УДК 621.373.826

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ИНИЦИИРОВАНИЯ И ПРОТЕКАНИЯ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ, СТРОГО КОНТРОЛИРУЕМОЕ В ПЯТНЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2006 В.И. Щербаков¹, Ю.Г. Морозов², И.В. Шишковский¹

¹Самарский филиал Физического института им. П. Н. Лебедева РАН ²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, г. Черноголовка

В работе содержатся данные по измерениям температур, возникающих на фронте волны горения при совмещении процессов СЛС и СВС, с обработкой пространственно-временных данных через АЦП на компьютере при помощи разработанного нами ранее программно-аппаратного комплекса.

Сокращения: СЛС – селективное лазерное спекание, СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез, АЦП – аналого-цифровой преобразователь, ЛИ – лазерное излучение, ЛВ – лазерное воздействие, ЛО – лазерная обработка

Введение

Одним из перспективных направлений по созданию функционально-градиентных материалов и изделий на их основе методом послойного СЛС признается идея совмещения данного метода с процессом СВС [1]. Заметим, что в принципе совмещение процессов СВС и СЛС является трудно реализуемым и управляемым. Начало реакции СВС может "опередить" или "отстать" от собственно процесса спекания и произойдет сгорание (недогорание) исходных компонентов. Поэтому главной задачей лазерного синтеза является прецизионный подбор режимов ЛВ, при которых оба процесса – СВС и СЛС – находились бы в динамическом равновесии.

К настоящему времени [2-7] имеются следующие примеры успешного совмещения технологических процессов СВС и СЛС для смеси:

• металлов для синтеза интерметаллидных фаз: Ni + Ti, Ni + Al, Ti + Al;

• оксидов для синтеза керамики: $TiO_2 + ZrO_2 + PbO$, $Al(Al_2O_3) + Zr(ZrO_2)$;

 \bullet оксидов для синтеза ферритов: BaO₂ + Fe₂O₃ + Cr₂O₃ + Fe, Li₂CO₃ + Fe₂O₃ + Cr₂O₃ + Fe.

Очевидно, что определение оптимальных режимов ЛВ (мощность, скорость сканирования, диаметр пятна ЛИ и т.д.), позволяющих реализовать реакцию горения (синтеза соответствующих соединений) диффузионного типа (то есть контролируемых образом точно в пятне лазерного источника) является актуальной задачей данного направления.

Одним из подходов по экспериментальному исследованию условий реализации процесса инициирования и протекания экзотермической реакции горения порошковых сред при строгом контроле хода самой реакции за счет дозирования лазерной энергии точно в пятне обработки является измерение температурных полей в процессе самого синтеза. Это позволяет получить формальное описание того, что происходит во фронте реакции безальтернативно четче и подробнее, причем не усложняя, а иногда и упрощая последующую математическую обработку результатов с помощью численного моделирования [8].

Ранее нами была разработана и апробирована схема для исследования электротермических явлений, возникающей на фронте волны горения, с обработкой пространственно-временных данных через АЦП на компьютере [10]. В настоящей работе содержатся данные по измерениям температур, возникающих при СЛС как инертных, так и реакционно-способных порошковых композиций.

Схема эксперимента и методика измерения

Технологический стенд для СЛС порошковых композиций состоял из лазера на YAG:Nd⁺³ (Квант-60, длина волны излучения l = 1,064 мкм), работавшего в непрерывном режиме; дефлекторов для сканирования ЛИ по поверхности; управляющего процессом персонального компьютера; сменных фокусирующих линз f = 149 и 336 мм (диаметр лазерного пучка в фокусе $d_n = 50$ и 100 мкм, соответственно); механизма для нанесения и разравнивания порошковой смеси; цилиндрической платформы, перемещающейся в вертикальном направлении. Сам процесс СЛС и схема стенда были подробно описаны ранее в работе [9]. Скорость сканирования ЛИ по поверхности V могла изменяться аппаратно в широких пределах, а мощность ЛВ Р от 1 до 27 Вт и контролировалось прибором ТИ-3.

