

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РК  
КАРАГАНДИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ**

**ПРОИЗВОДСТВО ИЗДЕЛИЙ ИЗ  
ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ.  
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА  
ПРИМЕНЕНИЙ СЕЛЕКТИВНОЙ  
ЛАЗЕРНОЙ СПЕКАЦИИ С  
ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ.**

**КУТЖАНОВ М.К.  
Группа МЕТ 13-2 (ЛП)**

**Караганды 2017**

# Введение

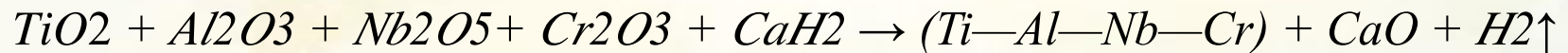
- Аддитивные технологии (АТ) получения металлических изделий относятся к наиболее перспективным и активно развивающимся направлениям производства ответственных сложнопрофильных изделий, в том числе деталей газотурбинного двигателя (ГТД). Так, австралийские исследователи продемонстрировали уникальные возможности АТ, напечатав на промышленном 3D-принтере два работающих реактивных двигателя. Один из двигателей был показан на авиашоу в Авалоне, второй можно увидеть в Тулузе в компании «Microturbo» (Франция).
- Использование АТ в двигателестроении позволяет сократить время производства детали, уменьшить количество технологических операций и отходов, увеличить точность изделия, а также повысить надежность и эксплуатационные характеристики получаемых изделий за счет полного исключения объемной ликвации и структурных дефектов.
- Технологии центробежного распыления весьма разнообразны, наиболее перспективно плазменное центробежное распыление с торца прутковой заготовки. Главным достоинством этого метода является полное исключение контакта расплава с тиглем или разливочными устройствами, что позволяет получать порошки реакционноспособных и тугоплавких металлов, представляющих наибольший интерес для современного двигателестроения. Благодаря данной технологии изготавливают качественные сферические гранулы современных жаропрочных никелевых и титановых сплавов, в том числе интерметаллидных, путем плазменного распыления торца цилиндрической заготовки (электрода) заданного состава, вращающейся со скоростью от 15 до 20 тыс. об./мин.

# Гидридно-кальциевая технология получения порошкового сплава.

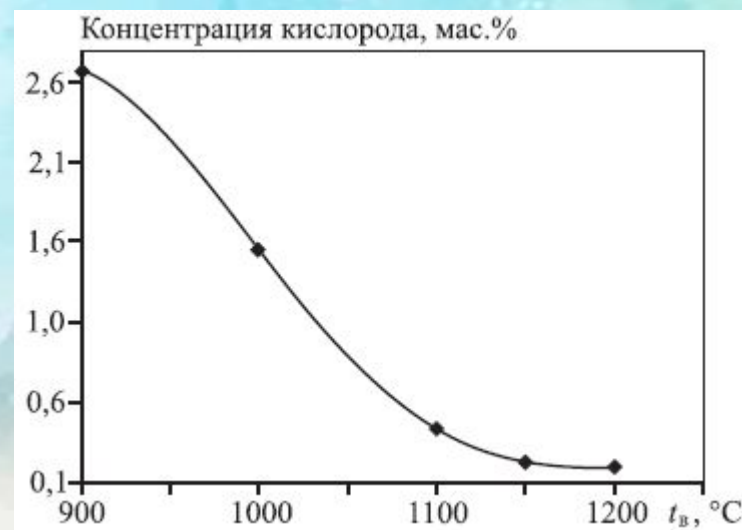
- Метод гидридно-кальциевого синтеза заключается в следующем. Шихта, состоящая из порошков оксидов ( $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ) и гидрида кальция ( $CaH_2$ ), перемешивается до однородного состояния и загружается в металлический контейнер, который устанавливается в шахтную печь. В качестве компонентов шихты использовались:
  - —  $TiO_2$  марки Sumtitan R2O2, (содержание  $TiO_2 \geq 93,0 \%$ );
  - —  $Al_2O_3$ , марки Г-0, ГОСТ 30558-98 ( $\geq 98,0 \%$ );
  - —  $Nb_2O_5$  марки ТС, ТУ 1763-017-00545484-97 (99,5 %);
  - —  $Cr_2O_3$  марки ОПХ-1, ГОСТ 2912-79 ( $\geq 99 \%$ );
  - —  $CaH_2$ , ТУ 14-1767-76 ( $\geq 93 \%$ ).
- Процесс восстановления проводится при температурах  $t = 900 \div 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  с изотермической выдержкой  $\tau \geq 2 \text{ ч}$ . Удаление оксида кальция из продуктов реакции осуществляются в ходе обработки — сначала водой, а затем раствором соляной кислоты.

