

АНАЛИЗ И РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ¹

Аннотация.

Актуальность и цели. Технологии аддитивного построения металлических изделий с каждым годом увеличивают свое присутствие в области машиностроения. Крупные производственные фирмы, такие как DMG MORI, Matsuura Machinery и др., производящие обрабатывающие центры, разрабатывают и выводят на рынок новые установки аддитивного послойного выращивания металлических изделий. В данных установках одним из видов материала построения является металлический порошок. К нему предъявляются особые требования: сферичность частиц, отсутствие пор, хорошая текучесть и высокая насыпная плотность. В существующих методах получения порошков используется дорогостоящее оборудование и отсутствует возможность получения его в малых объемах. Это накладывает ограничения на развитие аддитивных технологий, так как согласно сложившейся концепции у потребителя должна иметься возможность быстро изготовить нужное ему изделие из требуемого материала. Все это говорит о необходимости разработки новых, простых и дешевых методов получения металлических порошков, предназначенных для аддитивного производства. Целью работы являлось определение возможности применения плазменно-электролитного процесса для получения металлических порошков, пригодных для аддитивного производства.

Материалы и методы. Исследования процесса образования металлических порошков в плазме газового разряда с жидким электродом проводились на экспериментальной установке, позволяющей регистрировать величину напряжения, силу тока, получать осциллограммы напряжения и тока. Морфология порошка изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 50. Дисперсионный состав определялся методом ситового отсева с набором сит от 10 до 300 мкм. Микротвердость измеряли с помощью прибора ПМТ-3М методом Виккерса.

Результаты. Получены опытные образцы металлического порошка стали марки 07X16H4Д4Б-Ш. Исследована морфология поверхности и геометрия, проанализирован химический состав металлического порошка и построена гистограмма его гранулометрического состава. Наибольшее количество частиц получается размером меньше 40 мкм. Определены режимы горения разряда, при которых протекает процесс формирования частиц порошка.

Выводы. Полученный порошок пригоден для использования в установках селективного лазерного сплавления. Однако необходимо провести дальнейшие исследования, связанные с увеличением производительности процесса путем увеличения площади анода и определения динамических характеристик порошка.

Ключевые слова: аддитивные технологии, селективное лазерное сплавление, газовый разряд в электролите, металлический порошок.

¹ Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-1861.2017.8 в рамках выполнения проектной части Государственного задания (11.1300.2017/4.6).

R. N. Kashapov, N. F. Kashapov, L. N. Kashapov

ANALYSIS AND DEVELOPMENT OF METAL POWDER PRODUCTION TECHNOLOGIES FOR SELECTIVE LASER FUSION

Abstract.

Background. Every year the technologies of additive construction of metal products increase their presence in the field of mechanical engineering. Large production companies, such as DMG MORI, Matsuura Machinery and others, which produce processing hubs (CNC machines), develop and introduce new metal additive manufacturing machines to the market. In these installations, one of the construction materials is metal powder. It has special requirements: particle sphericity, absence of pores, good fluidity and high bulk density. The existing methods for obtaining powders use expensive equipment. Besides they are incapable of producing in small volumes. This impedes the development of additive technologies, since according to the prevailing concept the consumer should be able to quickly produce a desired product from a required material. All this indicates the problem of the need to develop new, simple and cheap methods for obtaining metallic powders intended for additive production. The aim of the work is to determine the possibility of using the plasma electrolyte process to produce metal powders suitable for additive production.

Materials and methods. Investigations of the formation of metal powders in the gas discharge plasma with liquid electrodes were carried out in the experimental setup that allows recording voltage magnitude, current strength, and obtaining oscillograms of voltage and current. The morphology of the powder was studied using a scanning electron microscope Carl Zeiss EVO 50. The dispersion composition was determined by the method of screen sieving with a set of sieves from 10 to 300 μm . The microhardness was measured with a PMT-3M device, using the Vickers method.

Results. Experimental samples of the metal powder from steel 07X16H4Д4Б-III have been obtained. The surface morphology and geometry were studied, the chemical composition of the metal powder was analyzed, and a histogram of its particle size distribution was constructed. The size of the most particles obtained is less than 40 μm . The authors have determined the burning conditions of the discharge at which the powder particles are formed.

Conclusions. The resulting powder is suitable for application at selective laser melting plants. However, further research is needed to increase the productivity of the process by increasing the anode area and determining the dynamic characteristics of the powder.