Схема установки для изучения электрических и термических явлений в контролируемых лазером СВС-процессах представлена на рис. 1. Свободно насыпанная порошковая композиция размещается на металлической платформе-кювете 7. Объем кюветы ~ 12 см³. При заданных размерах зоны ЛВ, напри-



Рис.1. Схема установки для изучения электротермических явлений в СВС - процессах: 1 – исследуемая шихта, 2 – вводы для измерительных устройств, 3 – опорный зонд, 4 – регистрирующий зонд, 5 – термопары, 6 – изоляторы

мер, ~ 10х30 мм и толщине спекаемых монослоев ~ 0,5-3 мм на расстоянии ~ 5 мм от края зоны спекания и на глубину ~ 3-5 мм вводились пассивные электрические зонды (или термопары – в случае измерения температур) опорный и регистрирующий, скомбинированные в единую измерительную ячейку. В целом электроды располагаются как можно ближе к зоне спекания, но гораздо дальше, чем до краев платформы 7, куда насыпается порошковая смесь. Этим обеспечивается исключение влияния краев (стенки) платформы на фронт реакции горения. Для одновременного определения термических и кинетических характеристик исследуемого процесса, вблизи каждого из зондов были размещены также спаи подходящих термопар. При синтезе интерметаллидов нами использовались хромель-капелевые термопары (диапазон температур 200-1100 °С, до 66 mВ), а в области более высоких температур – W+Re(5%)-W+Re(20%) (диапазон 400-2800 °С, до 32 mB). Сверху на платформу осуществлялось воздействие ЛИ. Сканированием лазерного пучка по поверхности платформы можно реализовать любой контур обхода (меандр, растр). Через редуктор газового баллона при необходимости в зону обработки осуществ-



Рис. 2. Вид панели виртуального стенда

лялась подача инертного или реагирующего газа. Погрешность измерения (град): хромель-капель $\pm 3-5$; вольфрам-рений $\pm 0,1-4$.

Для оцифровки экспериментальных данных по схеме рис. 1 использовался 16 канальный внешний модуль АЦП/ЦАП Е-440, соединенный с персональным компьютером через порт USB. Технические характеристики модуля представлены, например, в Интернете на сервере ЗАО "Л-Кард" по адресу http:/ /www.lcard.ru/e-440.php3.

На рис. 2 представлено окно интерфейсной программы (панель виртуального стенда), созданной и отлаженной нами ранее [10]. Видно расположение на стенде органов управления процессом измерения ЭДС горения и температуры в различных точках порошковой композиции по мере продвижения фронта горения (лазерного пучка) по поверхности порошка (платформы). Температура измеряется относительно комнатной (холодный спай). В центре на графике выводится результат измерения температуры. Номера термопар (электрических зондов) на виртуальном экране выделены цветом. Цифровые и графические табло помогают интерактивно отслеживать процесс измерения. Они непосредственно связаны через Е-440 с термопарами и электрическими зондами. Оформленный в виде оболочки интерфейс обеспечивает дистанционное управление между измерительными зондами, АЦП и виртуальным пунктом управления, осуществляет сбор и статистическую обработку данных для последующего вывода в виде графиков.

Измерения распределения температур вблизи зоны лазерного спекания (один монослой в объеме порошковой смеси) в зависимости от режимов ЛВ (мощность, скорость сканирования, диаметр пятна) проводились как для реакционно способных (системы типа Ni-Ti, Ni-Al, Ti-Al, горение титана на воздухе), так и для инертных (порошок железа – ПЖ РНЛ-А, металл-полимерная порошковая композиция типа никелевый порошок (марка ПГСР4) + полиамид (марка П12) в пропорции 4:1) порошковых композиций. Дисперсность всех порошков была $< 63 \, \mu \kappa$, кроме порошка железа ~ 100-200 µк. Порошки предварительно просушивались. Спекание нтерметаллидных систем и порошка железа осуществляли в аргоне.

На рис. За, б показано, как размещались термопары перед ЛО в кювете – платформе с порошком и как фиксировалось их место положение.

Данные по геометрическому месту расположения термопар относительно спекаемого монослоя (a_i, b_i), варьируемые условиях ЛВ и наименования порошковых композициях занесены в табл. В последних трех графах табл. представлены размеры зоны спекания и ее толщина для тех режимов, когда спекание было успешным.