# Теоретическое обоснование

- В ходе процесса синтеза сплавов, состоящих из нескольких компонентов, протекает ряд элементарных превращений.
- При нагреве шихты вначале происходит разложение  $CaH_2$ , на металлический кальций и атомарный водород, по достижении температуры  $\sim 830^\circ C$  кальций технической чистоты плавится с образованием расплава. С момента его появления активируется процесс восстановления исходных оксидов. Далее происходит растворение восстановленных металлов в жидком кальции, где начинается взаимодействие компонентов друг с другом с образованием твердых частичек требуемого сплава. Особенностью гидридно-кальциевой технологии является то, что синтез веществ происходит при  $t \leq 1200^\circ C$ , что меньше температуры плавления синтезируемого вещества. Определяющую роль при этом играет жидкий кальций, который является, с одной стороны, восстановителем оксидов, а с другой — средой, в которой происходит синтез сплавов.
- Применительно к синтезу сплава  $Ti-47Al-2Nb-2Cr$  гидридно-кальциевую реакцию можно представить в виде:



- Для оценки влияния температуры восстановления были получены экспериментальные партии порошков сплава Ti—50Al при  $t = 900 \div 1200$  °С. При этом избыток гидроксида кальция во всех случаях составлял 50 мас.%.  
• Результаты содержания кислорода в порошках сплава Ti—50Al представлены на рис. 1.1. Как видно из его данных, восстановление при  $t = 900 \div 1050$  °С приводит к достаточно высокой остаточной концентрации кислорода в готовом порошке Ti—50Al, а при  $t = 1100 \div 1200$  °С она находится на приемлемом уровне — около 0,2 мас.%.



*Рис. 1 Влияние температуры восстановления на концентрацию кислорода в порошке Ti-50ат.%Al*

# Выбор режимов обработки базового порошка сплава 4822.

- Введение модифицирующей добавки оксида иттрия осуществляли с использованием ПЦМ или ШВМ. Недостатком этих способов является протекание окислительных процессов в обрабатываемом порошке, обладающем высоким сродством к кислороду. Поэтому в ходе исследований определяли прирост концентраций кислорода и азота в процессе приготовления смеси порошка сплава 4822 и модифицирующей добавки  $Y_2O_3$  в зависимости от режима обработки и типа оборудования. Для исключения влияния связанного кислорода, содержащегося в добавке  $Y_2O_3$ , на показания газового анализатора ТС-436 был проведен химический анализ порошка сплава 4822 до и после обработки в ШВМ или ПЦМ по режимам, полученные результаты представлены в табл. 3.
- Из результатов газового анализа порошка 4822 видно, что обработка в ПЦМ приводит к увеличению концентрации кислорода на 0,2 мас.%, что недопустимо, в то время как использование ШВМ в течение 12 ч вносит менее 0,03 мас.% O. Содержание азота, независимо от режимов обработки, остается неизменным. Различие прироста концентрации кислорода в базовом порошке, обработанном в ШВМ и ПЦМ, связано с тем, что кинетическая энергия размольных тел, расходуемая на деформацию и нагрев материала при соударении размольных тел с частицами материала и стенками барабана, значительно выше в ПЦМ, где процесс окисления протекает интенсивнее.

Вследствие недопустимого прироста концентрации кислорода в процессе обработки базового порошка в ПЦМ данный режим был исключен, и в дальнейшем для ввода добавки  $Y_2O_3$  использовали ШВМ.

*Таблица 1 - Содержание газовых примесей в порошке сплава 4822 до и после обработки*

Смесительное устройство	Режим обработки	Коэффициент заполнения барабана ( $\phi$ )	Отношение масс размольных тел и материала
ПЦМ	Гравитационный коэффициент $K = 90 g$	0,55	15 : 1
ШВМ	Режим перекачивания при $n = 0,65$	0,45	6 : 1

# Морфология частиц базового порошка и распределение в нем добавки $Y_2O_3$ после смешивания.

- Важной задачей при создании композитных материалов является достижение равномерности распределения упрочняющих частиц по объему изделия, так как от этого зависят однородность структуры и механические свойства готового изделия.
- Обработка порошковых смесей в ШВМ при различных режимах может приводить к сильному наклепу материала, а также к натиранию железа. Наклеп порошка TiAl-сплава затруднит или сделает невозможным процесс компактирования смеси без добавления пластификатора, а примесь железа будет образовывать нежелательные интерметаллидные соединения, ухудшающие эксплуатационные свойства жаропрочного материала.
- Поэтому необходимо определить оптимальный режим обработки порошковой смеси сплава 4822 с добавкой оксида иттрия в количестве 0; 1,0 и
- 1,5 об.%, позволяющий максимально равномерно распределить частицы  $Y_2O_3$ , а также исключить сильный наклеп материала и натирание примеси железа. Для этого был проведен микроструктурный и энергодисперсионный (ЭД) анализ нескольких смесей, содержащих 1 об.%  $Y_2O_3$ .



