-градиентных объемных изделий.

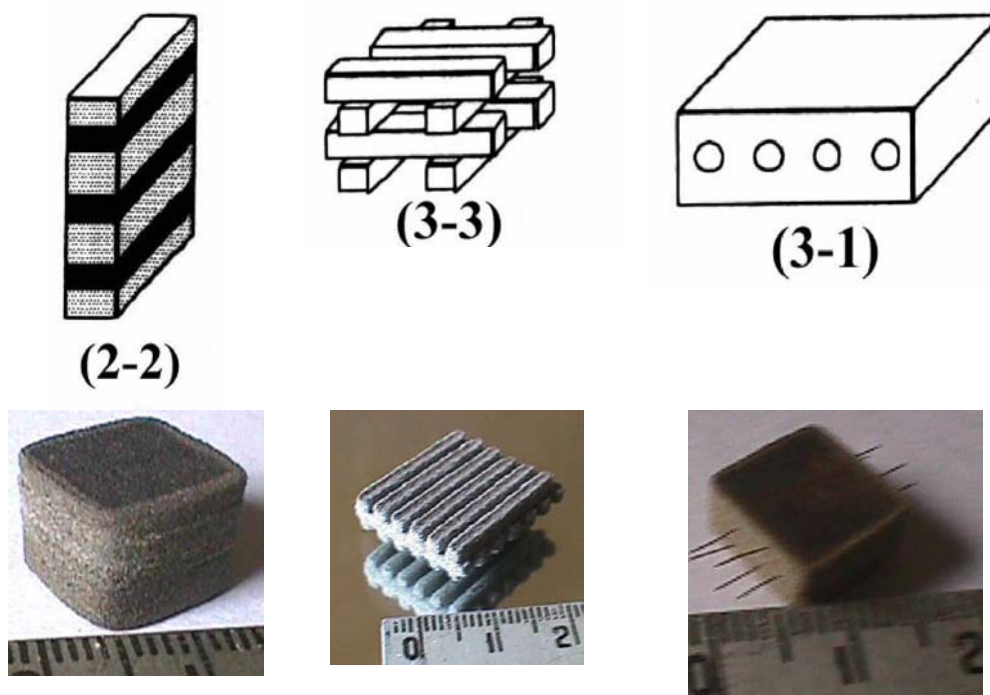
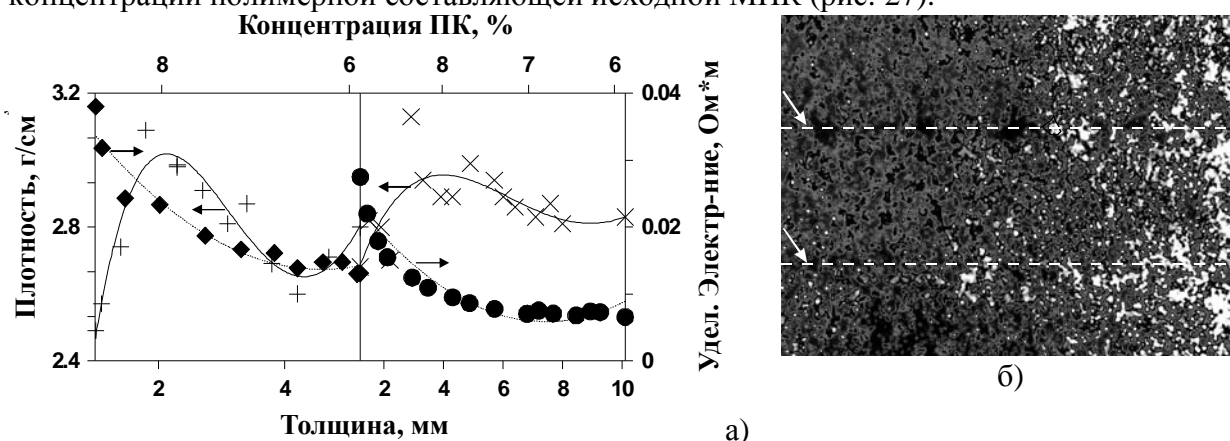


Рис. 26 Реализованные типы связности мезоструктуры и внешний вид соответствующих им образцов.

На основе предложенных во второй главе МПК была экспериментально показана и защищена патентом принципиальная возможность синтеза объемных изделий из ФГМ и мезоструктур методом СЛС путем послойного изменения концентрации компонент или моделирования структуры порового пространства. Опираясь на введенные ранее представления о типах связности (n-m) объектов структуры, были синтезированы объемные изделия различных видов (рис. 26). Определены оптимальные режимы синтеза ФГМ и влияние этих режимов на геометрическую форму и свойства изделия. Исследовано изменение плотности и удельного сопротивления в образцах ФГМ в зависимости от концентрации полимерной составляющей исходной МПК (рис. 27).



Изменение плотности /стрелка влево – символы +, x/ ( $\text{г/см}^3$ ) и удельного электросопротивления /стрелка вправо – символы •, ♦/ ( $\text{Ом}\cdot\text{м}$ ) по высоте (мм) и концентрации ПК (%) в объемном изделии из ФГМ. Чередование пропорций через 5 слоев (слева); чередование пропорций через 10 слоев (справа).

Макроструктура (увеличение  $\times 20$ ) поперечного шлифа образца объемного изделия (внешний вид изделия см. рис. 26а)

Рис. 27 Исследования образца объемного изделия из ПН + ПК порошковой композиции с непрерывно изменяющейся концентрацией ПК по высоте (от 22 до 10 : 1). Режим СЛС: мощность ЛВ  $P = 18.2$  Вт, скорость сканирования ЛИ  $V = 0.17$  м/с.

