

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ СВС ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ЛАЗЕРНОМ СПЕКАНИИ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

И. В. Шишковский, А. Г. Макаренко*, А. Л. Петров

Самарский филиал Физического института им. П. Н. Лебедева РАН, 443011 Самара

* Самарский государственный технический университет, 443010 Самара

Представлены результаты исследования селективного лазерного спекания порошковых смесей, которые традиционно используются в технологии высокотемпературного синтеза. Показано, что при этом возможна контролируемая экзотермическая реакция горения непосредственно в фокусе пятна Nd-YAG-лазера, работающего непрерывно. Определены необходимые параметры лазерного воздействия (мощность, скорость сканирования и диаметр лазерного пучка), дисперсность и состав порошковой композиции для такого режима изготовления трехмерных образцов из интерметаллидов методом селективного лазерного спекания.

ВВЕДЕНИЕ

Селективное лазерное спекание (СЛС) порошковых композиций является одним из широко распространенных методов создания трехмерных объектов — вещественных копий моделей деталей машин в быстро развивающейся в настоящее время технологии лазерного синтеза объемных изделий (ЛСОИ). Общий вид модели и сечение ее слоями, по которым будет послойно осуществляться синтез-рост объекта на платформе, перемещающейся в вертикальной плоскости, формируется предварительно в памяти персонального компьютера с помощью известных графических пакетов. В дальнейшем компьютер управляет всем технологическим процессом. Существующие технологические установки для СЛС традиционно ориентированы на воск, нейлон, поликарбонат, акрилбутадиенстирол. Создаваемые из этих материалов трехмерные копии вещественных объектов могут играть роль только моделей и используются, например, в технологии точного литья по выплавляемым формам, значительно облегчая работу конструкторов и сокращая сроки внедрения новой техники в производство. При этом формы для отливки можно использовать лишь ограниченное число раз. Актуальна также задача изготовления единичных копий моделей сложной формы в таких сферах человеческой деятельности, как протезирование, реставрационные работы. Поэтому ведутся интенсивные работы по поиску перспективных порошковых сред для СЛС в технологии ЛСОИ и исследуются физические про-

цессы, происходящие при воздействии лазерного излучения на порошковые среды. К настоящему времени уже показано, что для трехмерного прототипирования можно использовать порошки из металлов, покрытых полимером, из биметаллов или керамических материалов [1–4].

При выборе перспективных порошковых композиций для СЛС в основном исходят из возможности реализации процесса жидкофазного спекания при лазерном воздействии. В таких случаях композиция представляет собой смесь двух или более порошков со значительно различающимися температурами плавления. При спекании легкоплавкая фаза растекается по границам зерен тугоплавкой фазы и, кристаллизуясь, выступает в роли связки, которая придает прочность обработанной лазерным излучением области спекания. Выращенные в результате послойного синтеза трехмерные объекты представляют собой полуфабрикаты, требующие последующей доработки (например, отжиг в печи, инфильтрация наполнителем и т. п.). Необходимость предварительной подготовки порошка, контроля за окружающей атмосферой и температурой порошковой среды на платформе, где осуществляется спекание, делает процесс СЛС относительно долгим и сложным. Это уменьшает преимущества метода СЛС по сравнению с другими методами ЛСОИ (например, лазерной стереолитографией). Поэтому, наряду с поиском новых перспективных для СЛС порошковых систем и с расширением функциональных возможно-

Таблица 1

Свойства используемых порошковых материалов [4, 6, 7]

Порошки	D , мкм	ρ , г/см ³	ρ_s , г/см ³	ϵ	T_m , °С	Q_m , кДж/моль	μ	K
Алюминий (АСДЗ,4)	10–50	1,25	2,7	0,54	660	10,8	27	3
Наплавочный порошок (ПГ-СР4)	50–160	4,7	≈ 8,8	0,47	≈ 1200	17,5	59	↑ 1/3 ↓
Титан (ПТХ-6)	30–60	1,23	4,5	0,73	1668	15,5	48	1

Примечания. D — размер фракции, ρ — насыпная плотность, ρ_s — плотность твердого тела, $\epsilon = 1 - \rho/\rho_s$ — пористость, T_m — температура плавления, Q_m — скрытая теплота плавления, μ — атомный вес, K — стехиометрический коэффициент; в последней колонке стрелка вверх показывает, что одну весовую часть наплавочного порошка смешивали с тремя частями алюминия, стрелка вниз — три весовых части этого же порошка смешивали с одной частью титана.

