

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 546.62:669.094.3:548.73

ОСОБЕННОСТИ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГЕЛЕМ ПЕНТОКСИДА ВАНАДИЯ

© 2023 г. В. Г. Шевченко^{a, *}, Д. А. Еселевич^a, А. В. Конюкова^a

^aИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: shevchenko@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 20.05.2022 г.

После доработки 03.11.2022 г.

Принята к публикации 17.11.2022 г.

Представлены результаты исследования особенностей селективного лазерного сплавления (СЛС) порошка алюминия, модифицированного гелем V_2O_5 в количестве 0.8 мас. %. Показано, что в процессе СЛС на принтере EOS M 280 не удается получить материал с требуемой пористостью. Установлено, что причиной избыточной пористости образцов является высокая скорость нагрева и охлаждения порошков в процессе сплавления, образование легкоплавких фазовых составляющих ($AlVO_4$, V_2O_5). Температурные режимы процесса (скорости нагрева и охлаждения) не позволяют осуществить синтез интерметаллидов системы Al–V непосредственно в ходе СЛС для изменения функциональных свойств алюминия. Показано, что положительное воздействие V_2O_5 на сплавление алюминиевых частиц возможно за счет снижения его концентрации на поверхности порошка Al до значений, обеспечивающих лишь разрушение имеющегося оксидного слоя.

Ключевые слова: алюминиевый порошок, модификация, пентоксид ванадия, селективное лазерное сплавление, морфология, микроструктура

DOI: 10.31857/S0044185623700547, **EDN:** WROJLW

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных причин низкого качества материалов и изделий на основе алюминиевых сплавов, полученных методом селективного лазерного сплавления (СЛС), является высокая термодинамическая стабильность оксида алюминия, присутствующего на поверхности частиц порошков. Наличие пленки Al_2O_3 затрудняет процесс консолидации исходных частиц после лазерного нагрева и охлаждения, что связано с плохим смачиванием расплавом оксидных оболочек, появлением градиентов концентрации и температуры, что инициирует явление конвекции Марангони [1, 2]. В результате этих причин и высокой скорости охлаждения треков при СЛС [3], в материале появляются трещины, поры и другие дефекты структуры.

Устранение этих дефектов в ряде случаев удается реализовать за счет оптимизации технологических параметров процесса 3Д-печати, таких как мощность лазера, скорость сканирования, тип лазера, размер пятна луча при сканировании и др. Однако, наряду с этим, большой интерес представляют методы воздействия на оксидную оболочку и металлическое (алюминиевое) ядро частиц порошка за счет термически инициируемых

химических реакций на поверхности частиц непосредственно в ходе сплавления при 3Д-печати [4–6].

Ранее [7], нами разработан способ модификации сферических частиц алюминия за счет нанесения на их поверхность гелей пентоксида ванадия. Результатом модификации порошков алюминия является разрушение или устранение барьерного слоя Al_2O_3 на поверхности частиц в процессе нагрева. Предложенный способ показал свою эффективность для активизации процесса окисления алюминиевых порошков, используемых в качестве металлического горючего в энергетических конденсированных системах различного назначения.

Образование на поверхности частиц в процессе нагрева легкоплавкого оксида $AlVO_4$ и протекание термитной реакции между V_2O_5 и жидким алюминием приводит к разрушению защитного слоя Al_2O_3 на поверхности частиц и активизации процесса окисления [8]. Позднее, с использованием источника синхротронного излучения непосредственно в ходе нагрева модифицированных V_2O_5 порошков в окислительной среде было установлено образование не только оксидных

фаз, но и интерметаллических соединений системы Al–V [9, 10]. Эти сведения инициировали исследования, направленные на выяснение возможности использования порошков алюминия, покрытых пентоксидом ванадия, для получения материалов на основе алюминия для 3Д-печати, поскольку из литературных данных известно положительное влияние V на механические свойства алюминия [11].