Предложено, используя развитый автором подход, синтезировать пористые однородные и неоднородные (т.е. анизотропные по направлениям X-Y) фильтрующие элементы на базе порошковых МПК (рис.28) и БПК (рис. б), также впервые представленных автором. Было показано (рис 28 б), что:

1. Фильтры, полученные методом СЛС из МПК, имеют одинаковую проницаемость по воздуху с фильтрами из стали 0X18N10 с фракциями  $0,063 \div 0,1$  мм, полученными традиционными методами порошковой металлургии;
2. Фильтры, смоченные маслом, снижают проницаемость по воздуху в среднем в 10 раз;
3. Проницаемость по маслу у фильтров, полученных методом СЛС, в десятки тысяч раз ниже, чем по воздуху, что является наилучшей характеристикой для фильтров гидрозащиты ЭЦН;
4. Относительный коэффициент проницаемости у фильтров СЛС по маслу в среднем в тысячу раз ниже, чем у фильтров из стали 0X18N10 и никеля Н-2, что частично можно объяснить наличием слоя воды над фильтром в процессе испытаний.

Таким образом, синтезированные методом СЛС фильтрующие элементы могут быть рекомендованы в качестве фильтров гидрозащит и успешно проходят полевые испытания в настоящее время. Широкие возможности по компьютерному моделированию пористой структуры и распределения плотности (пористости) по высоте, а также совмещение этих направлений, модифицирующих фильтрационные характеристики, позволяет надеяться на перспективность данного направления использования технологии СЛС.

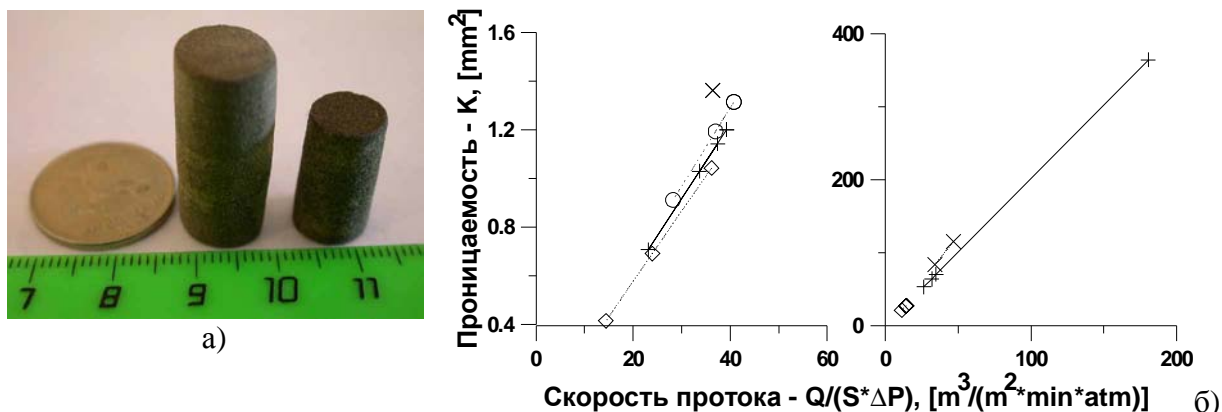


Рис. 28. Внешний вид – а) фильтрующих элементов из металл-полимерных порошковых композиций и их фильтрационные характеристики – б).

В связи с развитием мембранных технологий в биологии, химии, фармацевтике и т.п. синтезируемые методом СЛС фильтрующие элементы могут быть дополнены комплексом каталитических характеристик. Проведены работы по исследованию действия ЛИ на каталитическую активность ряда катализаторов с целью последующего внедрения их в пористые мезоструктуры, синтезируемые методом СЛС. Была показана возможность получения порошковых металлических никелевых катализаторов при разложении соли никеля под действием ЛИ. Определены режимы разложения кристаллогидрата нитрата никеля для различных длин ЛИ, при которых обеспечивается значительное улучшение каталитических свойств (степень конверсии ~ 98 % БЦ и селективность реакции до 87 %) для получаемых никелевых катализаторов.

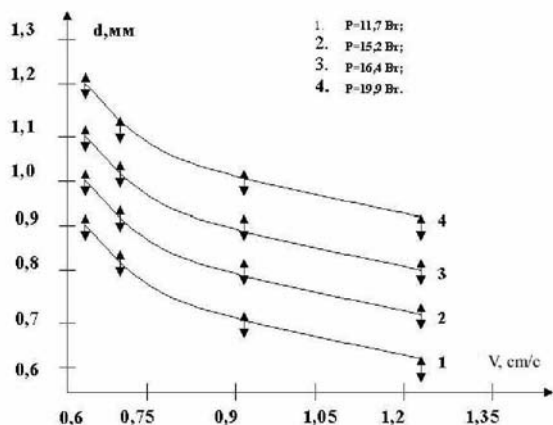


Рис. 29 Оптимизация режимов СЛС монослоев TiN.

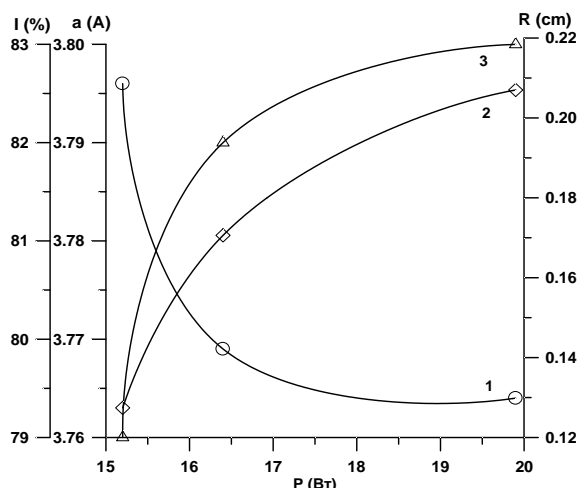
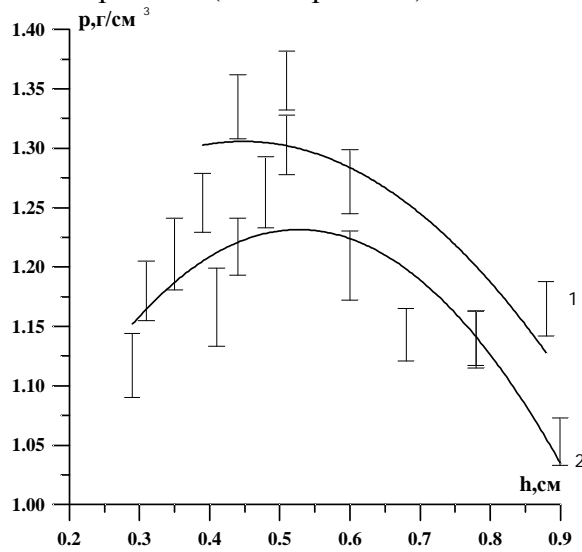


Рис. 30 Параметры спеченных структур (I% - относительная интенсивность TiN фазы; a – параметр кристаллической решетки; R – размер пор) в зависимости от лазерной мощности.