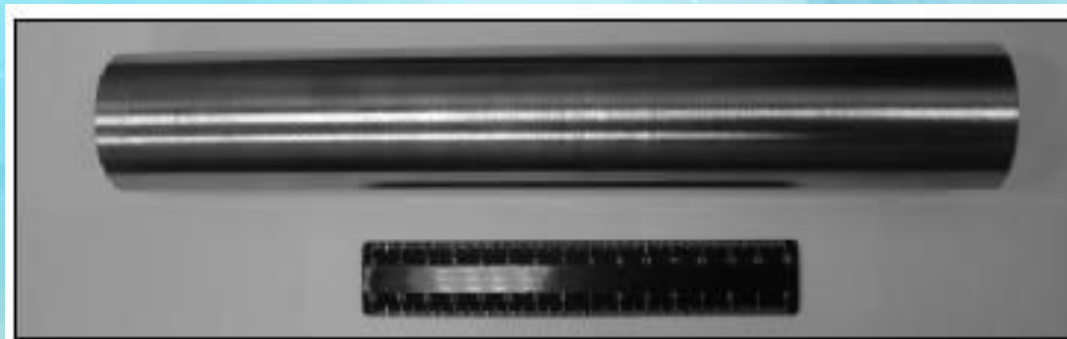
- В табл. 2 представлены результаты полуколичественного ЭД-анализа смеси, на основании которых построена карта распределения химических элементов, позволяющая судить о равномерности распределения. Исходя из массового соотношения алюминия и титана, полученного с помощью ЭД-анализа, а также диаграммы состояния Al—Ti, можно утверждать, что частицы сплава 4822 состоят из двух фаз:  $TiAl + Ti_3Al$  в них также содержится ниобий, расширяющий область существования твердого раствора  $\beta$ -Ti, что приводит к увеличению доли фазы  $Ti_3Al$ .

Таблица 2

Результаты, мас.%, полуколичественного ЭД-анализа смеси 4822 + 1%  $Y_2O_3$

Режим обработки	Al-K	Ti-K	Cr-K	Fe-K	Y-L	Nb-L
ПЦМ, 3 мин	29,2	61,2	2,5	0,8	1,6	4,7
ШВМ, 4 ч	31,2	60,3	2,4	–	1,5	4,6
ШВМ, 8 ч	31,4	59,8	2,2	–	1,8	4,8
ШВМ, 12 ч	30,8	61,3	2,2	–	1,4	4,3

- По оптимизированной технологии спекания, отработанной на экспериментальных образцах, был получен спеченный электрод длиной 600 мм и диаметром 60 мм с пористостью менее 2 %, предназначенный для распыления на гранулы.



*Рис. 2 Спеченный электрод из порошкового гидридно-кальциевого сплава 4822, полученный гидростатическим прессованием и вакуумным спеканием при 1470 °С*

На сегодняшний день более 90 % всех порошков, применяемых в АТ, получают методами диспергирования расплава, которые условно можно разделить на три группы: газовое распыление, бесконтактное и центробежное.

## 2. Методы диспергирования расплавов

- Центробежное распыление представляет собой один из основных видов диспергирования расплавов металлов, имеющих высокое сродство к кислороду. На практике используют три способа:
  - способ быстровращающегося электрода;
  - способ вращающегося диска;
  - способ вращающегося перфорированного стакана.
- 
- По способу вращающегося электрода *распыление расплава проводят с торца расходуемой быстровращающейся (со скоростью 2 000–20 000 об/мин) заготовки цилиндрической формы. Образование на торце заготовки тонкой пленки расплавленного металла (10–30 мкм) происходит за счет действия на нее электрической дуги, потока плазмы или мощного электроннолучевого зонда.*

- При других схемах диспергирования плавление металла проводят автономно, вне зоны распыления. Струю расплава подают на вращающийся со скоростью до 24 000 об/мин диск, на его вогнутой поверхности образуется пленка жидкого металла, от которой затем отрываются капли частицы размером  $< 100$  мкм. Кристаллизация капель происходит в атмосфере инертного газа. Скорость кристаллизации –  $10^5$ – $10^6$  °C/с.
- Толщина пленки расплава на торце вращающегося электрода определяется по выражению