Расположение термопар относительно спеченного слоя

Рис. 3а. Схема расположения шести термопар (i = 1..6, a_i, b_i – расстояния), относительно зоны (обозначена штриховкой) спекания



Рис. 36. Внешний вид (сверху) кюветы для спекания с порошковой композицией, стрелками обозначены места расположения термопар

Наим	Время	Скор	P, W	№ образна /	Nº1		N <u>⁰</u> 2		N <u>o</u> 3		N≌4		N≌5		N≌6		Длина,	Ширина,	Толщина,
енова ние	спекан ия слоя (sinter), с	ость v, см/с		Конец обработки (LCard), с	a1	b1	a2	b2	a3	b3	a4	b4	a5	b5	a5	b6	MM	ММ	ММ
Fe (149)	165,27	5,7	23,5	1, 2, 3- 149/146,5/136	2,4	2,4	0,8	1,9	13,9	2	12,8	2,4	2,6	1,6	2,1	3	27,5	8,6	1,2
			29,9	1, 2, 3- 147,5/147,5/148, 5	2,5	2,3	0,9	1,8	14	1,9	12,9	2,3	2,6	1,5	2,1	2,9	27,6	8,8	1,4
Fe	54,07	5,7	23,9	1-46	2	1,3	0,8	3,3	13,2	1	12,8	3,6	5,3	0,6	4,8	4,6	30,2	8,5	1,2
(330)				2, 3 - 45/44,5	2	1	1,1	3,6	13,2	1	13,1	3,6	5,3	0,9	4,5	4,3			
			30,3	1, 2, 3- 45/43,5/41,5	2,1	1,1	1,1	3,4	13,3	1	13,1	3,5	5,3	0,8	4,6	4,2	30,3	8,6	1,3
NiTi (336)	29,95	11.4	23,9	1, 2, 3- 29/25,5/29	2,2	1,9	1,1	2,7	13,4	1,3	12,8	2,4	3,4	1,1	3	3,6	28,8	8,8	1,6
		11,4	30,3	1, 2, 3- 29/26/25,5	2,3	1,8	1,2	2,6	13,5	1,2	12,9	2,3	3,5	1	3,1	3,5	29	9	1,7
ПH+ ПА	34,24	15,6	6,6	1, 2- 30/31,5	2,5	1,5	2,8	2,1	15,2	0,5	13,8	1,5	0,6	0,4	0,8	2,5	26,3	10,1	1,2
(149+				3- 31,5	1,5	2,5	1,8	1,1	14,2	1,5	12,8	0,5	0,4	1,4	1,8	1,5			
20 mm)			10,7	1-29	1,3	2,3	1,6	0,8	14	1,3	12,6	0,2	1,3	1,2	2,7	1,2	27	10,6	1,6
				2-29,5	1,9	2,5	2,2	0,6	14,6	1,5	13,2	0	0,7	1,4	2,1	1			
				3-29	0,9	2,2	1,2	0,9	13,6	1,2	12,2	0,3	1,7	1,1	3,1	1,3			
Ni3Al (336)	29,95	11,4	23,9	1, 2, 3- 28,5/28/26	2,6	1,9	1,6	1,6	13,8	1,7	13,6	1,4	4,2	1,4	3,9	2,4	29,8	9,5	1,8
			30,3	1, 2, 3- 25,5/29/26	2,7	1,9	1,7	1,6	13,9	1,6	13,7	1,4	4,3	1,3	4	2,4	30	9,6	2
NiAl (336)	21,98	2,9	30,2	1-	2,5	0,5	2,7	2					6	0,6	5,8	4,4	33	7,7	

Таблица. Экспериментальные данные

Также в табл. представлены соответствующие режимы ЛВ, при которых осуществлялось спекание и время, затраченное на этот процесс, измеренное программою управления движением лазерного луча (SINTER). В реальности процесс оцифровки проходил гораздо дольше (графа 5 табл.) времени самого спекания, для того чтобы изучить характер остывания порошковой среды. Однако, при сопоставлении показаний по программе управления лазерным лучом – SINTER (графа 2) и программы оцифровки L-Card (графа

5) видно, времена отсчета процесса существенно разнятся. Это обусловлено различием тактовых частот персонального компьютера (данные которого использует SINTER для определения времени ЛВ) и сигнального процессора АЦП-ЦАП. Поэтому от экспериментатора требуется подобрать корректирующий множитель, согласующие эти показатели (в нашим случае он был ~ 1,14). Вид сверху после ЛО представлен на рис. 18–20.