В настоящей работе представлены результаты выяснения возможности использования порошка алюминия, полученного распылением расплава металла и модифицированного гелем пентоксида ванадия, в процессе СЛС, с целью получения сплава алюминия с ванадием непосредственно в ходе сплавления.

ПОЛУЧЕНИЕ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИХ АТТЕСТАЦИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Порошок алюминия получали на установке УР-4 фирмы НЕТРАММ [11]. Методика распыления заключалась в следующем. Алюминий марки А99 (ГОСТ 11069-74) в количестве около 4 кг загружали в тигель установки. Установку вакуумировали до давления 0.1 мм рт.ст. и заполняли азотом марки газообразный особой чистоты 1 сорт (ГОСТ 9293-74). Содержание кислорода в азоте не более 0.0005% (объем). Далее производили плавку и нагрев алюминия до температуры 750°C. Затем подавали азот в печь под давлением 10–12 атм. И включали нагрев форсунки. Одновременно тангенциально в камеру закручивания поступал азот. Полученный порошок просеивали через сита 10 и 50 мкм и помещали в среде азота в герметичную тару.

Методика синтеза гидрогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ представлена в [7]. Нанесение геля на поверхность частиц проводили путем интенсивного смешения геля с содержанием ванадия необходимым для получения композиции с требуемым количеством пентоксида ванадия. Полученный порошок подвергался сушке и прокаливанию при температурах необходимых для удаления воды из геля, нанесенного на поверхность частиц алюминия.

Морфологию частиц порошков изучали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM06390 LA, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDX). Элементный анализ контролировался методом атомной адсорбционной спектроскопии на приборе Perken–Elmer методом атомной эмиссии на спектроанализаторе JY-48. Удельную поверхность частиц порошков определяли на анализаторе Gemini VII23907 (Micromeritics, USA) методом адсорбции азота. Размер частиц измеряли на лазерном анализаторе Horiba LA950 методом рассеяния и

детектирования отраженного/преломленного лазерного излучения. Текучесть порошков определяли по времени прохождения через воронку Холла. Пористость образцов после печати определяли на рентгеновском томографе Phoenix V (tome) x m300, фиксирующем дефекты и поры от 50 мкм. Печать образцов осуществлялась принтером EOS M 280, оснащенный Yb-оптоволоконным лазером мощностью 400 Вт. Скорость прохождения луча ~2 м/с, диаметр пятна луча 100 мкм при толщине слоя алюминия 30 мкм. Подложка нагревалась до 100°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические изображения частиц исходного порошка алюминия и того же порошка, покрытого гелем $V_2O_5 \cdot nH_2O$ после просушки и прокаливания для удаления воды. Данные химического анализа показали наличие в образце около 0.4 мас. % металлического ванадия.

Из рис. 1 следует, что модифицирование исходного порошка практически не влияет на его морфологию. Результаты по распределению частиц приведены на рис. 2, из которого следует, что кривая имеет практически симметричный вид, а средний диаметр частиц близок к 30 мкм. Время истечения через воронку Холла составляло 44–46 с. Таким образом, полученный порошок соответствовал характеристикам, предъявленным к материалам для печати на принтере EOS M 280.

Отработка режимов лазерного сплавления проводилась на кубических образцах ($10 \times 10 \times 10$ мм) при изменении мощности лазера от 50 до 350 Вт и скорости сканирования от 650 до 1700 см/с. При печати так же изменялись диаметр пятна лазера, расстояние между треками и между внешним и внутренним контурами. В результате было опробовано около 50 различных режимов построения, но образцы, пригодные к определению механических свойств получены не были. Изготовленные образцы имели неоднородную структуру, низкую плотность и высокую хрупкость.

На рис. 3 представлены примеры томограмм образцов после различных режимов печати. На горизонтальном сечении (рис. 3а) наблюдается большое количество крупных пор закрытого и открытого типа равномерно распределенных в плоскости анализируемого сечения. В плоскости вертикальных сечений (рис. 3б) поры вытянуты преимущественно сверху вниз, что вероятнее всего связано с гравитационными силами, проявляющие свое воздействие с появлением жидкой фазы в процессе прогрева порошка лазерным пучком.