стей синтезированных изделий, представляется разумным идти по пути не только использования новых градиентных композиционных материалов, но и совмещения процесса лазерного спекания с другими процессами. Так, совмещение лазерного спекания и пайки [3, 5] позволяет получать объемные модели из биметаллов, в которых высокая адгезия расплава припоя к металлической фазе улучшает механические свойства изделий.

В настоящей работе исследована возможность использования для СЛС порошковых экзотермических смесей, традиционно применяемых в технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), в частности смесей на основе систем Ni–Al и Ni–Ti стехиометрического и околостехиометрического составов. При этом необходимо убедиться, что контролируемая экзотермическая реакция горения реализуется точно в пятне лазерного излучения при сканировании последним по поверхности порошковой композиции, поскольку только пространственно-селективное спекание с высоким разрешением позволяет строго выдерживать форму синтезируемого объекта. Реализация СВС-процесса методом СЛС позволит получать не только более прочные вещественные копии изделий сложной формы, но и расширит функциональные характеристики этих трехмерных объектов за счет синтеза интерметаллидов.

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Процесс СЛС осуществлялся с помощью

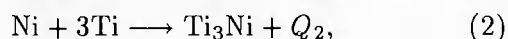
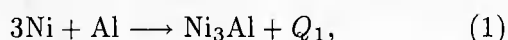
сканирующего лазерного излучения от управляемого компьютером Nd-YAG-лазера, работавшего в непрерывном режиме. На лазерной установке КВАНТ-60 использованы две штатные линзы с фокусным расстоянием $f = 149$ и 336 мм (диаметр лазерного пучка в фокусе $d = 50$ и 100 мкм соответственно). Мощность лазерного излучения изменялась в пределах $P = 1 \div 16$ Вт и на поверхности порошков контролировалась с помощью прибора ИМО-2А. Сканирование лазерного пучка по любому наперед заданному контуру, воспроизводящему послойно трехмерный объект в рамках поля 50 × 50 и 100 × 100 мм (т. е. 1024 × 1024 пиксел), осуществлялось через компьютер механическими дефлекторами. Скорость сканирования зависит от времени перемещения лазерного луча из точки в точку и от времени успокоения дефлекторов в точке; она могла изменяться аппаратно в широких пределах.

Для приготовления СВС-смесей использовали порошки, указанные в табл. 1 [4, 6, 7]. Наплавочный порошок ПГ-СР4 (ГОСТ 9722-79) имеет состав, %: 2,8 ÷ 3,8 В; 0,6 ÷ 1,0 С; 3,0 ÷ 4,5 Si; 15 ÷ 18 Cr; ≤ 5,0 Fe; 0,04 P; 0,04 S; остальное Ni. Размер порошковых фракций определяли с помощью ситового анализа и на оптическом микроскопе НЕОРНОТ-30. При этом принципиально было выбрать размер обрабатываемой фракции так, чтобы он не превышал размера пятна лазерного излучения, поскольку за счет этого достигались перекрытие и обработка пучком сразу нескольких частиц порошковой композиции при сканирова-

Таблица 2
Теплофизические свойства системы Ni-Al [6-8]

Фаза	T_i , °C	E , кДж/моль	Q , Дж/кг
Ni ₂ Al ₃	—	—	$1,9 \cdot 10^6$
NiAl	637 ± 25	135 ± 27	$9,7 \cdot 10^6$
Ni ₃ Al	652 ± 16	115 ± 25	$2,4 \cdot 10^6$
Расплав (Ni+Al)	—	48,24	$1,3 \cdot 10^6$

нии лазерного луча по поверхности порошка. Порошковые композиции готовили для реализации следующих экзотермических реакций:



где Q_1 и Q_2 — тепловые эффекты экзотермических реакций. Эти системы широко используются в технологии СВС, их основные теплофизические характеристики (температура зажигания T_i , энергия активации химической реакции E , тепловые эффекты экзотермических реакций Q_1 , Q_2 на один моль Ni) известны [6-9] и приведены здесь в табл. 2 и на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обрабатываемые порошки свободно насыпали в объем, заведомо больший, чем глубина спекания монослоя. Исследовали условия совмещения СЛС- и контролируемого СВС-процессов за один лазерный проход в зависимости от мощности лазерного воздействия, диаметра пятна, скорости сканирования и состава порошковой композиции. Под контролируемым режимом понимается реализация СВС-экзотермической реакции точно в пятне обработки (так называемый диффузионный режим СВС). Был определен интервал глубин спекания h одного монослоя при минимальных деформациях этого слоя.