Key words: additive technology, selective laser melting, gas discharge in the electrolyte, metal powder.

Введение

Аддитивные технологии, в частности метод селективного лазерного сплавления (СЛС) находят все большее применение в промышленности [1]. Это в первую очередь связано с появлением новых материалов для 3D-печати металлических и керамических изделий [2]. В установках селективного лазерного сплавления используются порошковые материалы, которые должны удовлетворять следующим требованиям: иметь определенный дисперсионный состав, частицы должны быть сферическими. На данный момент известно несколько технологий получения металлических порошков, используемых

при СЛС: газовая, водяная, плазменная с вращающимся электродом, плазменная в скрещенных потоках и ВЧ-разрядная атомизации. В первом случае распыление расплавленного металла происходит в сверхзвуковой струе инертного газа. Во втором случае распыление производится в струе жидкости. В третьем – между электродами зажигается дуговой разряд, при этом производится вращение вокруг своей оси расплавляемого электрода, что приводит к разбрызгиванию металла. В четвертом случае производится распыление металлического прутка в скрещенных плазменных потоках. В пятом случае предварительно измельченные частицы металла пропускаются через установку с высокочастотным индукционным или емкостным разрядом и в результате этого сферодизируются. Недостатком данных технологических производств являются: высокий разброс размеров частиц от 1 мкм до 200 мкм, что требует дополнительной очистки и разделения, трудность перехода установки на производство другого вида материала, высокая энергозатратность процесса, трудность контроля и извлечения частиц нанометрового диапазона, использование дорогостоящего оборудования. Концепция аддитивного производства предполагает индивидуальность геометрии изделия, а также возможность использования широкого спектра материалов [3]. Сейчас основными ограничителями являются недостатки производства порошков и трудность быстрого перехода от одного вида металла к другому. Таким образом, следующим этапом развития СЛС-процесса является создание технологий производства микро- и нанопорошков, лишенных вышеперечисленных недостатков. Одним из решений является использование газового разряда с жидкими электродами [4–6], данный метод прост и не требует дорогостоящего оборудования. Поэтому целью работы являлось путем сравнения плазменно-электролитного метода с существующими технологиями атомизации порошков определить возможность его применимости.

Основная часть

В связи с тем что порошки, применяемые в аддитивных технологиях, используются в условиях, отличных от стандартных технологий (порошковая металлургия, порошковое напыление), необходимо определить, какие их свойства являются наиболее важными и подобрать методы измерения данных параметров. Известны методы определения свойств порошков, применяемых в стандартных технологиях: определение насыпной плотности, текучести порошка по стандарту ASTM B213, измерение угла естественного скола. Интерес представляет работа [7], в которой описано устройство FT4 Powder Rheometer®(Freeman Technology), позволяющее определять более широкий класс динамических и объемных характеристик порошка. Авторы работы показали эффективность исследования свойств порошка методами «ячейки сдвига», измерение возможности прохождения вращающегося через поток порошка, измерение текучести порошка через шнековый питатель, аэрирование для создания равномерного распределения порошка, определение силы сцепления частиц порошка, измерение влияния скорости потока воздуха на движение порошка, определение плотности, сжимаемости, проницаемости и высвобождения воздуха. Также в работе делается важный вывод об ухудшении динамических свойств порошка после использования в машинах аддитивного производства. Таким образом, мониторинг свойств порошка является фактором получения изделия без внутренних дефектов.

Следует обратить внимание на работу [8], в которой проводится сравнительный анализ порошков 17-4РН, полученных методом газовой и водяной атомизации. Морфология частиц размером около 3 мкм схожа и имеет сферическую форму. Однако для порошка, полученного методом водяной атомизации, с увеличением размера частиц до порядка 20 мкм наблюдается нарушение сферичности частиц. Это, в свою очередь, не позволяет использовать его в технологиях лазерного сплавления. Поэтому основными методами производства порошка для СЛС и Laser Metal Deposition являются методы газовой атомизации, плазменной и электродуговой с вращающимся электродом. Данные методы позволяют контролировать размер получаемого порошка с сохранением его сферичности.