На примере синтеза нитрида титана за счет транспорта азота из газовой фазы при лазерном спекании титана (последний аналог Laser Chemical Vapor Deposition) показана возможность создания ФГ мезоструктур методом СЛС. Найдены оптимальные режимы спекания монослоев в объеме порошковой композиции, которые лежат в интервале от 15 до 19 Вт при скорости сканирования лазерного луча от 1 до 3 см/с (рис. 29). Оценен характерный размер структур и пор при спекании, которые “выстраиваются” в линию по направлению перемещения лазерного луча. Подобное упорядочение наблюдалось нами также при лазерном спекании порошка титана в среде аргона и было объяснено в рамках фрактального формализма (рис. 3, вторая глава). РФА показал наличие фазы нитрид титана, относительное содержание которой может достигать 83%. Было обнаружено, что при лазерном спекании меняется параметр кристаллической решетки фазы TiN (рис. 30).



Определены предел прочности, плотность и удельное электросопротивление однородных и неоднородных (анизотропных) по высоте объемных изделий из нитрида титана.



Режим ЛВ Р = 15.7 Вт: 1 – V = 1.9 см/с; 2 - V = 2.8 см/с.

Рис. 31 Зависимость плотности от высоты образца.

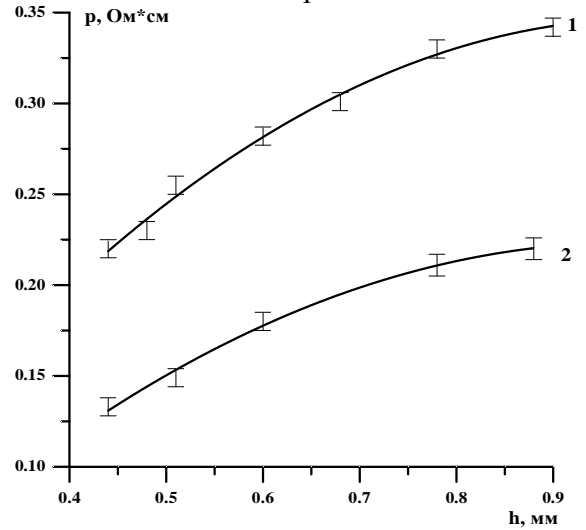


Рис. 32 Зависимость удельного электросопротивления от высоты образца.

На рис. 31 и 32 представлены зависимости плотности и удельного электросопротивления в неоднородных (градиентных) образцах по высоте. Из рис. 31 видно, что максимальное значение плотности наблюдается у основания образцов, так как пористость здесь меньше, чем в верхних слоях образцов. Плотность менее пористого образца (рис.31, кривая 1) больше плотности более пористого образца (рис.31, кривая 2). Аналогично из рис. 32 видно, что с уменьшением высоты образцов удельное электросопротивление уменьшается. Удельное электросопротивление более пористого образца (рис. 32, кривая 2) выше чем, удельное электросопротивление менее пористого образца (рис. 32, кривая 1).

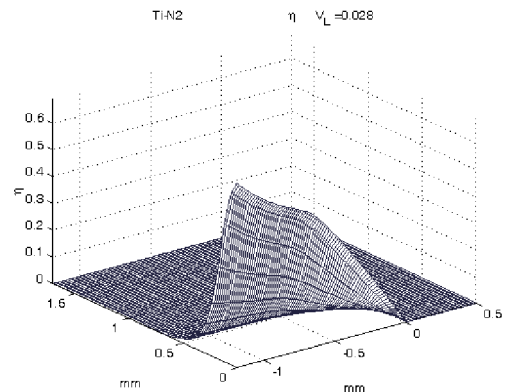
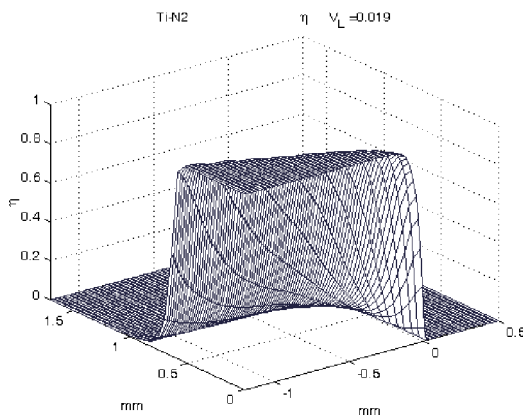
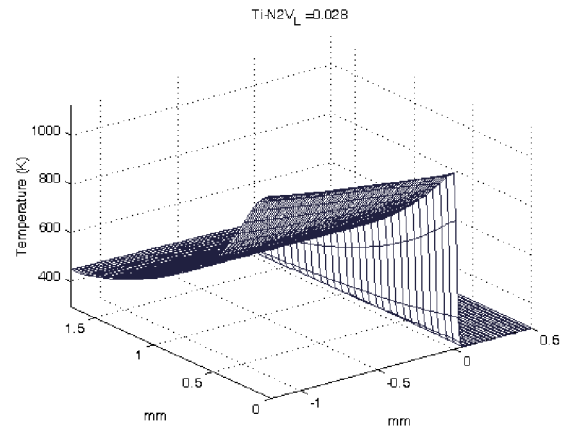
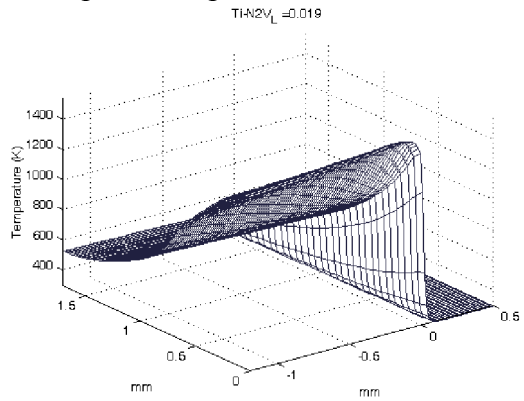


Рис. 33 Расчетные графики распределения температуры – Т (вверху) и степени превращения - η (внизу) в пространстве безразмерных координат при оптимальных скоростях сканирования ЛИ (P = 15.7 Вт): 1. V = 1.9 см/с (слева); 2. V = 2.8 см/с (справа).