На рис. 2 представлены экспериментальные результаты лазерного воздействия на порошковую композицию на основе системы Ni-Al стехиометрического состава. Видно, что при $P < 7$ Вт и скорости сканирования $v > 25$ см/с глубины спекания малы. При этом спеченные монослои рассыпаются от прикосновения. С увеличением мощности и уменьшением скорости сканирования толщины монослоев растут. При $P \approx 8,4 \div 8,8$ Вт (см. рис. 2,а)

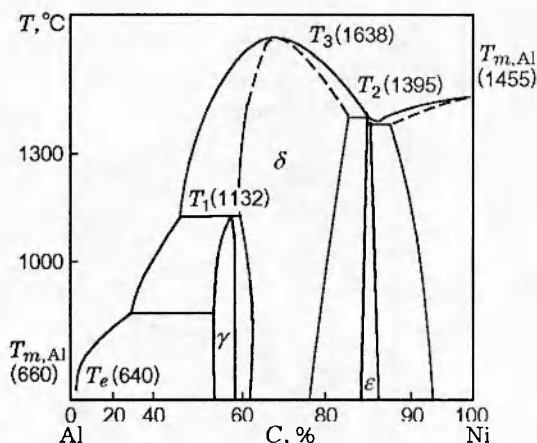


Рис. 1. Равновесная диаграмма системы Ni-Al [9]: γ — фаза Ni₂Al₃, δ — фаза NiAl, ϵ — фаза Ni₃Al

и $v \approx 2,9 \div 8,6$ см/с (см. рис. 2,б) визуально наблюдается контролируемая экзотермическая реакция горения точно в пятне лазерного излучения. Наконец, при $P > 8,8$ Вт, $v = 25$ см/с и $P = 8,8$ Вт, $v < 2,9$ см/с (соответственно рис. 2,а,б) экзотермическая реакция образования интерметаллидов переходит в режим фронтального горения так, что фронт реакции распространяется во все стороны независимо от места лазерного воздействия. Эти режимы можно считать критическими для случая, когда в соответствии с теорией СВС диффузионный режим синтеза интерметаллидов переходит в режим фронтального горения порошковой смеси. На рис. 2 это обозначено штриховой кривой, так как далее глубиной спекания перестает быть надежно определяемым параметром. Следует заметить, что согласно рис. 1 на различных стадиях нагрева и охлаждения наблюдаются следующие фазы [9]. При нагреве до температуры, меньшей $T_e = 640$ °C, зарождается и растет γ -фаза Ni₂Al₃; при дальнейшем нагреве сосуществуют γ - и δ -фазы; в интервале температур $1132 < T < 1638$ °C γ -фаза расплавляется, остается лишь δ -фаза NiAl; и только после достижения температуры плавления интерметаллида NiAl ($T_3 = 1638$ °C) из расплава при последующем охлаждении образуются сначала интерметаллид NiAl, а затем ϵ -фаза Ni₃Al. Поэтому в зависимости от выбранных параметров лазерного воздействия и от состава порошковой смеси энергии лазерного излучения может быть достаточно или нет для достижения соответствующих температур и получения предполагаемых по равновесной

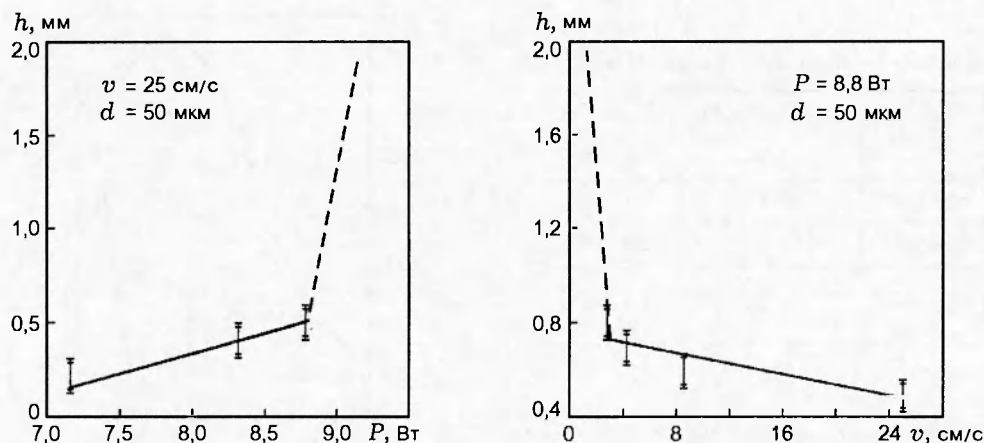


Рис. 2. Зависимости глубины спекания от мощности лазерного излучения (а) и скорости его сканирования (б) для системы Ni-Al

диаграмме фаз в синтезируемой методом СЛС модели.