Интерес представляет возможность получения порошка в газовом разряде с жидкими электродами. Газовые разряды с жидкими электродами исследуются достаточно давно, с середины XIX в., и нашли широкое применение в практике: формирование микрорельефа поверхности, термообработка изделий, формирование функциональных покрытий, очистка поверхности металлов, стерилизация воды, получение наночастиц и т.д. Горение разряда может происходить как на металлическом аноде, так и катоде, при этом электрод может быть погружен в жидкость, а может и находиться над ней. Комбинация всех этих условий с вариацией формы тока и величины прикладываемого напряжения дает множество вариантов для поиска режимов получения порошков микронного размера. Нашей отправной точкой исследований была обзорная работа [9], в которой описаны основные методы получения наночастиц металлов и их оксидов. Исходя из этого набор возможных вариантов исследований сильно сократился, была оптимизирована экспериментальная установка.

На рис. 1 представлена функциональная схема экспериментальной установки, которая состоит из системы электрического питания 1, электролитической ванны 2, электродной системы 3, осциллографа 4, добавочного сопротивления 5, вольтметра 6, амперметра 7, термопары 8. С помощью электродной системы контролировалось расстояние между анодом и раствором электролита. С помощью осциллографа 4 контролировалась форма подаваемого напряжения и тока, с помощью вольтметра и амперметра измерялись напряжение и ток разряда. Система электрического питания состоит из высоковольтного источника постоянного тока для создания и поддержания горения электрического разряда с плавным регулированием выходного напряжения в диапазоне от 0–3 кВ и тока 0–10 А. Измерение напряжения и тока разряда осуществлялось с помощью двух цифровых универсальных измерительных устройств АРРА-305 и АРРА 109N, относительная погрешность измерения составляет 0,8 %.

Горение газового разряда происходит между металлическим анодом, изготовленным из стали марки 07Х16Н4Д4Б-Ш, и электролитическим катодом. Анод представляет собой металлический цилиндр диаметром 5 мм, расположенный над поверхностью электролита на высоте от 1 до 5 мм. В качестве электролитического катода использовались водные растворы NaCl и Na₂CO₃ с концентрацией от 0,1–1 % по массе.

При достижении определенных величин тока и напряжения наблюдается процесс разбрызгивания металлического анода, большая часть порошка

попадает в электролитический катод и кристаллизуется. Параллельно происходит процесс испарения жидкого электрода. Полученный порошок промывался деионизованной водой и высушивался в сушильном шкафу. Морфология порошка изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 50. Дисперсионный состав определялся методом ситового отсева с набором сит от 10 до 300 мкм. В среднем время отсева составляло 30 мин. Микротвердость измеряли с помощью прибора ПМТ-3М методом Виккерса. Порошок смешивался с цианокрилатом и спрессовывался в таблетки, которые затем шлифовались и полировались. Полученные микрошлифы исследовались при нагрузке 50 гс, времени выдержки 25 с и 5 отпечатках. Анализ химического состава определяли с помощью приставки сканирующего электронного микроскопа энергодисперсионного электроннозондового спектрометра Oxford Instruments Inca X-act.

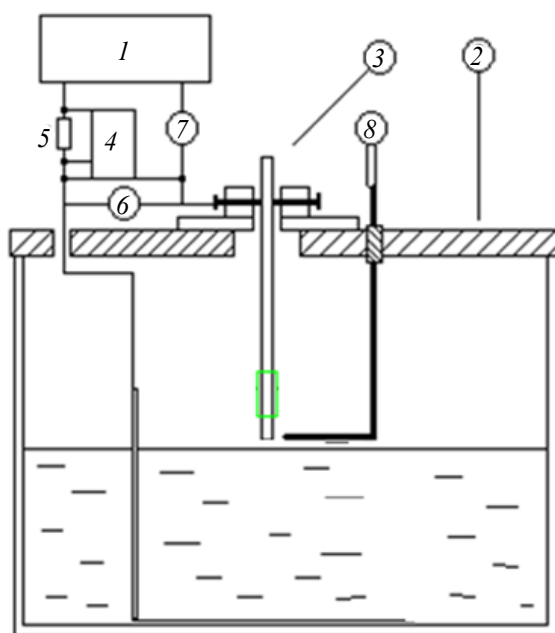


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Основными параметрами плазменно-электролитного получения стального порошка являются напряжение, ток, мощность разряда, затрачиваемая на выделение тепла, физические и химические свойства металлического анода. Мощность, вкладываемая в разряд, определяется вольт-амперной характеристикой, на основании которой можно оценить энергетический вклад.

На рис. 2 представлена вольт-амперная характеристика (ВАХ) плазменно-электролитного процесса для трех межэлектродных расстояний.