Результаты расчетов для экспериментально найденных режимов ЛВ P = 15.7 Вт, V = 1.9 и 2.8 см/с представлены на рис. 33. Видно, что предложенная модель адекватно описывает экспериментальные данные. С уменьшением времени воздействия за счет увеличения скорости сканирования лазерного луча снижается лазерный энергозатрат. Следствием этого становятся более низкие температуры в зоне лазерного спекания и имеет место незавершенность превращения титана в нитрид титана.

Нами была изучена возможность лазерного синтеза огнеупорной конструкционной керамики на основе тетрагонального диоксида циркония с упрочняющими микровключениями оксида алюминия. Скоростное лазерное спекание на воздухе позволяет получить достаточно однородную и плотную структуру керамики со стабилизированным фазовым составом.

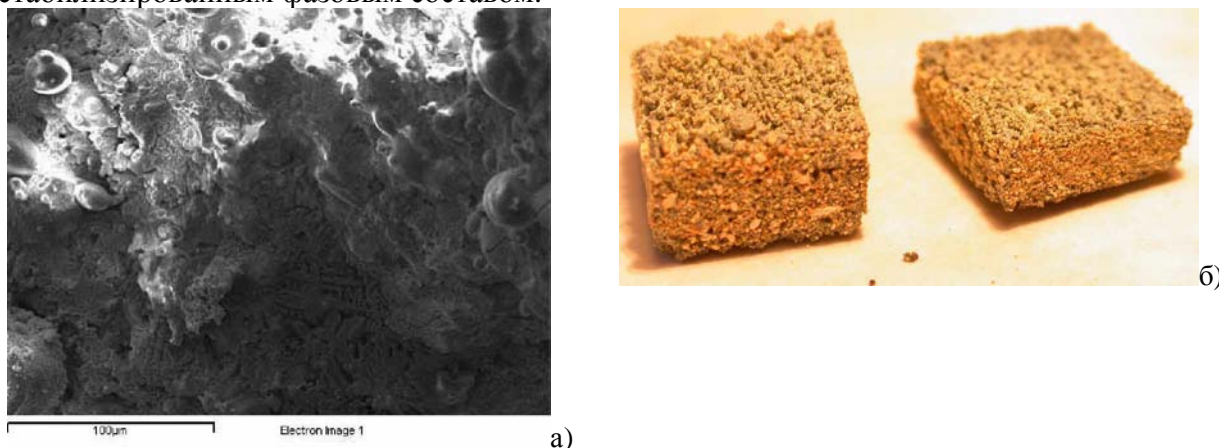


Рис. 34 Микроструктура а) поверхности спеченного пьезокомпозита ЦТС + SiO<sub>2</sub> = 4:1 и его внешний вид – б).

Показана принципиальная возможность синтеза электрофизических материалов (сегнетокерамики, ферроэлектриков) с управляемой пористостью. Изучена применимость метода послойного СЛС для синтеза пористых пьезокомпозитов типа 0-3, 2-2, 3-0 на основе ЦТС керамики и наполнителя (поливинилиденфторида (ПВДФ), песка SiO<sub>2</sub> или воздуха) – рис. 34, а также выявлены преимущества и ограничения СЛС метода по сравнению с традиционными технологиями пьезосинтеза. Приведены результаты по синтезу и исследованию свойств мезоизделий из пористой ЦТС – керамики, гексаферритов и композитов типа керамика + наполнитель / гексаферрит + наполнитель. Показано, что добавка наполнителя дает еще одну степень свободы в управлении электрофизическими параметрами синтезируемых мезоструктур.

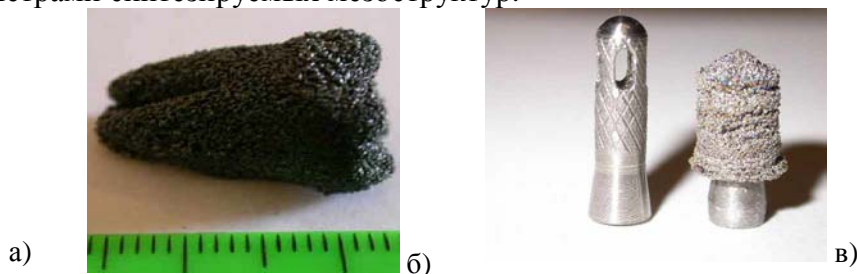


Рис. 35 Образцы функциональных объемных изделий (слева пластины для челюстно-лицевой хирургии из чистого титана, в центре - корневой зуб из никелида титана, справа – послойная 3D лазерная наплавка порошка титана на титановый стоматологический штифт).

Формирование из порошков Ni и Ti в едином технологическом процессе интерметаллидной фазы – пористого никелида титана позволяет рекомендовать такой процесс для создания медицинских имплантатов заданных индивидуальных форм с использованием методов трехмерного компьютерного моделирования (рис. 35). Была



экспериментально показана и запатентована реализация скоростного синтеза пористых функциональных медицинских имплантатов заданных индивидуальных форм методом СЛС из предлагаемой порошковой композиции Ni – Ti, NiTi + ГА, Ti, Ti + ГА. При этом для повышения биосовместимости синтезированных медицинских имплантатов исходная смесь порошков дополнительно может быть насыщена гидроксиапатитом - ГА. Послойный синтез методом СЛС трехмерных объемных изделий любой наперед заданной формы (биоMEMS – сенсоров, зажимов, имплантатов) - позволит перевести на качественно новый уровень ортопедию путем создания самосрабатывающих, самофиксирующихся, саморазворачивающихся протезных элементов при температуре живого организма. При этом пористость может оказаться еще и положительным фактором, так как позволит обеспечить прораствание мягких тканей в имплантат, инфильтровать поры стерилизующими препаратами, способствовать повышению биологической совместимости и активизировать процесс заживления.

