

ОСОБЕННОСТИ УПАКОВОК ЧАСТИЦ В ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМАХ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ

© 2006 И.С. Кузнецов, Е.Ю. Тарасова, С.И. Кузнецов, А.С. Панин, А.Л. Петров

Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

Рассмотрены особенности упаковок частиц в порошковых системах и их влияние на процесс лазерного спекания. Проведено компьютерное моделирование упаковок металлических порошковых сред. Проведено сравнение результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными. Выявлена специфика использования компьютерных моделей при исследовании упаковок частиц в реальных порошковых средах.

Введение

Металлические и неметаллические порошковые композиции широко применяются в технологиях нанесения покрытий с высокими эксплуатационными свойствами, при создании новых материалов и изделий из них. Для некоторых технологических процессов и даже отраслей промышленности порошковые системы являются основным исходным материалом: порошковая металлургия, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, производство катализаторов [1,2]. В последние годы развивается новое направление обработки порошковых материалов, позволяющее создавать с помощью лазерного излучения изделия заданной формы, осуществлять контролируемый лазерный синтез химических соединений [3,4].

Одной из основных задач изучения и практического использования порошковых систем является прогнозирование хода реакционных процессов в указанных композициях и получение изделий с наперед заданными свойствами. Из общих соображений ясно, что на процессы спекания, сплавления порошковых материалов и синтеза образующихся соединений, кроме химического состава и соотношения компонентов оказывают влияние гранулометрический состав порошков, форма частиц и плотность их упаковки.

От плотности упаковки и количества контактов частиц между собой должны зависеть прочность и пористость конечного материала, полнота реакции между компонентами смеси. Гранулометрический состав и плот-

ность упаковки частиц должны влиять и на теплофизические характеристики порошковой смеси – теплопроводность, теплоёмкость, и температуропроводность. От плотности упаковки частиц может зависеть даже отражательная способность порошка и глубина проникновения излучения, что имеет существенное значение при лазерной обработке.

К сожалению, аналитическими методами рассчитать упаковку частиц невозможно [5]. Сократить затраты на проведение реальных экспериментов и выяснить многие закономерности уже на начальной стадии позволяет компьютерное моделирование. К настоящему времени предложено несколько моделей для компьютерного расчёта упаковок частиц различной формы [6-8]. Однако в научной литературе практически отсутствует сравнительный анализ результатов моделирования с упаковкой реальных порошковых систем.

Цель настоящей работы – экспериментальное изучение упаковок реальных порошков Ti и Al; изучение особенностей упаковок сферических частиц в порошковых системах методом компьютерного моделирования, сравнение результатов моделирования с упаковками реальных порошковых сред и объяснение некоторых особенностей процесса лазерного спекания.

Физический объект моделирования

Выбор порошков Ti и Al как физических объектов моделирования обусловлен их применением в процессах синтеза интерметаллидов, в том числе лазерного, и наличием

определённого экспериментального материала о влиянии гранулометрического состава на процессы синтеза [4]. В экспериментах использовались порошки Ti с размерами частиц 20-30 мкм, 35-40 мкм в максимуме распределения и порошок Al с размерами частиц 35-40 мкм. Измерения с помощью оптического микроскопа показали, что форма частиц Ti близка к сферической. Частицы Al представляют собой почти идеальные шары.

Измерения показали, что относительная плотность порошковой среды ($\rho_{отн}$), равная отношению плотности порошка к плотности сплошного материала, зависит от режима насыпания и может изменяться в широких пределах. Так, относительная плотность свободно насыпанного порошка Ti, в зависимости от размеров частиц составляет 0,25-0,32, тогда как относительная плотность порошка Al значительно выше (0,47). При компактировании встряхиванием происходит уплотнение порошкового материала до 0,35-0,42 плотности сплошного материала для Ti и 0,67 для Al. Дальнейшее уплотнение порошковой системы давлением без деформации частиц не приводит к увеличению плотности упаковки (табл. 1).