Эксперименты показали, что при значительном увеличении разброса в размерах фракции порошков (с фиксированной величины $30 \div 50$ мкм до $30 \div 150$ мкм в смеси Ni-Al стехиометрии 3 : 1) при обработке порошков лазером КВАНТ-60 ($d \approx 50$ мкм) в продуктах спекания интерметаллиды не образуются, так как СВС-процесс не наблюдается. С другой стороны, разброс в размерах фракции слабее влияет на процесс образования интерметаллидов при увеличении диаметра пятна лазерного излучения. Этот эффект был уточнен на другой лазерной установке. Так, обработка той же порошковой смеси с диаметром пятна $d \approx 0,5$ мм на лазерной установке ЛТН-103 уже показала совмещение процессов СЛС и СВС. Эквивалентность обработки на ЛТН-103 достигали подбором режима лазерного воздействия, при котором плотность мощности ($= 4P/\pi d^2$) в пятне соответствует плотности мощности при обработке лазером КВАНТ-60. Такой же эффект от размеров фракции имел место и в системе Ni-Ti.

Исследовали также смеси системы Ni-Al составов 1 : 1, 2 : 1, 4 : 1. Эксперименты показали, что отклонение от стехиометрии Ni_3Al значительно сужает интервал оптимальных режимов обработки, так что в одних случаях отсутствует совмещение процессов СЛС и СВС, а в других низкая прочность монослоев вызывает их охрупчивание.

Для порошковой композиции системы Ni-Ti (экзотермическая реакция (2)) совме-

ние процессов СЛС и СВС обнаружено при $v = 2,6$ см/с и $P = 7,2 \div 8,8$ Вт. Однако спекаемые монослои были менее прочными по сравнению с порошковой композицией Ni-Al. Добавка в композицию Ni-Ti порошкового материала с более низкой температурой плавления (бронзовый порошок ПГ-19М-01 (ТУ 48-4206-156-82)) увеличила прочность монослоев.

Эксперименты позволили оценить время $t_{LI} = d/v$, в течение которого на порошковую среду действует лазерное излучение и происходит переход от диффузионного режима образования интерметаллидов к фронтальному горению порошковой смеси. Для рис. 2,а (при $P > 8,8$ Вт) $t_{LI} = 0,2$ мс, а для рис. 2,б (при $v < 2,9$ см/с) $t_{LI} = 1,7$ мс. Современная теория воспламенения и горения [10] позволяет рассчитать некоторые параметры СВС-процесса, которые достаточно близко описывают реальную ситуацию. Так, в теории зажигания важным параметром является адиабатический период индукции

$$t_{ind} = \frac{c}{Qk_0} \frac{RT_i^2}{E} \exp \frac{E}{RT_i}, \quad (3)$$

который по смыслу соответствует введенному нами времени t_{LI} и должен удовлетворять соотношению $t_{ind} \leq t_{LI}$. В уравнении (3) k_0 — предэкспоненциальный множитель, c — теплоемкость, T_i — температура зажигания, R — газовая постоянная. Другим параметром теории является ширина зоны экзотермической химической реакции в момент зажигания, которая

определяется по формуле

$$L_i = \left[\frac{\lambda}{Q\rho k_0} \frac{RT_i^2}{E} \exp \frac{R}{RT_i} \right]^{1/2}, \quad (4)$$

где λ — теплопроводность.