**В заключении** приведены основные результаты диссертационной работы. В Самарском филиале Физического института им. П. Н. Лебедева РАН при непосредственном участии автора диссертации впервые в России спроектирован и создан экспериментальный стенд для исследования физико-химических процессов при СЛС, разработан и успешно применяется программно-аппаратный комплекс по управлению процессами графического представления данных по геометрии объемного изделия, самого послойного СЛС и его интерактивной диагностики. Полученные, в том числе с использованием данного стенда, **основные результаты теоретических и экспериментальных работ** сводятся к следующему:

1. Построена самосогласованная физическая модель взаимодействия ЛИ с порошковыми композициями как для случая лазерного жидкофазного спекания (МПК, БПК), так и для контролируемого ЛИ совмещения процессов СЛС + СВС в реакционно способных порошковых смесях в процессе лазерного синтеза объемных изделий. Модель включает в себя анализ процессов поглощения и рассеяния ЛИ в порошковой среде, определение теплофизических характеристик используемых композиций и теоретическую тепловую модель процесса СЛС для отдельного монослоя. Расчет на основе данной модели позволяет определять толщины спекаемых монослоев и оптимизировать режимы синтеза. На базе реологических подходов оценено влияние разнородности порошковой среды на характер усадки при спекании и распределение напряжений в монослое при ЛВ.

Впервые решена задача оптимизации процесса управления лазерным источником при послойном спекании порошковых композиций, склонных к СВС. Она позволяет для широкого класса реакционно способных порошковых смесей рассчитать оптимальную область параметров ЛВ, при которых удастся реализовать синтез объемных изделий из СВС порошковых композиций.

2. Построена теоретическая модель объемной лазерной наплавки для ЛСОИ и проведены численные расчеты, позволяющие определить траектории и скорости движения микрочастиц при совместном истечении газа с частицами из сопла в поле силы тяжести в зависимости от угла подачи совместно с решением уравнений их нагрева и расплавления в поле ЛИ. Показано, что для организации процесса СЛН и доставки в зону обработки ультра мелких частиц оптимальным является боковой вдув. Интенсивность излучения, необходимая для расплавления таких частиц и прецизионной наплавки, должна иметь достаточно низкий уровень, излучение должно быть остро сфокусирована до определенного предела, чтобы за время полета к подложке частицы успевали лишь расплавиться, но не испариться.

3. Разработаны оригинальные методики интерактивного измерения температур в процессе СЛС, определения теплофизических и оптических характеристик порошковых сред, используемых при СЛС. Показано, что значения коэффициента теплопроводности порошков на порядок и более отличаются от соответствующих значений для однородных материалов их составляющих. Предложенный подход использован при численной

оптимизации режимов СЛС.

4. Впервые разработаны и запатентованы новые металл - полимерные и биметаллические порошковые композиции для технологии СЛС. Синергетизм нескольких физических процессов (лазерной обработки и жидкофазного спекания - в случае МПК; лазерного спекания и процесса пайки - в случае БПК) в совокупности с проведением дополнительной инфильтрации и отжига спеченных изделий (пост - обработка) позволили реализовать новые степени свободы в управлении параметрами объемных изделий с таким соотношением их физико-механических и физико-химических свойств, которые были недостижимы ранее.

Выделено два принципиально различающихся механизма в процессе спекания порошковых материалов при ЛВ: с каплеобразованием и в отсутствие такового. Протекание того или иного механизма определяется энергией межфазного взаимодействия на границе раздела "твердая фаза - расплав". Изучены особенности кинетики формирования и развития капель и пятен расплава в порошках из различных групп порошковых смесей при воздействии на них непрерывного ЛИ. С практической точки зрения для спекания объемных изделий перспективными являются порошки, содержащие в своем составе самофлюсующиеся добавки и углерод. Процесс СЛС желателно реализовывать в среде защитного газа, например, в аргоне.

5. Предложена оригинальная методика теоретического исследования пористой структуры синтезируемых изделий, основанная на взаимосвязи между фрактальной размерностью -  $D$ , массой -  $m$  (или пористостью -  $\theta$ ) и лазерным энергозатратом -  $A_V$ . Она позволяет, избегая трудоемких прямых методов анализа (ртутная порометрия, гидродинамические испытания и т.п.), судить о трансформациях в морфологии пористой поверхности. Все многообразие форм (распределения пор) сведено к фиксированному набору морфотипов, что позволяет классифицировать такие важные для практического применения свойства пористой поверхности и пористых изделий, как проницаемость, каталитическая и химическая активность. Подобный подход является унифицированным и его можно будет применять к широкому классу спекаемых порошковых систем.

Разработана и апробирована на ряде порошковых смесей экспериментальная неразрушающая и структурно - чувствительная методика измерения удельного электросопротивления синтезируемых методом СЛС пористых изделий. Показано, что она позволяет судить о качестве (характере) межчастичных контактов в спеченных структурах, размерах пор, изучать протекание фазовых превращений в металлических системах, определять состав различных металлических композиций, в сопоставлении с РФА проводить количественный анализ фазовых составляющих твердого раствора. Наконец, данная методика была успешно использована для исследования эффекта памяти формы в синтезированных методом СЛС пористых образцах.