Моделирование порошковых сред

С учётом результатов измерений была разработана компьютерная модель, позволяющая рассчитать плотности (пористости) упаковки гомогенных и гетерогенных порошковых композиций. При разработке модели ставились следующие цели:

- объяснение низкой плотности реальных порошковых сред;
- определение зависимости плотности порошковой среды от размеров частиц и их количественного соотношения в смеси;
- расчёт количества контактов между частицами в порошковых системах в зависимости от их размеров и количественного соотношения.

При запуске модели имитируется процесс поочерёдного падения частиц в заданный параллелепипед высотой H с квадратным основанием (размер стороны основания L). Величины H и L могут варьироваться. Кроме размера параллелепипеда в качестве исходных параметров задаются радиусы частиц и режим поведения частиц при контактах между собой.

Процесс моделирования состоит из нескольких фаз. На начальном этапе с использованием метода Монте-Карло случайным образом разыгрывается положение частицы в координатной плоскости (x,y), ее радиус и принадлежность к одному из типов порошков (если рассматривается многокомпонентная порошковая среда), задаются дополнительные параметры. Следующим шагом имитируется падение частицы в ёмкость выбранного размера. В зависимости от режима работы модели частица взаимодействует тем или иным образом с уже находящимися в ёмкости частицами и, в конечном итоге, фиксируется в пространстве, прекращая движение. После чего генерируется следующая частица.

Для расчёта положения частицы во всех режимах работы модели используется геометрический подход. Частицы порошка считаются сферическими, а столкновения между ними в процессе упаковки абсолютно неупругими. Модель может работать в двух основных режимах. Режимы работы модели отличаются поведением падающей частицы при соприкосновении с частицами, уже находящимися в ёмкости. В первом случае (режим прилипания) упавшая частица “прилипает” к частице, на которую падает, во втором (режим скатывания) частицы могут свободно скатываться таким образом, что их центры занимают положение, соответствующее локальному минимуму потенциальной энергии. Для фиксации положения частицы в этом случае необходимы три точки опоры.

Таблица 1. Экспериментальные и расчётные характеристики упаковки порошковых систем

Порошок	d, мкм	$\rho_{э1}$	$\rho_{р1}$	$\Pi_{р1}, \%$	$\rho_{э2}$	$\rho_{р2}$	$\Pi_{р2}, \%$
Ti	20-30	0,25	0,27	73	0,36	0,41	59
Ti	35-40	0,31	0,32	68	0,42	0,41	59
Al	35-40	0,47	0,32	68	0,67	0,41	59

Необходимость разработки различных режимов работы модели вытекает из экспериментальных результатов. Как показывают измерения, рассматриваемые реальные порошковые системы при насыпании не формируют плотных упаковок, поскольку под это определение попадают системы с относительной плотностью около семидесяти процентов [5].

Отсюда и возникает необходимость разработки нескольких режимов работы модели с целью объяснить спектр плотностей порошковых смесей, полученный экспериментальным путем. В настоящей работе представлены в основном результаты моделирования упаковок в режиме прилипания.

На рис. 1 показана зависимость относительной плотности модельных упаковок в режиме прилипания от соотношения длины стороны основания L и радиуса сферической частицы R . Шары предполагаются одинаковыми. Количество насыпаемых шаров постоянно (12000) и не изменяется при варьировании L и H . Начальный размер L в сорок раз превосходит радиус шаров. Полученные результаты обладают высокой степенью повторяемости (расхождения в серии экспериментов при одинаковых начальных данных менее одного процента).