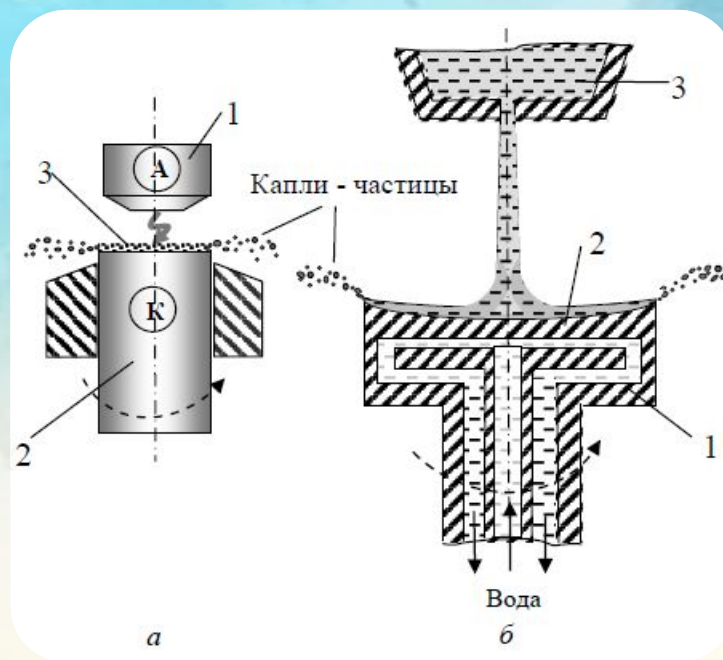
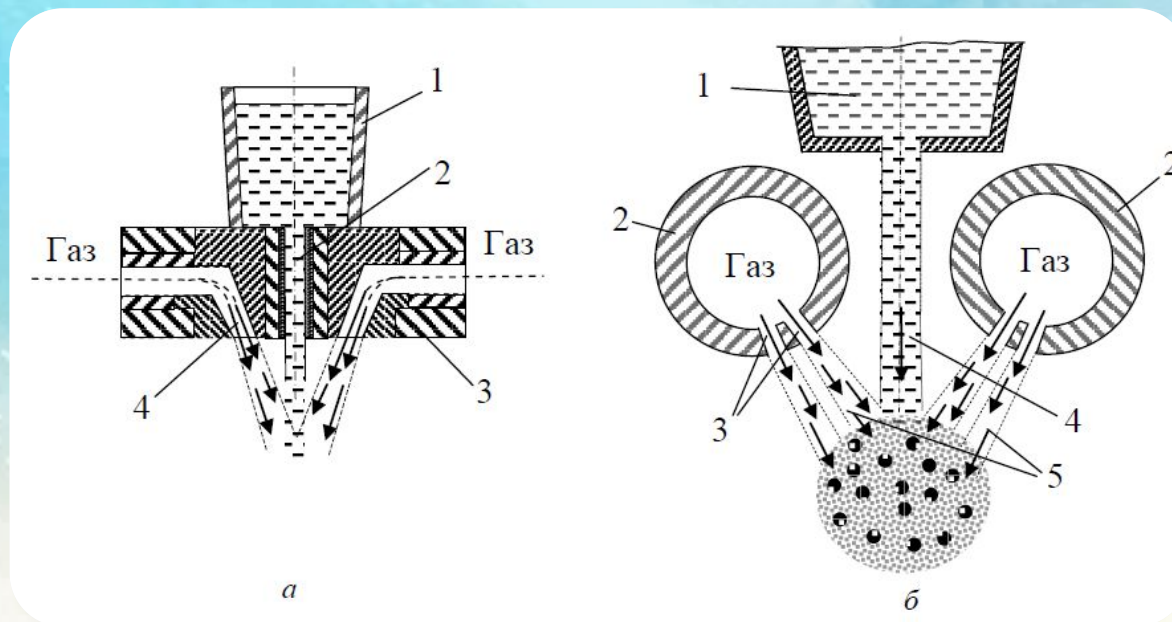


Рис. 3 Схемы установок для центробежного распыления расплавов металлов: а – способ вращающегося электрода: 1 – противэлектрод; 2 – быстровращающийся электрод; 3 – пленка расплавленного металла;  
 б – способ вращающегося диска: 1 – водоохлаждаемый диск; 2 – пленка металла; 3 – тигель с расплавом металла

# Диспергирование расплавов потоками энергоносителей

- На практике при использовании газа используют три основные схемы подачи (направления на расплав) энергоносителя: поток газа обтекает струю расплава соосно; поток газа направлен к струе расплава под некоторым углом (наиболее распространено распыление с углом атаки от 20 до 60°); поток газа направлен к струе расплава под прямым углом.
- Для распыления свободно истекающей струи металла или сплава с точкой ликвидуса до 1 600 °С используют схему с вертикальным расположением форсуночного устройства (рис. 2.3, а). *Подобная схема обеспечивает высокую производительность процесса. Кроме того, эта схема позволяет применять различные энергоносители (воздух, азот, аргон, гелий, углекислый газ). В некоторых случаях газообразные энергоносители специально подогреваются.*
- Легкоплавкие металлы (с ликвидусом до 800 °С) могут распыляться путем подачи энергоносителя через горизонтальные, расположенные друг напротив друга трубы (рис. 2.3, б), с множеством отверстий для выхода газа. *Расплав металла подается в зону распыления сразу из нескольких последовательно расположенных металлоприемников.*

- Ограниченное распространение имеет схема с горизонтальным расположением форсуночного устройства инъекционного типа. Подобная схема предусматривает подачу расплава непосредственно из плавильного пространства печи под давлением газа. Подобную схему в основном применяют для получения порошков алюминия, свинца, олова, цинка и некоторых припоев.



*Рис. 4 Схемы распыления расплава воздействием струи газа:*

- а – схема с вертикальным расположением форсуночного устройства:  
 1 – металлоприемник; 2 – струя расплава; 3 – форсуночное устройство;  
 4 – кольцевое сопло Лавалья;*
- б – схема многоструйного форсуночного элемента трубчатого типа:  
 1 – металлоприемник; 2 – трубопроводы; 3 – отверстия для выхода газа;  
 4 – струя расплава; 5 – струи газа.*

# Бесконтактные методы распыления расплавов

- Бесконтактные методы диспергирования расплава основаны на использовании мощных импульсов электрического тока, пропускаемых через твердый или жидкий металлический проводник, а также электромагнитных полей. Если пропустить разряд тока большой величины через тонкую металлическую проволоку, то она практически мгновенно испарится с образованием атомарного пара металла, конденсация которого приведет к формированию отдельных частиц порошка. Размеры частиц будут зависеть от величины токового импульса, диаметра проволоки, атмосферы, в которой произошло распыление.