На основании данных по спеканию отдельных монослоев экспериментально отработана унифицированная методика оптимизации определяющих параметров процесса послойного СЛС из многокомпонентных порошковых композиций. Определена оптимальная область режимов спекания объемных изделий при минимуме деформаций и с учетом высокой производительности СЛС процесса. Оптимизированы величины вертикального шага платформы, которая лежит в интервале:  $2r < d < 6r$ . Исследована роль масштабного фактора при синтезе объемных изделий с различной площадью поперечного сечения в схеме с отклоняющими дефлекторами. Показана возможность инфильтрации спеченных методом СЛС изделий для снижения их шероховатости и увеличения механической прочности.

6. Впервые предложено и в едином технологическом процессе экспериментально реализовано контролируемое энергией лазера совмещение процессов СЛС и СВС с использованием следующих порошковых композиций: смеси металлов для синтеза интерметаллидов систем Ni - Ti, Ni - Al, Ti - Al; смеси оксидов металлов для синтеза керамик TiO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> - PbO, Al(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) - Zr(ZrO<sub>2</sub>); смеси компонентов для синтеза бариевых

гексаферритов и литиевых ферритов - шпинелей  $BaO_2 - Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - Fe$ ,  $Li_2CO_3 - Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - Fe$ . Определены оптимальные режимы ЛВ для поддержания контролируемой экзотермической реакции точно в пятне ЛИ, а для некоторых систем получены трехмерные образцы пористых изделий из указанных композиционных материалов и исследованы свойства таких изделий.

7. Экспериментально показана и защищена патентом принципиальная возможность синтеза объемных изделий из ФГМ и пористых мезоструктур методом СЛС путем послойного изменения концентрации компонент и/или моделирования структуры порового пространства. Определены оптимальные режимы синтеза ФГМ и влияние этих режимов на геометрическую форму и характерные свойства изделия.

8. Синтезированы пористые однородные и неоднородные (т.е. анизотропные по направлениям X-Y) фильтрующие элементы на базе порошковых МПК с уникальными характеристиками.

Показана возможность получения порошковых металлических никелевых катализаторов при разложении солей никеля под действием ЛИ, которыми могут быть дополнены фильтрующие элементы. Определены режимы разложения кристаллогидрата нитрата никеля для различных длин волн ЛИ, при которых обеспечивается значительное улучшение каталитических свойств (степень конверсии ~ 98 % БЦ и селективность реакции до 87 %) для получаемых никелевых катализаторов.

На примере синтеза нитрида титана за счет транспорта азота из газовой фазы при лазерном спекании титана (послойный аналог LCVD) показана возможность создания ФГ мезоструктур методом СЛС.

Показана принципиальная возможность послойного синтеза материалов (сегнетокерамики, ферритов) с управляемой пористостью. Использование при этом наполнителя обеспечивает новые возможности в управлении электрофизическими параметрами синтезируемых мезоструктур.

Экспериментально показана и защищена патентом реализация скоростного синтеза пористых функциональных медицинских имплантатов заданных индивидуальных форм методом СЛС из предлагаемой порошковой композиции Ni - Ti. При этом для повышения биосовместимости синтезированных медицинских имплантатов исходная смесь порошков дополнительно может быть насыщена гидроксиапатитом.

#### **Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. *Куприянов Н.Л., Петров А.Л., Шишковский И.В.* Условия селективного спекания по контуру монослоев из металл - полимерных порошковых композиций при лазерном воздействии. // Физика и химия обработки материалов . - 1995.- № 3, - С. 88-93.
2. *Шишковский И.В., Куприянов Н.Л.* Тепловые поля в металл - полимерных порошковых композициях при лазерном воздействии. // Теплофизика высоких температур. - 1997. - Т.35. - № 5. - С.722-726.
3. *Гуреев Д.М., Петров А.Л., Шишковский И.В.* Селективное лазерное спекание биметаллических порошковых композиций. // Физика и химия обработки материалов. 1997. № 6. С. 92-97.
4. *Иванова А.М., Котова С.П., Куприянов Н.Л., Петров А.Л., Тарасова Е.Ю., Шишковский И.В.* Физические основы процесса селективного лазерного спекания металл - полимерных порошковых композиций. // Квантовая электроника. 1998. Т. 28, № 5, С. 433-438.
5. *Гуреев Д.М., Петров А.Л., Камашев А.В., Шишковский И.В.* О некоторых особенностях спекания металлических порошков непрерывным лазерным излучением. // Физика и химия обработки материалов - 1998. - № 5. - С. 61-63.
6. *Шишковский И.В., Макаренко А.Г., Петров А.Л.* Исследование условий СВС интерметаллидов при селективном лазерном спекании порошковой композиции. // Физика горения и взрыва. - 1999. - Т.35. - № 2. - С. 59-64.
7. *Иванов П.И., Шишковский И.В., Щербаков В.И.* Оптимизация режимов послойного селективного лазерного спекания объемных изделий. // Механика композиционных материалов и конструкций. - 1999. - Т. 5 - № 2 - С. 29-41.
8. *Шишковский И.В.* Использование селективного лазерного спекания в технологии литья по выплавляемым формам. // Литейное производство. - 1999. - № 7. - С. 19-23.