Как следует из рис. 1 и проведенных расчетов постоянная плотность упаковки 32-34% достигается при отношении $L/R \gg 60$ (пунктирная линия), при этом желательно соблю-

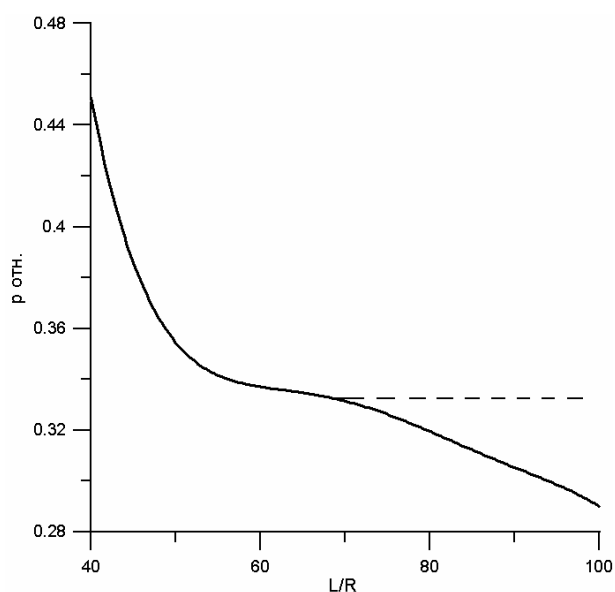


Рис. 1. Зависимость относительной плотности модельных упаковок в режиме прилипания от соотношения L/R

дать при расчётах соотношение $H/L \geq 1$. При $60 \gg L/R \geq 40$ наблюдается рост плотности, связанный с принудительным уплотнением упаковки за счёт уменьшения размеров основания. При $H/L \ll 1$ расчётная плотность упаковки может незначительно уменьшаться, так как в этом случае толщина насыпанного слоя становится сравнима с размерами крупных пор, неравномерное распределение которых по слоям начинает оказывать значительное влияние на плотность упаковки. Так, на рис. 1 уменьшение относительной плотности при $L/R \gg 70$ (сплошная линия) связано именно с уменьшением толщины насыпанного слоя из-за фиксированного количества частиц в моделируемом случае.

Таким образом, относительная плотность упаковки порошковой системы в режиме прилипания составляет 0,32-0,34, что хорошо коррелирует с $\rho_{отн}$ для T_i , имеющего размер частиц 35-40 мкм (табл. 1.). Изучение распределения частиц в подобной модели позволяет сделать следующий вывод: низкая плотность в порошковых средах объясняется тем, что частицы при взаимодействии друг с другом образуют своеобразные грозди, вытянутые в высоту. Каждая частица в подобной ситуации контактирует не более чем с двумя-тремя соседями. Такое поведение гранул может быть вызвано поверхностными эффектами, приводящими к агломерации (механическое сцепление, вызванное неровной поверхностью частиц; силы Ван-дер-Ваальса, особенно для частиц малого диаметра).

В качестве практического вывода отметим необходимость компактирования порошковой смеси перед проведением послойного лазерного спекания или наплавления. В этом случае, как правило, проводится обработка порошка толщиной 0,1-0,3 мм, что составляет при реальных диаметрах частиц 20-40 мкм не более десяти слоёв.

Плотность упаковки сферических частиц в режиме скатывания выше и составляет 0,4-0,42 плотности сплошного материала. Такая плотность упаковки для реальной порошковой системы реализуется после компактирования встряхиванием (табл. 1).

В табл. 1 d – диаметры частиц порошков

в максимуме распределения по размерам; ρ_{31} и ρ_{32} – измеренные относительные плотности свободно насыпанного порошка и порошка после компактирования; ρ_{p1} и ρ_{p2} – расчётные относительные плотности упаковки порошка в режимах “прилипания” и скатывания частиц соответственно; Π_{p1} , Π_{p2} – расчётная пористость композиций в режимах “прилипания” и скатывания частиц соответственно.

Поскольку реальные порошки содержат частицы разных размеров, то актуальным, с практической точки зрения, является вопрос о зависимости их плотности от соотношения размеров составляющих их частиц. На рис. 2 представлена зависимость относительной плотности двухкомпонентной порошковой системы, содержащей частицы из одного материала радиусом R_1 и R_2 , от соотношения R_1/R_2 . Количество тех и других частиц полагалось одинаковым. Моделирование проводилось в режиме прилипания.