Существенное влияние на процесс горения разряда оказывает концентрация электролита, установлено, что напряженность электрического поля уменьшается с повышением концентрации. Поэтому для стабильности результатов использовались растворы с концентрацией меньше 1 %.

На рис. 3 представлена линейная зависимость изменения температуры анода с увеличением мощности разряда.

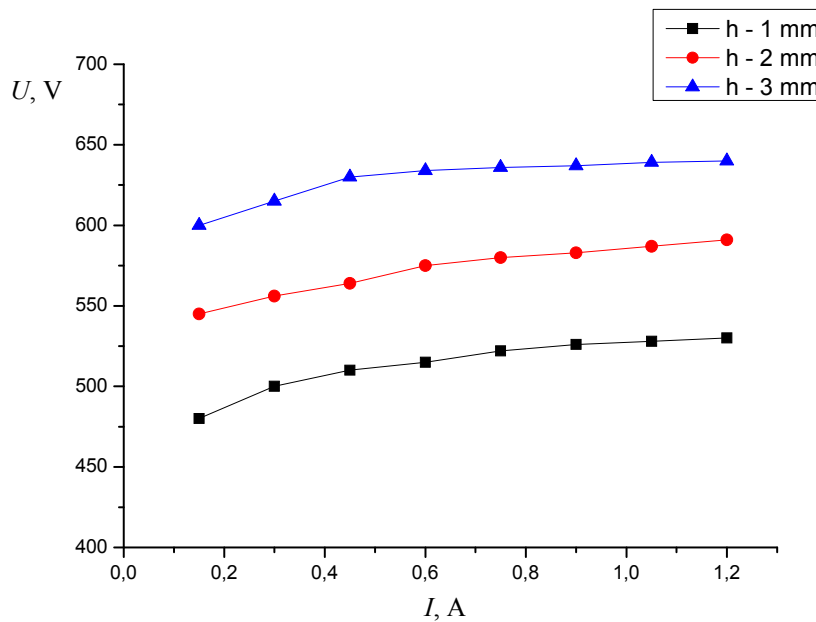


Рис. 2. ВAX плазменно-электролитного процесса

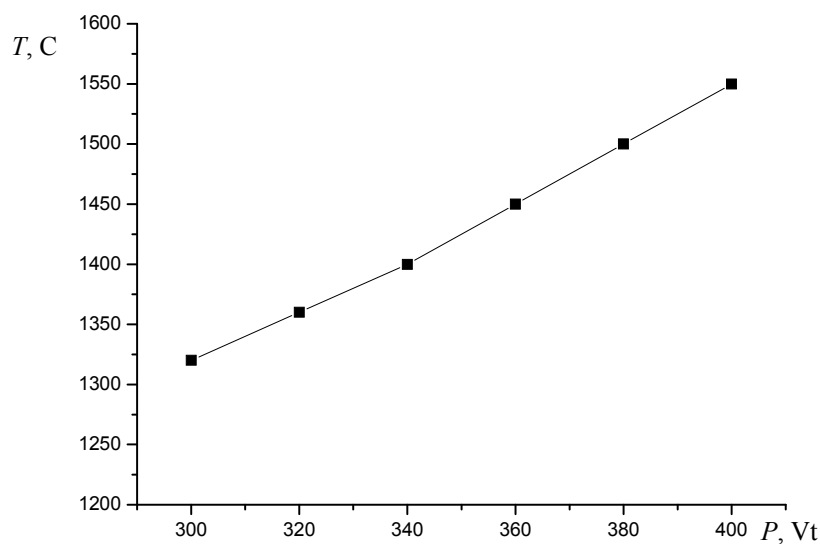


Рис. 3. Зависимость температуры анода от мощности

Образование порошка происходит при достижении температуры поверхности анода, соответствующей температуре солидус. При достижении температуры ликвидус происходит оплавление электрода и образование крупных капель металла. Исходя из этого получение порошка может происходить в диапазоне температур анода ликвидус и солидус. Увеличение температуры будет приводить к увеличению производительности порошка, но с увеличением размеров частиц порошка. На рис. 4 представлена зависимость производительности порошка от температуры анода. Она имеет нелинейную

зависимость и растет с увеличением температуры. Установлено линейное увеличение среднего размера частиц с увеличением температуры анода.