9. *Аскольская И.А., Шишковский И.В.* Физико-механические свойства объемных изделий, синтезированных методом селективного лазерного спекания. // *Механика композиционных материалов и конструкций.* - 1999. - Т. 5 - № 3 - С. 39-49.
10. *Шишковский И.В., Гуреев Д.М., Петров А.Л.* Формирование биосовместимых интерметаллидных фаз при лазерном спекании порошковых СВС композиций. // *Известия РАН. Серия физическая.* - 1999. - Т. 63. - № 10. - С. 2077-2081.
11. *Гуреев Д.М., Камашев А.В., Петров А.Л., Шишковский И.В.* Электрические свойства структур, сформированных селективным лазерным спеканием порошковых композиций на основе никеля, латуни и бронзы. // *Перспективные материалы.* - 2000. - № 2. - С. 45-48.
12. *Гуреев Д.М., Ружечко Р.В., Шишковский И.В.* Исследование условий селективного лазерного спекания керамических порошковых материалов системы ЦТС. // *Письма в Журнал технической физики.* - 2000. - Т.26. - №. 6. - С. 84-89.
13. *Шишковский И.В., Журавель Л.В., Петров А.Л., Тарасова Е.Ю.* Синтез биокомпозита на основе никелида титана с гидроксипатитом при селективном лазерном спекании. // *Письма в Журнал технической физики.* - 2001. - Т.27. - №. 5. -С. 81-86.
14. *Камашев А.В., Панин А.С., Петров А.Л., Шишковский И.В.* Использование лазерного источника для синтеза интерметаллидов в системе Ni-Al. // *Письма в Журнал технической физики.* - 2001. - Т.27. - № 12. - С. 28-33.
15. *Шишковский И.В., Петров А.Л., Щербаков В.И.* Лазерный синтез огнеупорной керамики из порошков алюминия и оксида циркония. // *Физика и химия обработки материалов.* - 2001. - № 3. - С. 45 - 48.
16. *Shishkovsky, I.V.* Synthesis of functional gradient parts via RP methods. // *Rapid Prototyping Journal.* - 2001. - Vol. 7. - № 4. Pp. 207-211.
17. *Петров А.Л., Снарев А.И., Шишковский И.В., Щербаков В.И.* Лазерный синтез метал - полимерных фильтрующих элементов с заданными свойствами. // *Известия АН. Серия физическая.* - 2002. - Т.66. - № 9. С. 1371-1373.
18. *Шишковский И.В.* Синтез функциональных изделий из градиентных материалов методом селективного лазерного спекания. // *Перспективные материалы.* - 2001. - № 5. - С. 60-64.
19. *Морозов Ю.Г., Нефедов С.А., Панин А.С., Петров А.Л., Шишковский И.В.* Исследование условий селективного лазерного спекания в порошковой системе Al-Ti. // *Известия АН. Серия физическая.* - 2002. - Т.66. - № 8. - С.1156-1158.
20. *Петров А.Л., Саблукова И.В., Тарасова Е.Ю., Шишковский И.В.* Влияние лазерного излучения на каталитические свойства систем на основе никеля. // *Известия Самарского научного центра РАН.* - 2001. - Т.3. - № 1. - С. 24-26.
21. *Гуреев Д.М., Емелина О.Г., Журавель Л.В., Петров А.Л., Покоев А.В., Шишковский И.В.* Структура и свойства интерметаллидных фаз, синтезированных при селективном лазерном спекании. I. Рентгеновский фазовый анализ. // *Физика металлов и металловедение.* - 2002. - Т.93. - № 2. - С. 80-84.
22. *Арутюнов Ю.И., Журавель Л.В., Покоев А.В., Шишковский И.В.* Структура и свойства интерметаллидных фаз, синтезированных при селективном лазерном спекании. II. Микроструктура и коррозионные свойства. // *Физика металлов и металловедение.* - 2002. - Т.93. - № 2. - С. 85-88.
23. *Шишковский И.В., Морозов Ю.Г., Панин А.С., Закиев С.Е., Кузнецов М.В.* Контролируемый лазерным излучением самораспространяющийся высокотемпературный синтез объемных изделий. // *Материаловедение.* - 2003. - № 3. - С.45-50.
24. *Шишковский И.В., Кузнецов М.В., Морозов Ю.Г.* Создание объемных изделий на основе гексаферрита бария с добавкой хрома путем совмещения процессов СВС и СЛС. // *Стекло и керамика.* - 2003. - Т. 60. - № 6. - С. 14-18.
25. *Багров В.В., Климов Н.А., Нефедов С.В., Петров А.Л., Щербаков В.И., Шишковский И.В.* Программно - аппаратный комплекс по селективному лазерному спеканию. // *Известия Самарского научного центра РАН.* - 2003. - Т 5. - № 1 (9). - С. 55-64.
26. *Шишковский И.В.* Контролируемый лазерным излучением СВС синтез объемных изделий. //В сборнике "Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса" под ред. ак. Мержанова. Черноголовка. Изд-во "Территория" - 2003. - С. 126-128.
27. *Kuznetsov M.V., Morozov Yu.G., Parkin I.P., Shishkovsky, I.V.* Laser-induced combustion synthesis of 3D functional materials: computer-aided design. // *J. Mater. Chem.* - 2004. - Vol.14. -Pp. 3444-3448.