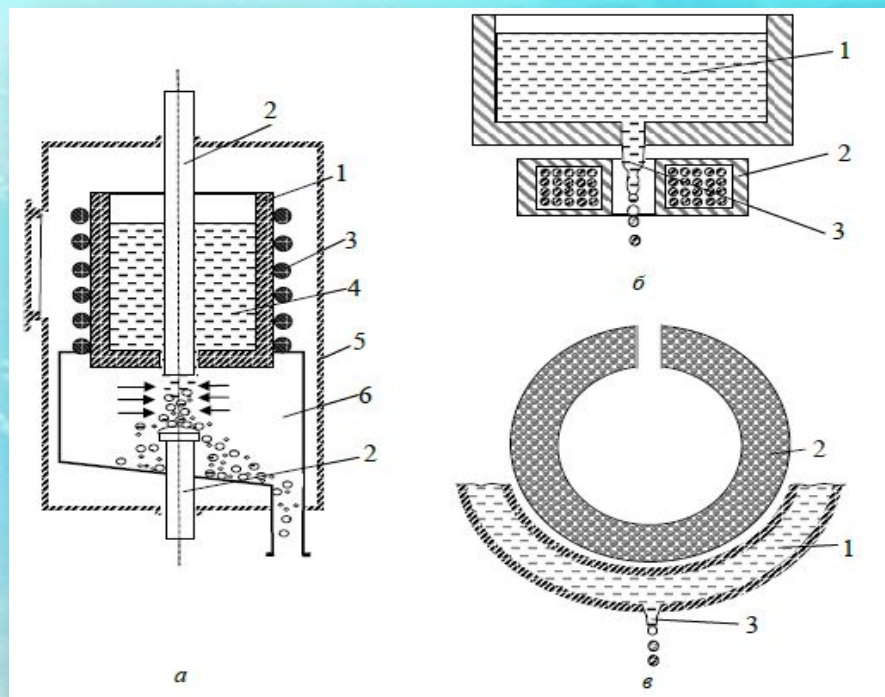


Рис. 5 Схемы бесконтактных методов распыления расплава:

- *а* – пропускание тока по струе расплава: 1 – тигель; 2 – электроды; 3 – индуктор; 4 – расплав; 5 – камера; 6 – сборник порошка;
- *б, в* – при наложении электромагнитного поля (*б* – на струю, *в* – на расплав): 1 – металлоприемник; 2 – электромагнитная катушка; 3 – струя расплава.
- Если ток проходит по жидкому проводнику, то возникает магнитное давление, направленное по радиусу к центру струи расплава, приводящее к ее распаду на капли-частицы размером 10–500 мкм. При диспергировании жидкого металла с помощью электромагнитного поля силы, которые инициируются в индукционной катушке, действуют либо на струю, сжимая и разрушая ее, либо непосредственно на расплав, выдавливая его по каплям из отверстия в канале.