Видно, что наличие в порошке частиц разного радиуса оказывает существенное влияние на плотность упаковки системы: чем больше различие в размерах частиц, тем меньше плотность упаковки. Отсюда можно сделать следующий вывод: если отличающиеся по размерам гранул порошки, составляющие композицию, обладают низкой плотностью, то плотность их композиции будет ниже плотности исходных компонентов. С

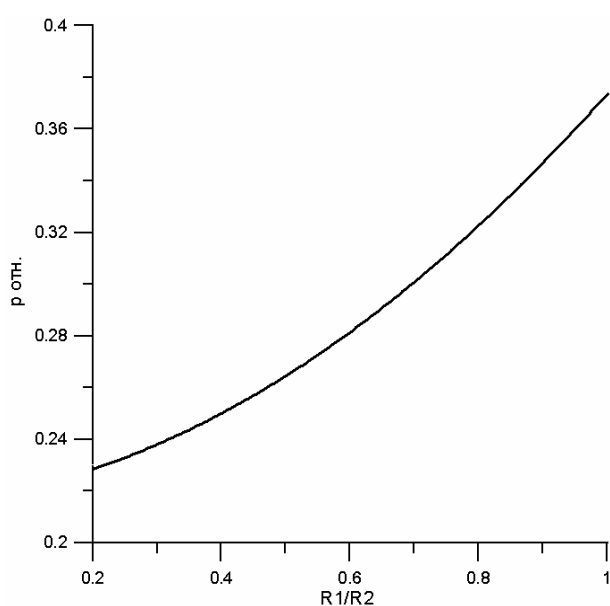


Рис. 2. Зависимость относительной плотности порошковой системы, содержащей частицы разного радиуса R_1 и R_2 , от соотношения R_1/R_2

практической точки зрения это означает, что для получения плотных спечённых материалов частицы порошковых смесей должны иметь одинаковые размеры.

На основании рис. 1 и рис. 2, а также наблюдений с помощью оптического микроскопа, можно сделать вывод: более низкая плотность порошка Ti с гранулами 20-30 мкм объясняется двумя факторами – большим разбросом частиц порошка по размерам и большей агломерацией гранул, в результате чего происходит упаковка уже не отдельных частиц, а небольших агломератов.

Таким образом, сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными позволяет утверждать, что реальные порошки Ti при насыпании могут формировать упаковки по крайней мере двух типов: агломераты частиц с низкой плотностью (25-32%), которые образуются при слипании частиц между собой и упаковки плотностью 40-42%, которые хорошо моделируются в режиме скатывания. На основании проведённых расчётов можно также сделать вывод, что при формировании тонких слоёв порошка, склонного к агломерации, с целью высокотемпературной обработки, необходимо учитывать высокую пористость слоя и неравномерность распределения в нём частиц.

Порошки алюминия, в отличие от порошков титана, образуют более плотные упаковки, причём плотность свободно насыпанного Al достаточно хорошо моделируется в режиме скатывания. После компактирования упаковка алюминиевого порошка близка к максимальной. Такое поведение порошка Al связано в первую очередь с отсутствием агломерации частиц и их большей сферичностью.

Известно, что в системах, состоящих из рассматриваемых в настоящей работе порошков, при высокотемпературной обработке происходят экзотермические реакции, приводящие к образованию интерметаллидов. Важное значение как с точки зрения качества получаемого в результате обработки материала, так и с точки зрения реакционной способности смеси имеет количество контактов частиц между собой. На рис. 3 представлена зависимость числа межчастичных контактов, приходящихся на одну частицу, в смеси, со-