На рис. 4 представлен фрагмент структуры горизонтального сечения образца после сплавления

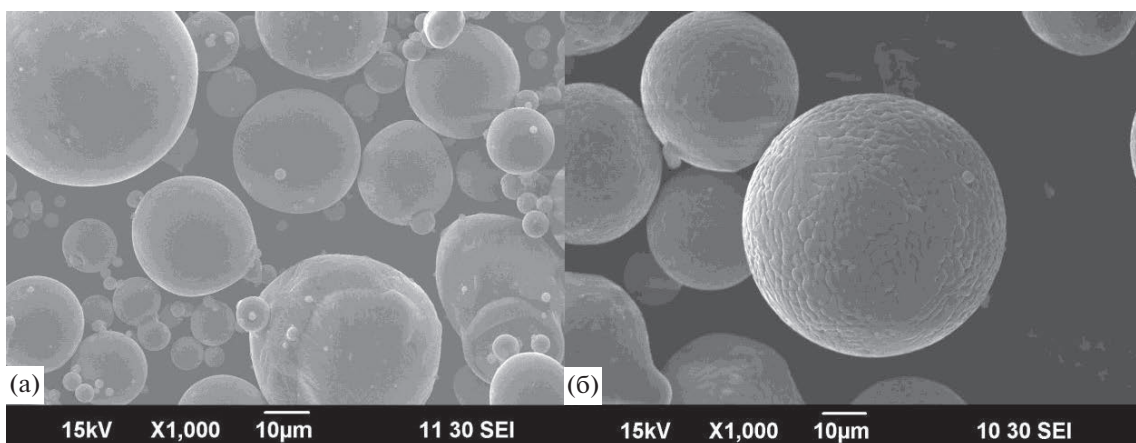


Рис. 1. Морфология частиц алюминия: (а) исходный Al; (б) модифицированный $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

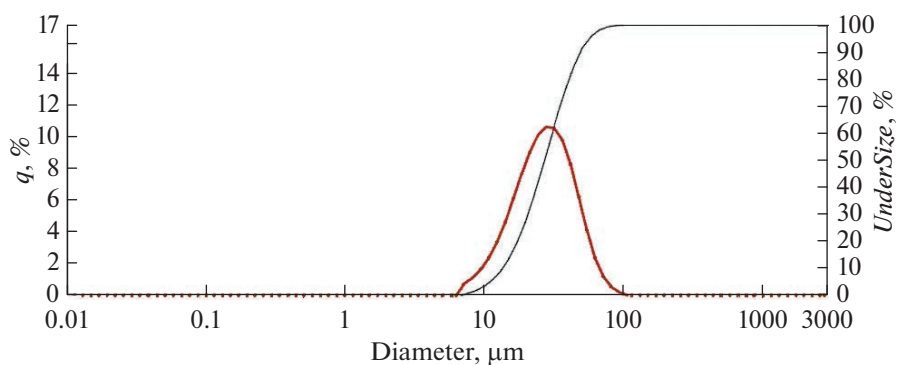


Рис. 2. Распределение по размерам частиц порошка Al–0.8% V.