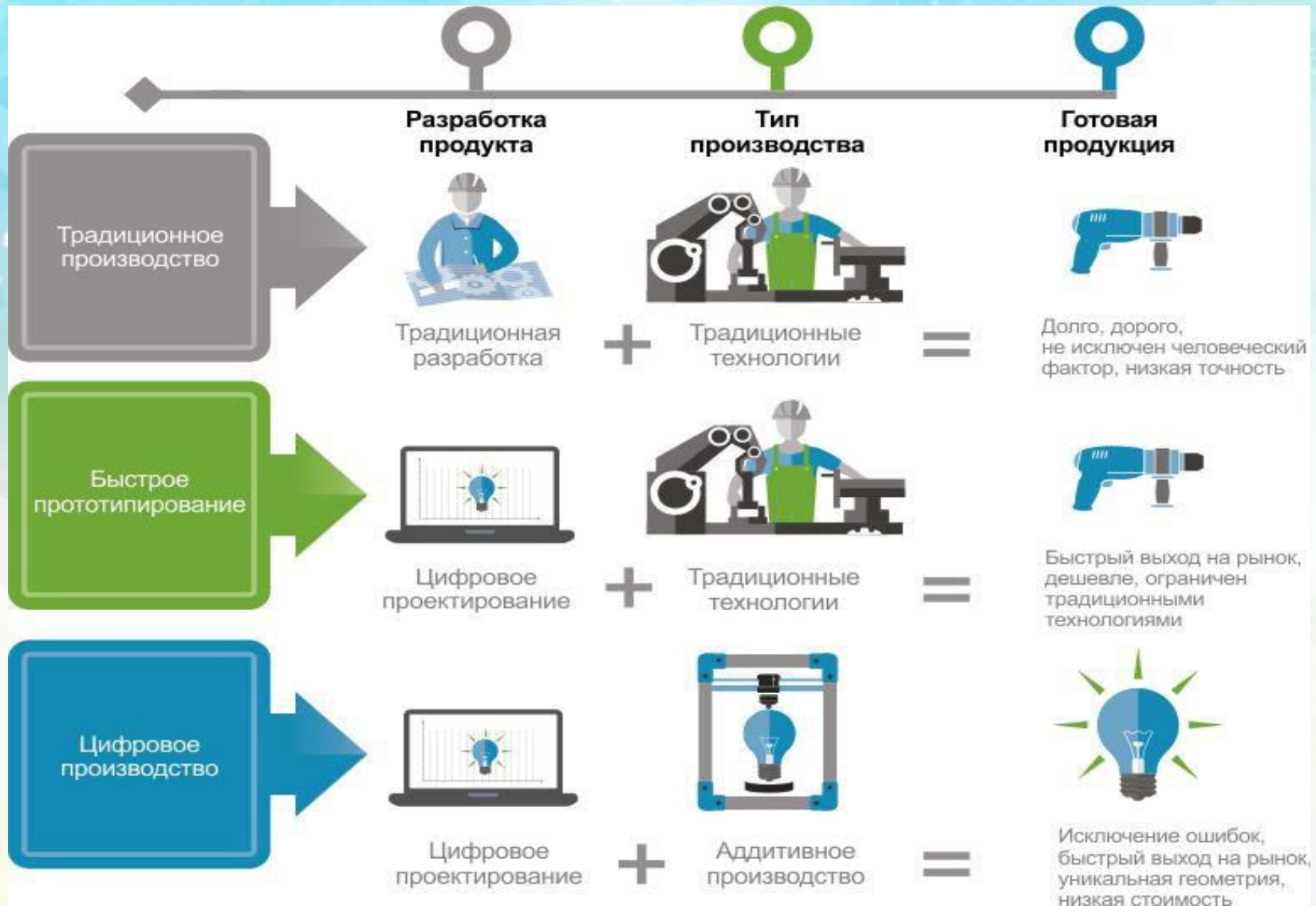


# 3. АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Аддитивные технологии производства позволяют изготавливать любое изделие послойно на основе компьютерной 3D-модели. Такой процесс создания объекта также называют «выращиванием» из-за постепенности изготовления. Если при традиционном производстве в начале мы имеем заготовку, от которой потом отсекаем все лишнее, либо деформируем ее, то в случае с аддитивными технологиями из ничего (а точнее, из аморфного расходного материала) выстраивается новое изделие. В зависимости от технологии, объект может строиться снизу-вверх или наоборот, получать различные свойства.
- Общую схему аддитивного производства можно изобразить в виде следующей последовательности:



- Схематично различия в традиционном и аддитивном производстве можно изобразить следующей схемой:



- Первые аддитивные системы производства работали главным образом с полимерными материалами. Сегодня 3D-принтеры, олицетворяющие аддитивное производство, способны работать не только с ними, но и с инженерными пластиками, композитными порошками, различными типами металлов, керамикой, песком. Аддитивные технологии активно используются в машиностроении, промышленности, науке, образовании, проектировании, медицине, литейном производстве и многих других сферах.

# Селективное лазерное спекание

- Здесь строительным (модельным) материалом являются сыпучие, порошкообразные материалы, а лазер является не источником света, а источником тепла, посредством которого производится сплавление частичек порошка. Селективное лазерное спекание характеризуется малой зоной термического воздействия и высокими скоростями охлаждения материала при плавлении, что способствует образованию его мелкозернистой структуры. После СЛС у металла наблюдается мелкодисперсная структура. Размер зерен составляет  $\sim 3\div 5$  мкм, что благоприятно сказывается как на пластических, так и на прочностных свойствах материала. Высокая локализация энерговклада и значительные скорости охлаждения препятствуют росту зерна, в отличие от технологии порошковой металлургии, характеризующейся большими временами выдержки при спекании, интенсифицирующими рост зерен. Принципиальным отличием от лазерной наплавки является технология подачи материала, исключающая потери порошка и позволяющая сохранить заданный состав материала, а также размер ванны расплава, который практически на порядок меньше.

- Развитие этого направления в аддитивной технологий стимулировало и развитие технологий получения порошков металлов. На сегодняшний день номенклатура металлических композиций имеет широкий спектр материалов на основе Ni и Co (CoCrMo, Inconel, NiCrMo), на основе Fe (инструментальные стали: 18Ni300, H13; нержавеющая сталь: 316L), на основе Ti (Ti6-4, CpTigr1), на основе Al (AlSi10Mg, AlSi12). Производятся порошки бронз, специальных сплавов, а также драгметаллов – главным образом для нужд дентальной медицины.