Сравним экспериментально определенное время t_{LI} с теоретически полученным временем t_{ind} . Расчет по уравнению (3) для фаз NiAl и Ni₃Al дает $t_{ind} = 41$ и 0,74 мс соответственно. Здесь использованы данные табл. 1, 2, а также значения $c_{Ni} = 462$ Дж/(кг · К), $c_{Al} = 879$ Дж/(кг · К) [8]; $\lambda_{NiAl} = (9 \pm 1)$ Вт/(м · К), $\lambda_{Ni_3Al} = (11 \pm 1,3)$ Вт/(м · К) и $(Qk_0)_{NiAl} = (14 \pm 2) \cdot 10^{16}$ Вт/м³, $(Qk_0)_{Ni_3Al} = (57 \pm 8) \cdot 10^{16}$ Вт/м³ [6]. Видно, что рассчитанные периоды индукции для обеих фаз совпадают по порядку величины с t_{LI} . Более того, значение t_{ind} для интерметаллида Ni₃Al лежит в экспериментально определенном интервале 0,2 ÷ 1,7 мс, т. е. за время лазерного воздействия можно с большой вероятностью получить фазу Ni₃Al в условиях совмещения процессов СЛС и СВС. Расчет по (4) дает $(L_i)_{NiAl} = 428,8$ мкм, $(L_i)_{Ni_3Al} = 61$ мкм. Эти значения также важны, так как необходима пространственная селективность лазерного воздействия. Сделанная оценка показывает, что для фазы Ni₃Al ширина зоны реакции сравнима с диаметром пятна излучения $d = 50$ мкм и размером используемой порошковой фракции. Это еще раз подтверждает, что на оптимальное совмещение процессов СЛС и СВС при создании вещественных копий трехмерных объектов можно рассчитывать только в случае синтеза интерметаллида Ni₃Al. Адиабатический период индукции для термодинамически более выгодной фазы NiAl значительно больше, чем время t_{LI} , т. е. условия образования этой фазы наиболее благоприятны при $v = d/t_{ind} \approx 0,12$ см/с, когда смесь при наших условиях находится в режиме фронтального горения и уже не контролируется процессом СЛС (см. рис. 2,б). Необходимость большой ширины зоны реакции $(L_i)_{NiAl}$ ($\approx 8 \div 9$ диаметров лазерного пучка) подтверждает этот вывод.

Простейшие трехмерные объекты (куб, сфероид и т. п.) были синтезированы из порошковой композиции на основе системы Ni–Al стехиометрии 3 : 1. В дальнейшем планируется исследование физических свойств, фазового состава и структуры объемных изделий.

ВЫВОДЫ

1. Впервые в едином технологическом процессе реализовано совмещение процессов СЛС и СВС с использованием порошковых композиций на основе систем Ni–Al, Ni–Ti стехиометрического состава с помощью непрерывного излучения Nd-YAG-лазера. Получены трехмерные образцы изделий из композиционных материалов.

2. Определены оптимальные режимы лазерного воздействия для поддержания контролируемой экзотермической реакции точно в пятне лазерного излучения.

3. Сопоставление времени лазерного воздействия с теоретически рассчитанным периодом индукции для экспериментально определенных параметров P, v, d показало, что этого времени достаточно именно для синтеза интерметаллидной фазы Ni₃Al точно в пятне лазерного излучения.

4. Хорошая селективность может быть достигнута при совмещении процессов СЛС и СВС. Ширина зоны экзотермической реакции 61 мкм сравнима с диаметром лазерного пучка и дисперсностью порошковой смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bourell D. L., Marcus H. L., Barlow J. W., Beaman J. J. Selective laser sintering of metal and ceramics // Intern. J. Powder Metallurgy. 1992. V. 28, N 4. P. 369–381.
2. Haferkamp H., Alvensleben F., Gerken J. Rapid manufacturing by laser sintering and laser cladding // Laser und Optoelektronik. 1995. N 3, June. P. 64–69.
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. Шишковский И. В., Куприянов Н. Л., Петров А. Л. Условия послойного селективного спекания по контуру металлополимерных композиций при лазерном воздействии // Физика и химия обработки материалов. 1995. № 3. С. 88–93.
5. Weiss W. L., Bourell D. L. Selective laser sintering of intermetallics // Metallurgical Trans. A. 1993. V. 24A, N 3. P. 757–759.
6. Шияев М. И., Борзых В. Э., Дорохов А. Р. К вопросу о лазерном зажигании порошковых систем никель — алюминий // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 2. С. 14–18.

7. **Лапшин О. В., Овчаренко В. Е.** Математическая модель высокотемпературного синтеза алюминидов никеля Ni_3Al в режиме теплового взрыва порошковой смеси чистых элементов // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 3. С. 68–76.
8. **Таблицы физических величин:** Справочник / Под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.
9. **Самсонов Г. В., Виноцкий И. М.** Тугоплавкие соединения: Справочник. М.: Metallurgia, 1976.
10. **Виллюнов В. Н.** Теория зажигания конденсированных сред. Новосибирск: Наука, 1984.

*Поступила в редакцию 29/I 1998 г.,
в окончательном варианте — 15/VII 1998 г.*