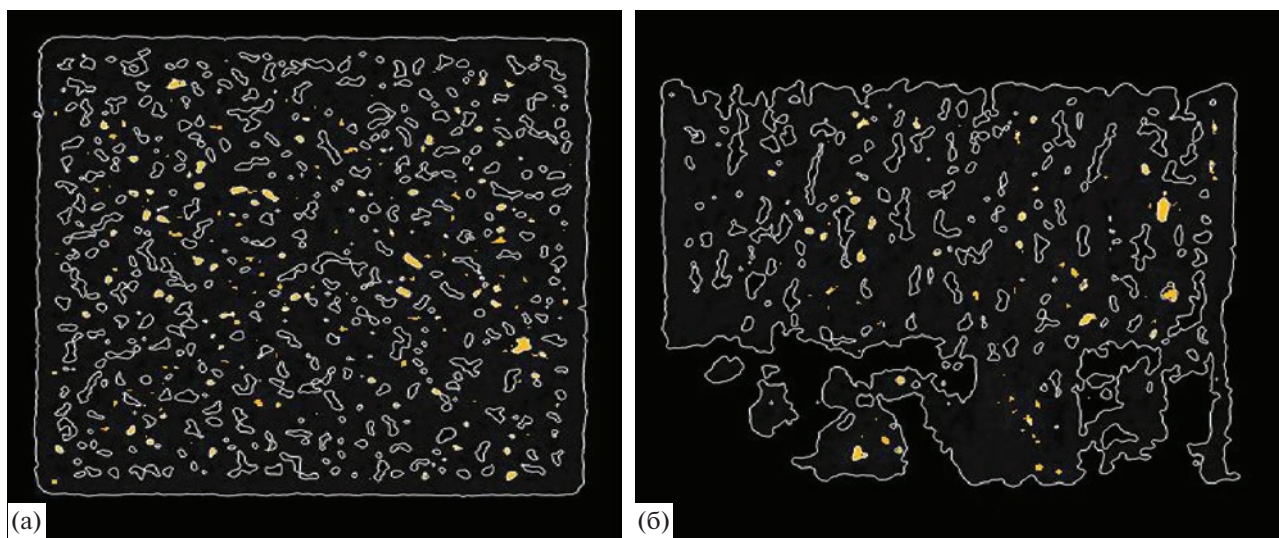


Рис. 3. Пример томограммы напечатанного образца AlV в горизонтальном (а) и вертикальном (б) сечении.

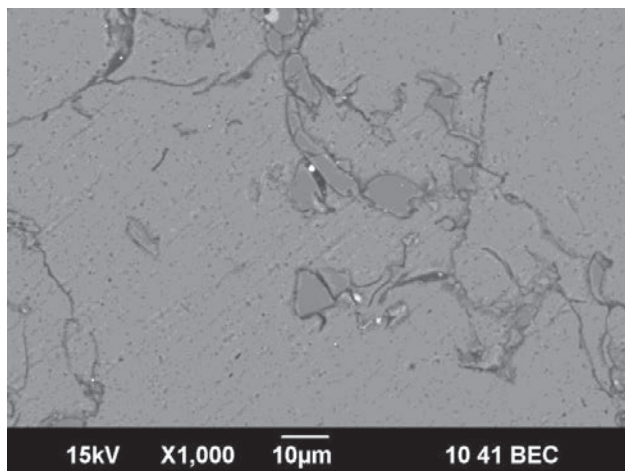


Рис. 4. Пример горизонтального шлифа образца AIV.

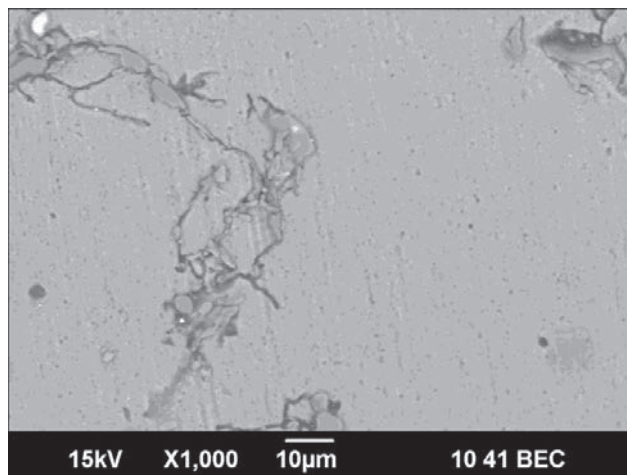


Рис. 5. Поперечный шлиф образца AIV.