*Рис. 6 Технология лазерного спекание.*

# Процесс селективного спекания

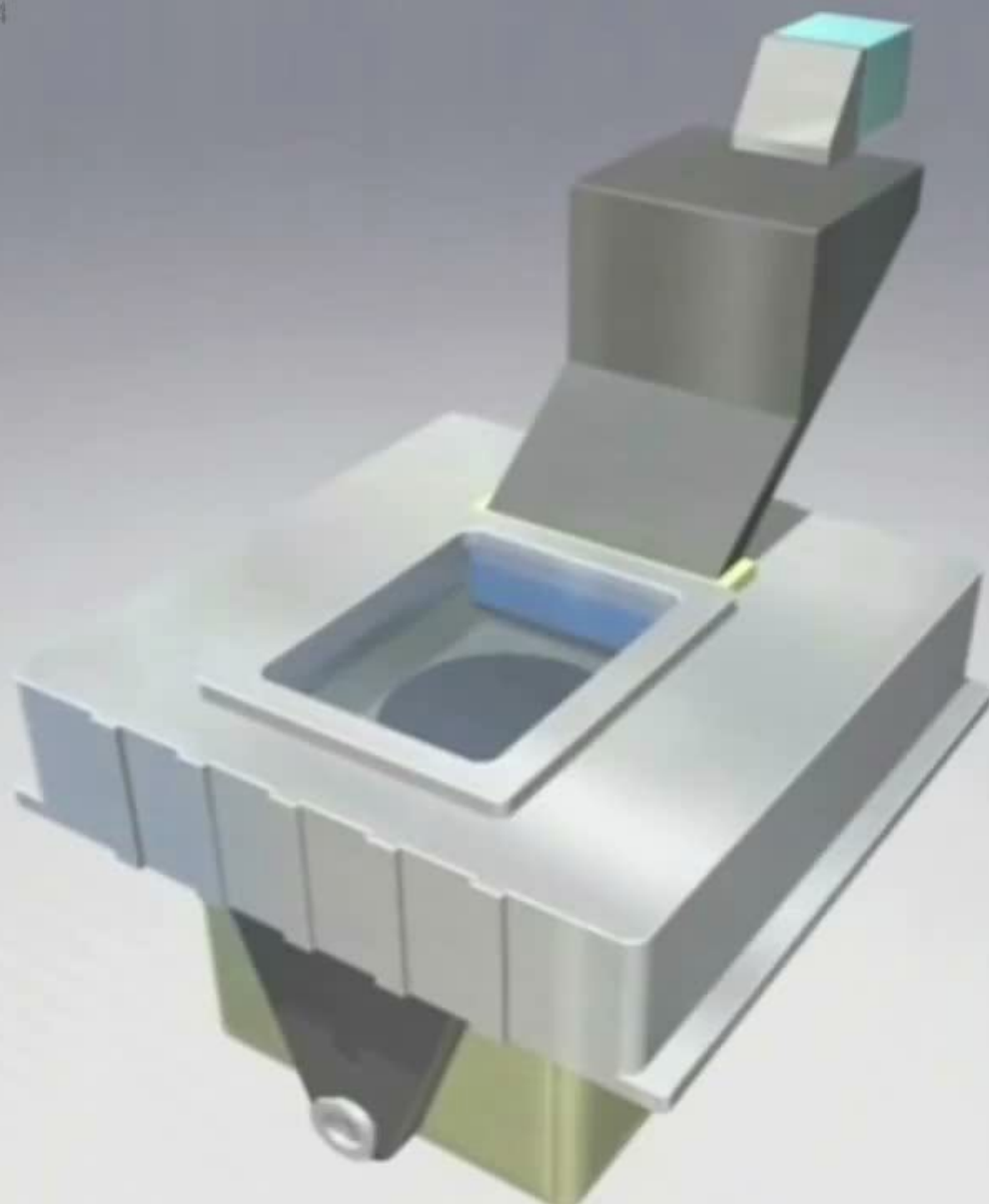
- Машина TrumaForm LF 250 (Рис. 7) включает в себя два идентичных, герметично отделенных друг от друга камер процесса, что повышает производительность и гибкость по сравнению с однокамерным машиной. В то время как в одной камере, изготовленные компоненты охлаждаются, новая работа может быть начата во второй камере уже - в случае необходимости, с другим материалом. Обработка порошка встроен в машину для процесса и безопасности труда. Лишний порошок может быть использован после очистки. Для всей системы-машины и лазер-телесервис является стандартным.

Селективное лазерное спекание является генеративным лазерным процессом, который используется для создания металлических компонентов непосредственно из данных 3D CAD. Как и в случае других генеративных методов, процесс наращивания происходит послойно (рис. 8), так что могут быть созданы сложные геометрии, такие как полые структуры. В качестве исходных данных для селективного лазерного спекания требуется 3D-модель CAD компонента в области, треугольника или описания слоя в одном из популярных форматов данных. Эти данные CAD готовятся с помощью собственного программного обеспечения TRUMPF's ToPs 900 для этого процесса.