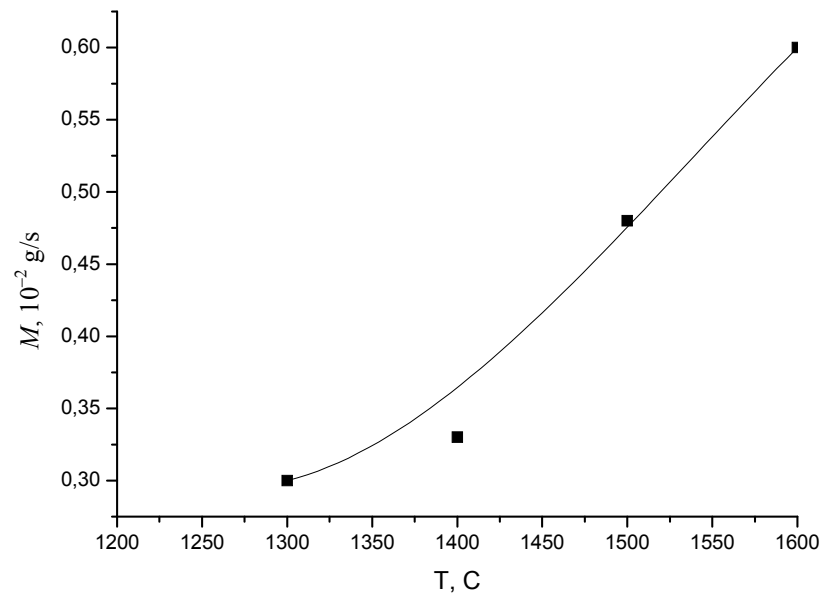


Рис. 4. Зависимости производительности порошка от температуры анода

На рис. 5 представлена гистограмма гранулометрического состава полученного порошка. Наибольшее количество порошка получается размером меньше 40 мкм.

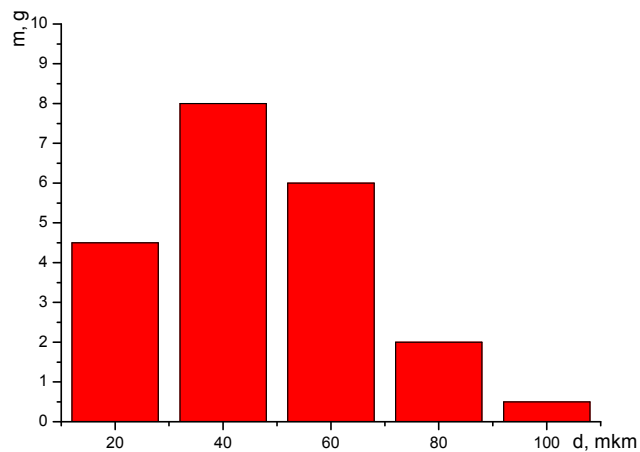


Рис. 5. Гистограмма распределения порошка

На рис. 6 представлены СЭМ-изображения полученных порошков. Порошок имеет сферическую форму, наименьший размер частиц составил 0,5 мкм. Полученный порошок пригоден для использования в установках селективного лазерного сплавления.