ния. Элементный анализ в различных частях образца показал содержание ванадия от 0.5 до 1.0 мас. %, при этом содержание кислорода менялось в пределах 3–16%, а алюминия от 61 до 85 мас. %. Одновременно фиксируется большое количество трещин и пор. На вертикальном срезе, представленном на рис. 5 на стенках пор, ориентированных вертикально, концентрация ванадия составляет около 2 мас. %. В закрытых порах ванадий не фиксируется, но при этом по границам пор видны участки, близкие по составу к оксиду алюминия.

Следует также отметить, что сплавление порошка модифицированного V_2O_5 сопровождается появлением светящихся треков над поверхностью образца, сопровождающих движение лазерного луча.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что синтез монолитного (не пористого) образца невозможен в условиях печати порошков $Al-V_2O_5$ и это связано с высокими скоростями нагрева при СЛС и охлаждения. В работе [11] показано, что аналогичные порошки после прессования и спекания в инертной среде (He) или даже на воздухе, позволяют получить композиционный материал с малой пористостью. При этом удается реализовать некоторые преимущества данного процесса, благодаря синтезу интерметаллидов системы $Al-V$ и оксидных фаз, образующихся непосредственно в алюминиевой матрице после плавления алюминия и протекания термитной реакции между V_2O_5 и алюминием.

В работе [12] рассмотрены особенности протекания процессов в термитных системах алюминия с некоторыми оксидами переходных металлов. Отмечается, что в системах $Al + MoO_3$ и $Al + Fe_2O_3$, нанопорошки, наблюдается увеличение скорости пламени (горения) на три порядка от 1 до 1000 м с⁻¹. При этом автор [12] ссылается на более раннюю

работу [13], где был предложен механизм диспергирования при плавлении частиц Al за счет термитной реакции. Согласно этому механизму, плавление Al сопровождается увеличением объема металлического ядра на 6%, что приводит к возникновению давления в несколько ГПа в сердцевине (Al) и растягивающих напряжений в оксидной оболочке около 10 ГПа. Высокие напряжения приводят к быстрому разрушению оболочки. Сразу после разрыва давление падает до 10 МПа. Резкое падение давления формирует волну разгрузки, растягивающую частицу на обнаженные фрагменты Al малых размеров. В условиях лазерного нагрева, когда площадь пятна лазера 0.8×10^{-8} м², плотность потока излучения составляет 5×10^6 Вт/см². При такой плотности потока скорость нагрева может достигать величины более 10^7 К/с, что может быть причиной появления треков по ходу движения лазерного пучка и роста температур до нескольких тысяч градусов [12]. Этому способствует также высокая поглощательная способность поверхности алюминия, покрытого V_2O_5 [14].

Другой, не менее существенной причиной получения образца с высокой пористостью, является наличие низкотемпературных фаз продуктов взаимодействия, образующихся при температурах плавления алюминия. С учетом высокой поверхностной активности соединений ванадия они могут появляться при прогреве следующего наносимого слоя порошка и проникать в нижние слои при печати материала.

Еще одной существенной причиной некачественной структуры образца и отсутствия металлического ванадия и его интерметаллидов на основе алюминия, является высокая скорость охлаждения (кристаллизации). Если в процессе получения порошка методом распыления расплава

алюминия скорости кристаллизации составляют 10^4 – 10^5 °C с⁻¹, то при послойном лазерном сплавлении в процессе охлаждения расплавленного трека достигаются скорости еще на два порядка выше – вплоть до 10^7 °C с⁻¹ [3].

Таким образом высокие скорости нагрева и кристаллизация при 3Д-печати методом СЛС не позволяют осуществить процесс образования интерметаллических соединений в ходе синтеза материала и обеспечить высокую степень консолидации алюминия в образце.