*Рис. 7 - Прямая лазерная формование: машина TrumaForm LF 250.*

Unregistered HyperCam 4  
www.solveigmm.com





# Получение материала в порошковой металлургии

- Образцы, полученные методом порошковой металлургии, характеризуются высокой пористостью ( $P$ ), что определяет их низкие физико-механические свойства
- Столь высокие значения пористости обусловлены в первую очередь тем, что спекание проходит в отсутствие жидкой фазы и усадка осуществляется только за счет медленных диффузионных процессов. Увеличение времени 33
- спекания способно лишь гомогенизировать структуру материала, а повышение температуры будет приводить к его оплавлению. Кроме того, в многокомпонентных системах скорости диффузии атомов элементов, образующих сплав, различны, в результате чего при спекании таких композиций возможно проявление эффектов Киркендалла–Френкеля.

# Преимущества:

- Технология лазерного спекание обладает несколькими достоинствами по сравнению с традиционными производственными методами. Наиболее очевидным является возможность быстрого производства геометрически сложных деталей без необходимости механической обработки (т.н. «субтрактивных» методов – фрезеровки, сверления и пр.). Производство практически безотходно, что выгодно отличает лазерное спекание от субтрактивных технологий. Технология позволяет создавать несколько моделей одновременно с ограничением лишь по размеру рабочей камеры. Построение моделей занимает порядка несколько часов, что несоизмеримо более выгодно, чем литейный процесс, который может занимать до нескольких месяцев с учетом полного производственного цикла. При сравнении материалов, полученных разными способами, установлено, что значения твердости при селективном лазерном плавлении намного выше, чем при использовании порошковой металлургии.
- Детали с комплексной геометрией могут быть выполнены целиком, а не из составных частей, что благоприятно влияет на качество и стоимость изделий. Так как СЛС не требует специальных инструментов (например, литейных форм) и не производит большого количества отходов (как в случае с субтрактивными методами), производство мелкосерийных партий с помощью этой технологии намного выгодней, чем за счет традиционных методов.

# Недостатки:

- • требуются мощный лазер и герметичная камера, в которой создается среда с малым содержанием кислорода;
- • требуется долгий подготовит
- • ельный этап для прогрева порошка, а затем нужно ждать остывания полученного образца, чтобы можно было удалить остатки порошка;
- • в большинстве случаев требуется финишная обработка.
- • высокие требования к атмосфере, в которой происходит процесс печати.
- • пористая и шероховатая структура изделия;
- • низкая скорость процесса

# Выводы

- 1. Познакомились с аддитивными технологиями, в том числе с селективным лазерным спеканием.
- 2. Предложен новый метод двух зон, который позволяет получать изделия с очень плотной структурой имеющий пористость на уровне 1% и ниже.
- 3. Показано, что благодаря центробежного распыления расплавов технологии изготавливают качественные сферические гранулы современных жаропрочных никелевых и титановых сплавов, в том числе интерметаллидных, путем плазменного распыления торца цилиндрической заготовки (электрода).
- 3. Оптимальный режим смешивания интерметаллидного гидридно кальциевого порошка сплава 4822 с модифицирующей добавкой  $Y_2O_3$ , позволяющий получить равномерную смесь без существенного роста содержания газовых примесей.
- 4. При давлении прессования ниже 1200 МПа брикеты из смеси с добавкой оксида иттрия 0—1,5 об.% имеют низкую механическую прочность и радиальные трещины. В интервале давлений 1200—1600 МПа относительная плотность линейно увеличивается и прессовки обладают достаточной прочностью для дальнейшей операции спекания.
- 5. С ростом содержания модифицирующей добавки  $Y_2O_3$  уплотняемость порошковой смеси 4822 +  $xY_2O_3$  в исследованном интервале давлений повышается.
- 6. Добавка  $Y_2O_3$  приводит к модификации структуры спеченного сплава 4822 и ухудшению уплотняемости при спекании, в связи с чем данную добавку необходимо вводить в количестве, не превышающем 1 об.%.
- 7. Кинетика спекания порошковых смесей сплава 4822, модифицированных  $Y_2O_3$ . Спекание при температуре 1470 °С в течение 120 мин позволяет получить компактные образцы с остаточной пористостью на уровне 2 %.
- 8. Гидридно-кальциевым методом получен порошок сплава на основе интерметаллида TiAl, имеющий следующий химический состав, ат. %: Ti—47Al—2Nb—2Cr. Согласно результатам РФА материал состоит из соединений TiAl (60 мас. %) и  $Ti_3Al$  (40 мас. %).
- 9. На модельном сплаве Ti—50Al определен оптимальный режим синтеза сплава Ti—47Al—2Nb—2Cr: температура восстановления не менее 1100 °С и избыток восстановителя ( $CaH_2$ ) не менее 15 мас. %.
- 10. Изучены физико-химические и технологические свойства гидридно-кальциевого порошка сплава Ti—47Al—2Nb—2Cr: насыпная плотность, плотность утряски, текучесть, прессуемость и уплотняемость. Показано, что он имеет хорошие показатели уплотняемости и прессуемости, позволяющие получать плотные компакты при последующих процессах консолидации порошка.
- 11. Прочностные свойства СЛП-материалов значительно превысили результаты порошковой металлургии, что объясняется особенностями микроструктуры материала: увеличение фазы-упрочнителя приводит к наноструктурированию материала за счет образования множества центров кристаллизации при высоких скоростях охлаждения.

**Спасибо за внимание**