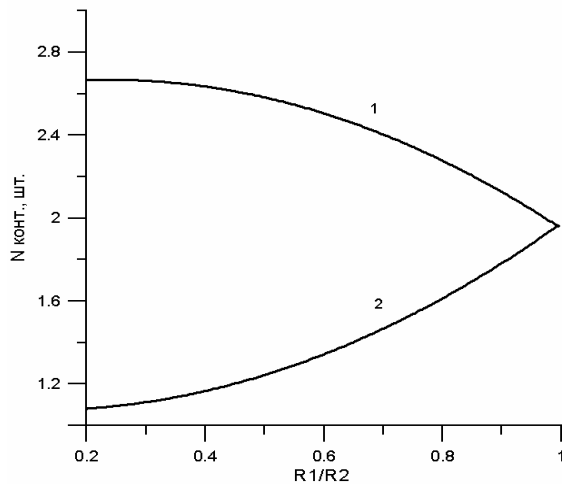


Рис. 3. Зависимость числа контактов, приходящихся на одну частицу, в двухкомпонентной смеси, от R_1/R_2 : 1 – среднее число контактов на одну частицу большего радиуса; 2 – среднее число контактов на одну частицу меньшего радиуса

стоящей из порошков с радиусом гранул R_1 и R_2 , от отношения R_1/R_2 . Предполагалось, что количество частиц, входящих в смесь порошков одинаково. Моделирование проводилось в режиме прилипания частиц.

Результаты моделирования показывают, что в порошковых смесях с низкой плотностью частицы большего радиуса контактируют с другими частицами существенно чаще, чем частицы меньшего радиуса.

В нашей работе [4] отмечалось, что результат лазерного спекания порошковых систем Ti-Al существенно зависит от соотношения размеров частиц Ti и Al. На рис. 4 показан внешний вид образцов, полученных лазерной обработкой смеси Ti-Al эквиатомного состава при одинаковых параметрах лазерного воздействия. Видно, что увеличение размеров частиц Ti приводит к плавлению порошковой смеси.

Моделирование показало, что отличие в результате обработки можно объяснить зависимостью количества контактов между частицами от их размера (рис. 3) и различием в количестве контактов частиц разного рода между собой. В табл. 2 представлены расчёт-

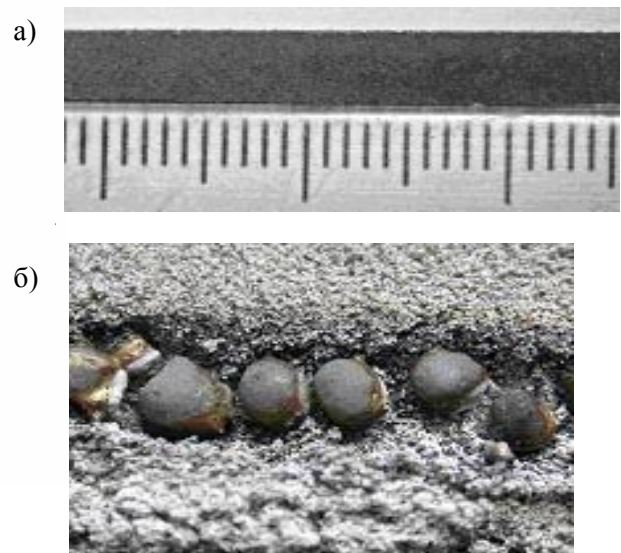


Рис. 4. Внешний вид спечённых образцов в зависимости от дисперсности порошков (исходная смесь 50 ат.% Ti + 50 ат.% Al): а- Ti (35 – 40 мкм) + Al (35 – 40 мкм); б - Ti (230 мкм) + Al (35 – 40 мкм)

ные данные о количестве контактов типа Ti-Ti и Ti-Al, приходящихся на одну частицу Ti, в зависимости от соотношения радиусов гранул Ti и Al. Моделирование проводилось в режиме прилипания, при этом количество частиц Ti и Al в смеси рассчитывалось с учётом эквиатомности состава.

Здесь N_{Al} и N_{Ti} – количество соответствующих частиц в смеси, K_{Ti-Ti} – количество контактов, в среднем приходящихся на одну частицу титана, с другими частицами титана, K_{Ti-Al} – количество контактов, в среднем приходящихся на одну частицу титана, с частицами алюминия.