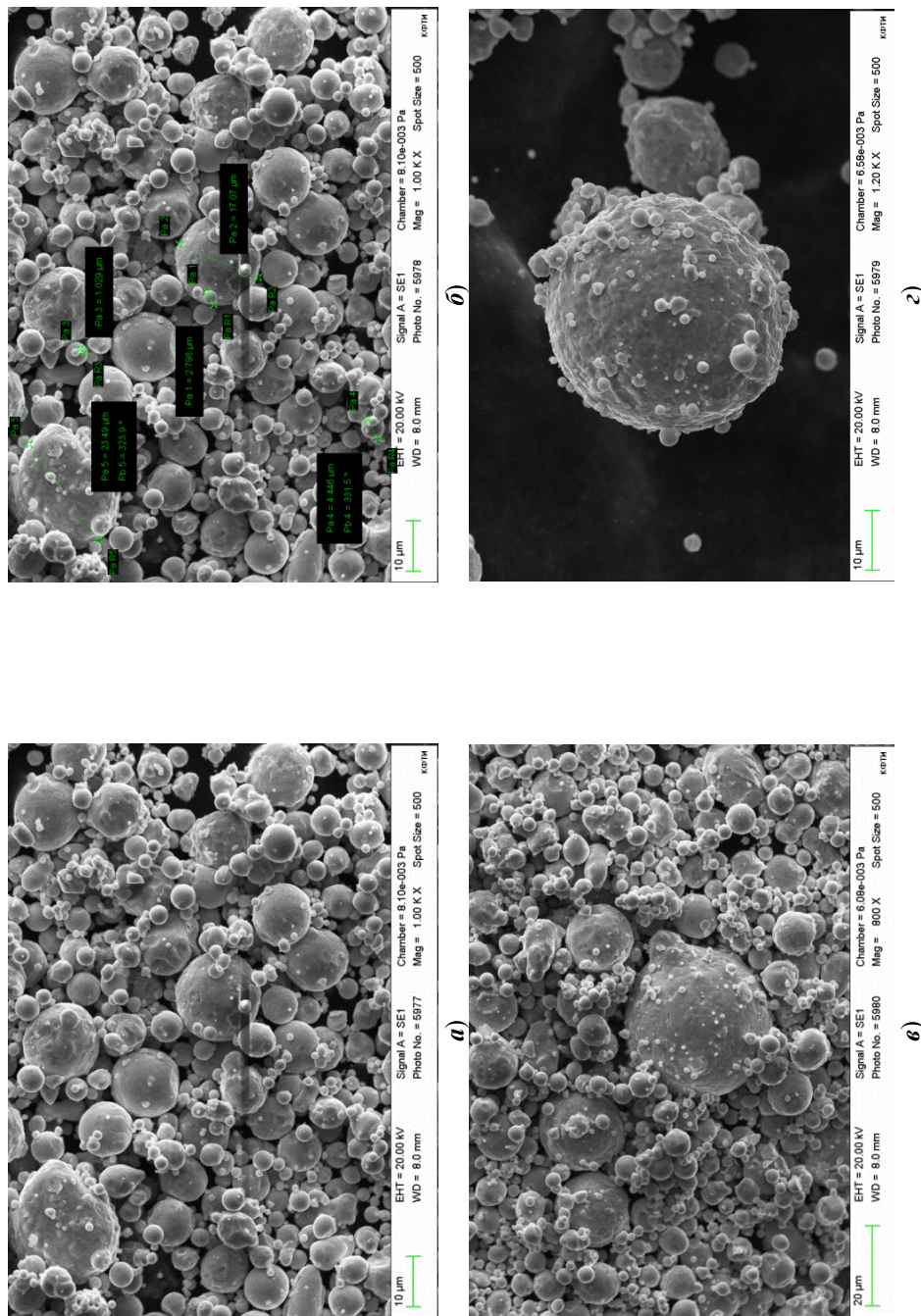


Рис. 6. СЭМ-изображения стального порошка, полученного в плазменно-электролитном процессе

Однако необходимо провести дальнейшие исследования, связанные с увеличением производительности процесса путем увеличения площади анода и определением динамических характеристик порошка.

Заключение

Экспериментальные исследования горения газового разряда между металлическим электродом марки 07Х16Н4Д4Б-Ш и жидким электродами показали возможность получения сферического порошка дисперсностью частиц от 0,5 до 40 мкм. Анализ полученных СЭМ-фотографий показывает схожесть с порошком, получаемым методом газовой атомизации. Определено влияние параметров газового разряда на производительность процесса и размер получаемых частиц. В диапазоне напряжений от 500 до 800 В происходит образование частиц размером менее 40 мкм с производительностью $1 \cdot 10^{-2}$ г/с. Выше данного диапазона происходит оплавление электрода, и процесс получения порошка прекращается. Расположение металлического электрода влияет на физико-химические процессы, протекающие в разряде, и механизм образования частиц.