28. *Шишковский И.В.* Фрактальная размерность в распределении пор при лазерном спекании порошка Ti. // Физика и химия обработки материалов. – 2004. - № 6. -С. 66-70.
29. *Шишковский И.В., Морозов Ю.Г.* Программно - аппаратная реализация виртуального стенда для диагностики контролируемого лазерным излучением СВС в порошковых композициях. // Известия Самарского научного центра РАН. - 2004. - Т. 6. - № 1. - С. 81-87.
30. *Шишковский И.В., Куприянов Н.Л.* Способ изготовления объемных изделий из порошковой композиции. Заявка на изобретение. N 95110182/ 02 (017874) от 16.06.96, 10.с. Бюллетень изобретений ВНИИПИ № 10, 1997, ст. 44. **Патент** № 2145269 зарегистрирован 10.02.2000 г.
31. *Зубряева Н.И., Голосман Е.В., Матвеев Р.В., Голованов И.В., Петров А.Л., Тарасова Е.Ю., Саблукова И.В., Шишковский И.В.* Способ изготовления оксидных катализаторов. Заявка № 99127936/04, дата приоритета 30.12.1999 года. **Патент** № 2188709 зарегистрирован 10.09.2002 г.
32. *Шишковский И.В., Макаренко А.Г., Петров А.Л.* Способ изготовления объемных изделий из порошковых композиций. Заявка № 2000101975/02, дата приоритета 28.01.2000 г., **Патент** № 2217265 зарегистрирован 27.11.2003 г.
33. *Камашев А.В., Петров А.Л., Матвеев Р.В., Голованов И.В., Тарасова Е.Ю., Шишковский И.В.* Способ изготовления пьезокерамических объемных изделий из порошковых композиций. Заявка № 99127937/02, дата приоритета 30.12.1999 г., **Патент** № 2214316 зарегистрирован 20.10.2003 г.
34. *Петров А.Л., Щербаков В.И., Шишковский И.В.* Способ лазерного синтеза объемных изделий. Заявка № 2000120948/20, дата приоритета 11.08.2000 г. **Патент** № 2212982 от 27.09.2003 г.
35. *Гуреев Д.М., Петров А.Л., Шишковский И.В.* Способ изготовления медицинских имплантантов из биосовместимых материалов. Заявка № 99102751/02, дата приоритета 11.02.1999 г. **Патент** № 2218242 зарегистрирован 10.12.2003 г.
36. *Шишковский И.В., Куприянов Н.Л., Гуреев Д.М., Петров А.Л.* Способ изготовления объемных изделий из биметаллических порошковых композиций. Заявка на изобретение N 99127935/02, дата приоритета 30.12.1999 года. **Патент** № 2217266 зарегистрирован 27.11.2003 г.
37. *Багров В.В., Голованов И.В., Куприянов Н.Л., Нефедов С.В., Петров А.Л., Саченко А.И., Шишковский И.В.* Основы метода селективного лазерного спекания метал - полимерных порошковых композиций. // Препринт ФИАН. - № 14. Москва. – 1996. 19 с.
38. *Gureev D.M., Petrov A.L., Shishkovsky I.V.* Formation of intermetallic phases under laser sintering of powdered SHS compositions. // The 6th International Conference on Industrial Lasers and Laser Applications '98, Vladislav Y. Panchenko; Vladimir S. Golubev; Eds, Proceeding SPIE. -Jan 1999. -Vol. 3688, - Pp. 237-242.
39. *Tarasova E.Y., Kryukova G.V., Petrov A.L., Shishkovsky I.V.* Structure and properties of porous PZT ceramics synthesized by selective laser sintering method. // Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing V, Henry Helvajian; Koji Sugioka; Malcolm C. Gower; Jan J. Dubowski; Eds. Proc. SPIE. -Jun 2000. -Vol. 3933. - Pp. 502-504.
40. *Petrov A.L., Snarev A.I., Scherbakov V.I., Shishkovsky I.V.* Laser synthesis of functional graded filter elements from metal-polymer powder compositions // Proc. SPIE. - Apr 2002. - Vol. 4644. - Pp. 441-445, Seventh International Conference on Laser and Laser-Information Technologies, Vladislav Y. Panchenko; Vladimir S. Golubev; Eds.
41. *Shishkovsky I.V.* Thermal field analysis under SLS of metal-polymer powder compositions. // Proc. SPIE. - Apr 2002. - Vol. 4644. - Pp. 446-449, Seventh International Conference on Laser and Laser-Information Technologies, Vladislav Y. Panchenko; Vladimir S. Golubev; Eds.
42. *Тарасова Е.Ю., Петров А.Л., Шишковский И.В.* Функционально-градиентные пьезокомпозицы на основе ЦТС - керамики, синтезируемые методом послойного селективного лазерного спекания. // Вопросы материаловедения. ЦНИИ КМ "Прометей". – 2002. - № 1 (29). С. 409-414.
43. *Снарев А.И., Куренков А.М., Щербаков В.И., Петров А.Л., Шишковский И.В.* Разработка метал - полимерных фильтрующих элементов с заданными свойствами для гидрозащиты УЭНЦ. // Интеграл. Передовые нефтегазовые технологии. – 2002. - № 2 (37). - С. 45-50.
44. *Шишковский И.В.* Расчет остаточных напряжений при лазерной закалке сталей. // Инженерно - физический журнал. - 1991. - Т. 61. - № 6. - С. 998-1006.
45. *Zavestovskaja I.N., Igoshin V.I., Fedechev A.F., Shishkovsky I.V.* Theoretical and Numerical Analysis of Stresses in a Laser Hardening Model. // Journal of a Soviet Laser Research. - 1991. -Vol.12 - № 4 (July - August). - P. 365 -382.
46. *Bertyaev B.I., Igoshin V.I., Katulin V.A., Shishkovsky I.V., Zavestovskaya I.N.* Physical Principles of Simulation and Optimization of Laser-Induced Surface Hardening of Steels. // Journal of Russian Laser Research. - 1996. - March. - P. 164-184.

47. *Завестовская И.Н., Игошин В.И., Шишковский И.В.* Расчет характеристик упрочненного слоя в модели лазерной закалки сталей. // Квантовая электроника - 1989. - Т.16. - № 8. - С.1636- 1642.
48. *Завестовская И.Н., Игошин В.И., Канавин А.П., Катулин В.А., Шишковский И.В.* Теоретическое и численное исследование процессов лазерной аморфизации и получения мелкокристаллических структур. // Труды ФИ РАН. - Т.217 – 1993. - С. 3-12.
49. *Шишковский И.В.* Послойный синтез объемных изделий из никелида титана. // Перспективные материалы. – 2004. - № 6. - С. 13-17.
50. *Шишковский И.В.* Эффект памяти формы в пористых объемных изделиях из никелида титана, синтезированных методом СЛС. // Письма в Журнал технической физики. - 2005. - Т. 31. - №5. - С. 15-21.
51. *Холпанов Л.П., Закиев С.Е., Шишковский И.В.* Моделирование тепловых процессов при лазерном спекании реакционно-способных порошковых композиций. // Инженерно-физический журнал. 2005. Т. 78. № 6. С. 31-38.
52. *Шишковский И.В., Холпанов Л.П., Закиев С.Е.* Послойный синтез объемных изделий из нитрида титана методом Селективного Лазерного Спекания. // Физика и химия обработки материалов. – 2005. - № 3. -С. 71-78.
53. *Петров А.Л., Шишковский И.В., Кузнецов М.В., Морозов Ю.Г.* Контролируемый лазерным облучением самораспространяющийся высокотемпературный синтез объемных керамических изделий. // Наука в России. – 2005. - № 5- С. 5-9.
54. *Петров А.Л., Шишковский И.В.* Лазерный синтез объемных изделий из порошковых композиций (обзорная статья). // В сборнике посвященном. 25 - летию Самарского филиала ФИАН. РИИС ФИАН. 2005. С. 148-161.