Результаты измерений



На рис. 4 – 9а представлены результаты

Рис. 4. Лазерное спекание монослоя метал-полимерной композиции ПГСР4 + полиамид в пропорции 4:1, скорость сканирования ЛИ V = 15,6 см/с, диаметр пятна d = 50 мкм: а – мощность ЛИ P = 6,6 Вт; б – мощность ЛИ P = 10,7 Вт







Рис. 6. Лазерное спекание порошка железа марки ПЖ РНЛ-А, скорость сканирования Ли V = 5,7 см/с, диаметр пятна d = 100 мкм: а – мощность ЛИ P = 23,9 Вт; б – мощность ЛИ P = 30,3 Вт



Рис. 7. Лазерное спекание порошковой композиции Ni(ПГСР4) + Al (АСД4) = 3:1, скорость сканирования ЛИ V = 11,4 см/с, диаметр пятна d = 100 мкм: а – мощность ЛИ P = 23,9 Вт; б – мощность ЛИ P = 30,3 Вт







Рис. 9. Лазерное спекание порошковой композиции Ni+ Al (АСД4) = 1:1, диаметр пятна d = 100 мкм: а – мощность ЛИ P = 8 Bt, V = 11,4 см/с - чистый никель (ПНК); б – мощность ЛИ V = 2,9см/с, P = 30,2 Bt – никелевый порошок ПГСР4



Рис. 10. Мощность ЛИ Р= 30,3 Вт; хромель-копелевые термопары; лазерное спекание порошка титана на воздухе; скорость сканирования ЛИ V = 5,7 см/с, диаметр пятна d = 100 мкм.



Рис. 11. Спекание титана на воздухе; лазерный луч расфокусирован (d_п ~ 5мм) неподвижен, расположен в центре, мощность ЛИ Р= 5,8 Вт



Рис. 12. Результат лазерного спекания МПК (монослой в объеме порошковой композиции). Вид сверху, ЛИ просканирован по меандру параллелепипед, видны места входа и выхода ЛИ. Условия ЛО см. рис. 5



Рис. 14. Внешний вид СЛС при отсутствии контроля. В центре отчетливо виден квадрат, который предназначался к обработке. Условия ЛО см. рис. 10

оцифровки распределения температур по термопарам в процессе ЛО для различных порошковых композиций. Цвета кривых соответствуют номерам термопар.

В действительности диаметр пятна ЛИ при СЛС метал-полимерной композиции был несколько больше, что связано с уходом из фокуса при ЛО на расстояние ~ 20 мм. Этот режим СЛС является наиболее оптимальным для синтеза объемных изделий из таких порошковых композиций и был определен нами ранее [9].

Рис. 4-6 описывают пространственно - временное распределение температур в инертных порошковых композициях. Рис.7-11 описывают характер распределения температур в реакционно способных порошковых композициях.



Рис. 13. Внешний вид спеченного монослоя порошковой композиции Ni-Ti = 1:1. Условия обработки соответствуют рис. 86.

При этом режимы ЛО на рис. 7-8, 96 соответствуют экспериментально определенным условиям контролируемого совмещения процессов СЛС и СВС, а рис. 9а, 10, 11 – развитию СВС взрывного типа.

В тех случаях, когда спекание было успешным (режимы на рис. 4-8, 9б) в табл. (последняя графа) приведены значения соответствующих толщин спеченных слоев.

В случае СВС взрывного типа весь порошковый объем (~ 12 см³) прогорал полностью, однако контакты в точке спая термопар ни в одном из экспериментов не нарушался, по видимому за счет скоростного компактирования порошковой смеси при СВС. Это позволило прописать временную зависимость температур полностью.