Из табл. 2 видно, что увеличение соотношения R_{Ti}/R_{Al} приводит к быстрому увеличению числа контактов между частицами Ti и Al и снижению контактов между частицами титана. Поскольку для смеси Ti (230 мкм) + Al (35-40 мкм) отношение $R_{Ti}/R_{Al} \approx 6$, образуется система зёрен титана, полностью окружённых частицами алюминия и практически не контактирующих между собой. Повышение

Таблица 2. Количество межчастичных контактов на одну частицу Ti в порошковой смеси Ti-Al эквиатомного состава

R_{Ti}/R_{Al}	N_{Al}/N_{Ti}	K_{Ti-Ti}	K_{Ti-Al}
1.7	5	1.1	2
2.2	10	0.5	3.3
2.5	15	0.2	4.9
2.8	20	0.04	6.6

реакционной способности системы, обусловленное большим количеством контактов между частицей Ti и частицами Al, приводит к оплавлению поверхностного слоя порошка при лазерной обработке и формированию в результате действия сил поверхностного натяжения крупных капель расплава.

Выводы

Таким образом, компьютерный эксперимент по моделированию упаковки порошков Ti и Al, а также сравнение результатов моделирования с плотностью реальных порошков показали, что компьютерное моделирование может не только адекватно описывать реальные порошковые композиции, но и дать новую, весьма полезную с практической точки зрения, информацию о поведении порошковых систем.

Установлено, что низкая плотность порошка Ti объясняется процессами агломерации частиц, причём полученные в результате моделирования значения плотности хорошо совпадают с экспериментальными значениями.

Показано, что в порошковых смесях, склонных к агломерации частиц, наличие частиц разного радиуса приводит к уменьшению плотности системы, при этом частицы большего радиуса контактируют с другими частицами существенно чаще, чем частицы меньшего радиуса.

Для получения плотных спечённых материалов из порошковых систем, склонных к агломерации частиц, необходима максимально возможная однородность порошков по размерам гранул.

Соотношение размеров частиц, составляющих химически гетерогенные порошко-

вые системы, оказывает значительное влияние на реакционную способность смеси при термической обработке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия синтеза сжиганием / Под ред. М. Коидзуми. Пер. с япон. к.ф.-м.н. А.В. Хачояна. М: Мир. 1998.
2. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука. 1986.
3. Гуреев Д.М., Петров А.Л., Шишковский И.В. Селективное лазерное спекание биметаллических порошковых композиций // Физика и химия обработки материалов. 1997. №6.
4. Кузнецов С.И., Панин А.С., Петров А.Л., Тарасова Е.Ю. Влияние состава порошковой композиции Ti-Al на процессы лазерного спекания и синтеза интерметаллидов // Известия Самарского научного центра РАН. 2005. Т.7. №1.
5. Остерле Ж. Упаковки шаров // Труды семинара Н. Бурбаки за 1990 г.: Сб. статей: пер. с англ. и франц. / Сост. В.А. Васильев. М.: Мир, 1996.
6. Волошин В.П., Медведев Н.Н., Фенелонов В.Б., Пармон В.Н. Исследование структуры пор в компьютерных моделях плотных и рыхлых упаковок сферических частиц // Журнал структурной химии. 1999. Т.40. №4.
7. Alexander V. Potapov, Charles S. Campbell. A fast model for the simulation of non-round particle // Granular Matter. 1998. №1.
8. Alexander Schinner. Fast algorithms for the simulation of polygonal particles // Granular Matter. 1999. №2.

FEATURES OF THE PACKINGS OF PARTICLES IN POWDER SYSTEMS AND THEIR INFLUENCE ON A PROCESS OF LASER SINTERING

© 2006 I.S. Kuznetsov, E.Yu. Tarasova, S.I. Kuznetsov, A.S. Panin, A.L. Petrov

Samara Branch of Physics Institute named for P.N. Lebedev of Russian Academy of Sciences

Features of packings of particles in powder systems and their influence on process of laser sintering were considered. A computer modeling of packings of metal powder environments was performed. The results of the computer modeling and experimental data were compared. The specificity of use of the computer models at researches of packings of particles in real powder environments was revealed.