Библиографический список

1. Microstructure and strength analysis of eutectic Al-Si alloy in-situ manufactured using selective laser melting from elemental powder mixture / Na Kang, Pierre Coddet, Lucas Dembinski, Hanlin Liao, Christian Coddet // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – № 691. – С. 316–322.
2. **Protasova, C. E.** Selective laser melting of fused silica: Interdependent heat transfer and powder consolidation / C. E. Protasova, R. S. Khmyrova, S. N. Grigorieva, A. V. Gusarov // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2017. – № 104. – С. 665–674.
3. Microstructure, mechanical behavior, and wear properties of FeCrMoVC steel prepared by selective laser melting and casting / J. Sandera, J. Hufenbach, L. Giebelera, M. Bleckmann, J. Eckert, U. Kühn // *Scripta Materialia*. – 2017. – № 126. – С. 41–44.
4. **Kashapov, L.** Research of the impact acidity of electrolytic cathode on the course of the plasma-electrolytic process / L. Kashapov, N. Kashapov, R. Kashapov // *Journal of Physics : Conference Series*. – 2013. – Vol. 479, iss. 1. – P. 012011.
5. **Denisov, D.** The appearance of shock waves in the plasma electrolytic processing / D. Denisov, N. Kashapov, R. Kashapov // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2015. – № 86, iss. 1. – P. 012005.
6. **Kashapov, L.** Plasma electrolytic treatment of products after selective laser melting / L. Kashapov, N. Kashapov, R. Kashapov, D. Denisov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2016. – Vol. 669, iss. 1. – P. 012029.
7. **Clayton, J.** Optimising metal powders for additive manufacturing / J. Clayton // *Metal Powder Report*. – 2014. – Vol. 69, iss. 5. – С. 14–17.
8. **Hausnerova, B.** Rheological properties of gas and water atomized 17-4PH stainless steel MIM feedstocks: Effect of powder shape and size / B. Hausnerova, B. Mukund, D. Sanetrik // *Powder Technology*. – 2017. – Vol. 312. – С. 152–158.
9. **Kareem, T.** Abdul, Kaliyami A. Anu Glow discharge plasma electrolysis for nanoparticles synthesis / T. Kareem // *Ionics*. – 2012. – Vol. 18. – С. 315–327.

References

1. Kang Na, Coddet Pierre, Dembinski Lucas, Liao Hanlin, Coddet Christian *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, no. 691, pp. 316–322.

2. Protasova C. E., Khmyrova R. S., Grigorieva S. N., Gusarov A. V. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2017, no. 104, pp. 665–674.
3. Sandera J., Hufenbach J., Giebelera L., Bleckmann M., Eckert J., Kühn U. *Scripta Materialia*. 2017, no. 126, pp. 41–44.
4. Kashapov L., Kashapov N., Kashapov R. *Journal of Physics: Conference Series*. 2013, vol. 479, iss. 1, p. 012011.
5. Denisov D., Kashapov N., Kashapov R. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2015, no. 86, iss. 1, p. 012005.
6. Kashapov L., Kashapov N., Kashapov R., Denisov D. *Journal of Physics: Conference Series*. 2016, vol. 669, iss. 1, p. 012029.
7. Clayton J. *Metal Powder Report*. 2014, vol. 69, iss. 5, pp. 14–17.
8. Hausnerova B., Mukund B., Sanetnik D. *Powder Technology*. 2017, vol. 312, pp. 152–158.
9. Kareem T. *Ionics*. 2012, vol. 18, pp. 315–327.

Кашапов Рамиль Наилевич

кандидат технических наук, доцент,
кафедра биомедицинской инженерии
и управления инновациями, Инженерный
институт, Казанский (Приволжский)
федеральный университет (Россия,
г. Казань, ул. Кремлевская, 18)

E-mail: kashramil.88@mail.ru

Kashapov Ramil' Nailevich

Candidate of engineering sciences, associate
professor, sub-department of biomedical
engineering and innovation management,
Engineering Institute, Kazan (Volga region)
Federal University (18 Kremlyovskaya
street, Kazan, Russia)

Кашапов Наиль Фаикович

доктор технических наук, профессор,
директор Инженерного института,
Казанский (Приволжский) федеральный
университет (Россия, г. Казань,
ул. Кремлевская, 18)

E-mail: kashnail@gmail.com

Kashapov Nail' Faikovich

Doctor of engineering sciences, professor,
director of the Engineering Institute,
Kazan (Volga region) Federal University
(18 Kremlyovskaya street, Kazan, Russia)

Кашапов Ленар Наилевич

техник-проектировщик, кафедра
технической физики и энергетики,
Инженерный институт, Казанский
(Приволжский) федеральный
университет (Россия, г. Казань,
ул. Кремлевская, 18)

E-mail: kashlenar@mail.ru

Kashapov Lenar Nailevich

Design engineer, sub-department
of engineering physics and power
engineering, Engineering Institute,
Kazan (Volga region) Federal University
(18 Kremlyovskaya street, Kazan, Russia)

УДК 669-1

Кашапов, Р. Н.

Анализ и разработка методов получения металлических порошков для селективного лазерного сплавления / Р. Н. Кашапов, Н. Ф. Кашапов, Л. Н. Кашапов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. – 2017. – № 4 (44). – С. 102–111. DOI 10.21685/2072-3059-2017-4-10