

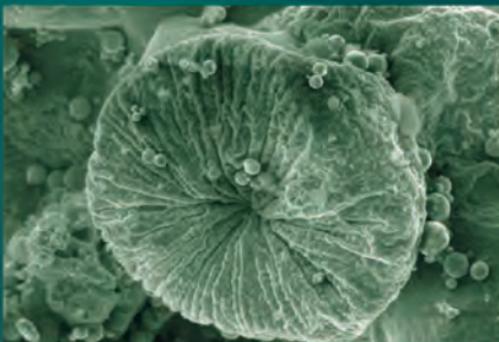


И. В. ШИШКОВСКИЙ

Доктор физико-математических наук.

Область научных интересов – взаимодействие
концентрированных потоков энергии с веществом.

На рубеже 21 столетия реальными стали футуристические прогнозы формирования новых видов, предположение, что в межзвездных адассах и дальних уголках человечество не придется браться с собой все снаряжение машины и оружие труда, их можно будет создать на месте. В данной книге представлены физические основы такой безотходной технологии, соединяющей красоту и сложность микро- и макромира.



И. В. ШИШКОВСКИЙ

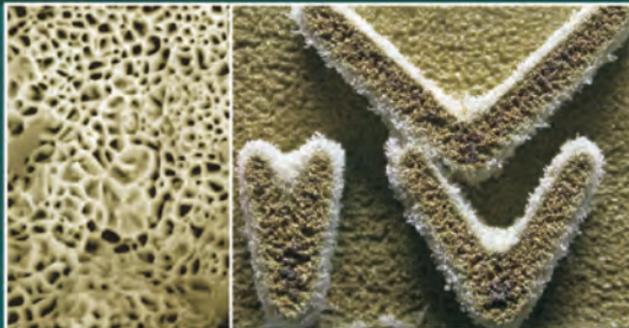
ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ



И. В. ШИШКОВСКИЙ



ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫХ МЕЗОСТРУКТУР И ОБЪЕМНЫХ ИЗДЕЛИЙ



УДК 621.373.826.004.14:
[621.9.06-52:658.527.011.56]
ББК 34.64
Ш 65



*Издание осуществлено при поддержке
Российского фонда фундаментальных
исследований по проекту 08-08-07015*

Шишковский И. В. Лазерный синтез функциональных мезоструктур и объемных изделий. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. — с. — ISBN 978-5-9221-1122-5.

В книге представлено систематическое изложение физических основ процессов послойного селективного лазерного спекания и плавления (СЛС/П) порошковых композиций и синтеза функциональных и градиентных мезоструктур (мезоизделий). Рассмотрены перспективы формирования для российской промышленности нового фундаментального направления лазерной технологии, использующего взаимодействие лазерного излучения с многокомпонентными (в том числе и реакционноспособными) порошковыми композициями с целью послойного синтеза из них объемных функциональных изделий. Поиск новых перспективных порошковых композиций и изучение возможностей объединения нескольких подходов (лазерное спекание или наплавка, самораспространяющийся высокотемпературный синтез или пайка) в один технологический процесс для послойного синтеза объемных изделий — эти составляющие успешного развития метода СЛС/П также изложены в книге.

Ученым и специалистам в области порошковой металлургии и материаловедения, студентам металлургических и материаловедческих специальностей.

Табл. 67. Ил. 332. Библиогр. 526 назв.