На наш взгляд, положительное влияние пентоксида ванадия может быть реализовано в случае нанесения на поверхность частиц порошка алюминия оптимального количества модификатора, необходимого лишь для воздействия на поверхность Al_2O_3 , покрывающего порошок. Таким количеством может быть масса V_2O_5 необходимая для образования монослоя на поверхности частиц алюминиевого порошка. Разрушение оксидной оболочки начинается с образованием соединения $AlVO_4$ при взаимодействии Al_2O_3 с V_2O_5 и в момент протекания термитной реакции [8]. Расчет количества V_2O_5 для образования монослоя на поверхности частиц АСД-4 исходя из величины удельной поверхности, плотности V_2O_5 , массы молекулы, молекулярной массы V_2O_5 показал, что это количество соответствует 0.16 мас. %. К сожалению, в настоящее время отсутствует возможность печати алюминия, обработанного таким количеством V_2O_5 . Однако, результаты измерения микротвердости образцов исходного и модифицированного V_2O_5 порошков АСД-4 (~0.2 мас. % V_2O_5), полученных прессованием и спеканием в среде He при температуре 700 °C в течение 1 ч, показали увеличение твердости по Виккерсу от 35 до 47 МПа, что в какой-то мере связано с повышением качества микроструктуры образцов под воздействием V_2O_5 . Более того, проведенные исследования позволили авторам запатентовать сплав системы Al-V для 3Д-печати и оптимизировать температурные режимы его получения [15, 16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что модифицирование порошка алюминия со средним размером частиц около 30 мкм пентоксидом ванадия в количестве около 0.8 мас. %, не позволяет получить материал с низкой пористостью, используя технологию 3Д-печати методом селективного лазерного сплавления.

Причинами такого поведения модифицированного порошка являются высокие скорости нагрева и охлаждения в процессе селективного лазерного сплавления.

Высокой пористости образцов способствуют также легкоплавкие фазовые составляющие с повышенными характеристиками поверхностной активности и склонностью к разложению и испарению (V_2O_5 , $AlVO_4$ и другие соединения, включающие ванадий).

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН № АААА-А19-119031890028-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kruth J.P., Levy G., Klocke F. Childs T.H.C. // Ann. CIRP. 2007. V. 56. № 2. P. 730759.
2. Kruth J.P., Mercelis P., Van Vaerenbergh J., Froyen L., Rombouts M. // Rapid Prototyp. J. 2005. V. 11. № 1. P. 2636.
3. Евгенов А.Г., Базылева О.А., Королев В.А., Аргибаева Э.Г. // Авиационные материалы и технологии. 2016. Т. 43. №. S1. С. 3135.
4. Dadbakhsh S., Hao L. // Adv. Eng. Mater. 2012. V. 14. № 12. P. 4548.
5. Dadbakhsh S., Hao L. // J. Alloys Comp. 2012. V. 541. P. 328334.
6. Ghosh S.K., Bandyopadhyay K., Saha P. // Mater. Charact. 2014. V. 93. P. 6878.
7. Пат. РФ № 2509790. Способ активации порошка алюминия / В.Г. Шевченко, Д.А. Еселевич, А.В. Конюкова, В.Н. Красильников. Опубл. 20.03.2014. Бюл. № 8.
8. Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А. и др. // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 5. С. 7076.
9. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Попов Н.А. и др. // Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54. № 1. С. 6571.
10. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Винокуров З.С., Конюкова А.В. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 3. С. 5056.
11. Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А., Конюкова А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 1. С. 7076.
12. Levitas V.L. // Phil. Trans. R Soc. A. 371: 20120215. <https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0215>
13. Levitas V.I., Asay B.W., Son S.F., Pantoya M.L. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 120.
14. Акашев Л.А., Попов Н.А., Шевченко В.Г., Ананьев А.И. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные материалы. 2019. № 2. С. 2332.
15. Пат. РФ № 2754258. Способ получения порошка на основе алюминия для 3Д печати / В.Г. Шевченко, Д.А. Еселевич, А.В., Бакланов М.Н. Опубл. 31.08.2021.
16. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Бакланов М.Н. и др. // Расплавы, 2021. № 5. С. 460468.