Характер поведения температурных профилей при всех режимах измерений (рис. 4-11) в целом имел понятную последовательность. Сначала отклик дает первая термопара (красный цвет), которая находится в начальной точке спекаемого монослоя. Вторая (противоположная) термопара обычно за фронтом реакции (сканирующим ЛИ) не успевает отреагировать. Зато показания на 3-ей и 4-й термопарах сопоставимы с первой и даже их превышают. Это связано с тем, что когда фронт реакции достигает середины спеченного монослоя (рис. 3), порошковый объем уже достаточно прогрет. Если к том же контроль над СВС реакцией потерян, температурный всплеск на 3-ей и 4-й термопарами – максимален. Наконец, температуры на 5-й и 6-й термопарах обычно меньше 3-й и 4-й но достаточно высоки. Также интересно отметить, что температура на нечетных термопарах всегда больше, чем на парных им четных.

На рис. 12-14 приведены результаты спекания монослоев, когда и были измерены температурные поля. Рис. 12 соотвествует спеканию полностью инертной МПК. Из рис. 13 видно, что в область сканирования, подвергнутая ЛВ в начале (верхний крайний угол) прогревалась максимально возможное время, поэтому там появились условия для частичного развития (прогорания) в смеси СВС неконтролируемого типа, но в целом совмещение СЛС иСВС было достигнуто. Наконец, рис. 14 представляет спек, полученный в реакции СВС неконтролируемого, взрывного типа.

В работе [8] нами была разработана и численно реализована двумерная нестационарная теоретическая модель лазерного спекания реакционно-способных порошковых композиций с учетом кинетики химической реакции. Полученные выше экспериментальные данные являются хорошей основой для сопоставления теории и эксперимента.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе представлены экспериментальные результаты прямых измерений температур в пространстве и времени при лазерном спекании порошковых композиций, в том числе склонных к CBC.

Теоретическое обобщение полученных нами ранее и в ходе выполнения этих работ экспериментальных результатов по синтезу новых материалов позволяет выработать представления по целенаправленному формированию градиента физических свойств (например, плотности, проницаемости и т.д.) в процессе послойного управляемого синтеза (создания) трехмерных изделий любой наперед заданной формы.

На основании этого можно сделать выводы о характере и механизмах протекания процесса синтеза, с целью использования данных закономерностей для послойного создания функционально- градиентных материалов (объемных изделий) методом СЛС.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 04-03-96500-р2004 Поволжье_а, 04-03-97204-р2004 Наукоград_а и 06-08-00102 Инж а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

- 1. 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.
- 2. Шишковский И.В., Панин А.С., Петров А.Л., Камашев А.В. Использование лазерного источника для синтеза интерметаллидов в системе Ni-Al // Письма в Журнал технической физики. 2001. Т. 27. В. 12.
- 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 AH. Серия физическая. 2002. Т.66. № 8.
- Гуреев Д. М., Петров А. Л., Шишковский И.В. Формирование биосовместимых интерметаллидных фаз при лазерном спекании порошковых СВС композиций // Известия РАН. Серия физическая. 1999. № 10.
- 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. В. 6.
- 6. 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.
- 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.
- 8. *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.

 Программно-аппаратный комплекс по селективному лазерному спеканию/ Багров В.В., Климов Н.А., Нефедов С.В., Петров А.Л., В. И. Щербаков, Шишковский И.В. // Известия Самарского научного центра РАН. 2003. Т 5. № 1 (9).

 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.

TEMPERATURE STUDY OF CONDITIONS OF INITIATION AND FLOW OF EXOTHERMAL REACTION OF COMBUSTION IN POWDER COMPOSITIONS, EXACTLY IN THE LASER SPOT

© 2006 V.I. Scherbakov¹, U.G. Morozov², I.V. Shishkovski¹

 ¹ Samara Branch of Physics Institute named for P.N. Lebedev of Russian Academy of Sciences
² Institute of Structural Macrokinetics and Material Problems of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka

Experimental temperature measurements, appearing on the front of the combustion wave under combining the Selective Laser Sintering and Self-Propagated High Temperature Synthesis processes are presented at this paper. The space - temporary processing of temperature distribution was realized via AD/AC on the computer, by means of the software complex, developed us earlier.