ISBN 978-5-9221-1122-5

© ФИЗМАТЛИТ, 2009

© И. В. Шишковский, 2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6
Глава 1. Основы послойного синтеза объемных изделий	9
1.1. Быстрое прототипирование — основные направления и идеология синтеза объемных изделий	9
1.2. Компьютерный дизайн и программное обеспечение станда по БП	12
1.2.1. Контроль представления данных в STL-файле и исправление ошибок (15).	
1.2.2. Определение направления наращивания изделия (17). 1.2.3. Поддержки (19). 1.2.4. Расщепление и объединение, стиль и шаг решетки при послойном синтезе (20).	
1.3. Процессы скоростного фрезерования и скоростного копирования	24
1.4. Методики быстрого прототипирования	25
1.4.1. Лазерная стереолитография (30). 1.4.2. Селективное лазерное спекание (34). 1.4.3. Послойное создание литевой формы (39). 1.4.4. Послойная заливка экструдруемым расплавом (40). 1.4.5. Послойное формирование объемных моделей из листового материала (41). 1.4.6. Процесс трехмерной печати (43). 1.4.7. Методики лазерной объемной наплавки (44).	
1.5. Сравнения и выводы.	47
Глава 2. Оборудование и методика проведения экспериментов по селективному лазерному спеканию и 3-мерной лазерной наплавке	53
2.1. Трехмерный синтез функциональных изделий.	53
2.2. Особенности экспериментальной установки для СЛС.	56
2.3. Программно-аппаратный комплекс по СЛС.	57
2.4. Автоматизация процесса спекания порошковых композиций	62
2.5. Диагностика процесса СЛС.	65
2.6. Реализация процесса трехмерной лазерной наплавки	68
2.7. Пирометрия процесса лазерного спекания и плавления.	71
2.8. Перспективы развития установок для СЛС и трехмерной лазерной наплавки	73
Глава 3. Теоретическое моделирование процессов селективного лазерного спекания и плавления	75
3.1. Физико-механические свойства порошковых материалов.	75
3.1.1. Полимерные материалы и порошки (76). 3.1.2. Металлические порошки (78).	
3.2. Реология и макрокинетика спекания	80
3.3. Взаимодействие ЛИ с порошковыми материалами (обзор теоретических и экспериментальных работ)	84
3.4. Поглощение и рассеяние ЛИ в металлополимерных порошковых композициях	88

3.5. Теплофизические свойства металлополимерных порошковых композиций	92
3.5.1. Эксперимент (92). 3.5.2. Теоретический анализ (97).	
3.6. Физическая модель СЛС. Квазистационарная реодинамика процесса СЛС порошковых композиций	100
3.7. Термовязкоупругость порошковой композиции при СЛС	107
3.8. Численный анализ параметров объемной лазерной наплавки ультрадисперсной порошковой смеси в потоке газа	111
3.9. Объемная лазерная наплавка и легирование	119
3.9.1. Моделирование процесса 3-мерной лазерной наплавки на подложке (119).	
3.9.2. Кинетические и диффузионные процессы скоростной кристаллизации при трехмерной лазерной наплавке и легировании (121).	
3.10. Температурное исследование условий экзотермической реакции горения порошковых композиций, контролируемой в пятне ЛИ	125
3.11. Измерения ЭДС, возникающих на фронте волны горения при совмещении процессов СЛС и СВС	133
3.12. Численное моделирование контролируемого лазерным излучением нагрева реакционноспособных порошковых композиций	138
Глава 4. Жидкофазное селективное лазерное спекание металлополимерных и биметаллических порошковых композиций	151
4.1. Постановка задач и цели экспериментальных исследований	151
4.2. Условия СЛС монослоев полимерных и металлополимерных порошковых композиций	152
4.3. Деструкция поликарбоната при СЛС МПК	160
4.4. Условия СЛС монослоев биметаллических порошковых композиций	167
4.4.1. Каплеобразование при СЛС (173). 4.4.2. Фрактальный подход к анализу поверхностных макроструктур при лазерном спекании (176).	
4.5. Определение удельного электросопротивления структур, сформированных СЛС порошковых композиций на основе никеля, титана и латуни	181
4.6. Создание функционально-градиентных изделий при трехмерной лазерной наплавке	188
4.7. Оптимизация режимов послойного СЛС объемных изделий	193
4.8. Оптимизация «тонкой структуры» объемных изделий при их синтезе методами СЛС и СЛП	201
4.9. Физико-механические свойства объемных изделий, синтезированных методом СЛС	212
Глава 5. Совмещение селективного лазерного спекания и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	221
5.1. Проблематика исследуемых задач совмещения	221
5.2. Исследование условий СВС интерметаллидов при СЛС порошковых композиций	223
5.3. Совмещение процессов СЛС и СВС для получения алюминидов никеля и титана	228
5.4. Формирование биосовместимых интерметаллидных фаз при лазерном спекании порошковых СВС-композиций	244
5.5. Синтез биокомпозита на основе никелида титана и гидроксиапатита при СЛС . . .	252
5.6. Структура и свойства интерметаллидных фаз системы Ni-Ti, синтезированных при СЛС	255
5.6.1. Рентгеновский фазовый анализ (256). 5.6.2. Микроструктура и коррозионные свойства (260). 5.6.3. Механические свойства и эффект памяти формы (265).	
5.7. Исследование условий СЛС керамических порошковых материалов системы циконат-титанат-свинца	278

5.8. Новые методы создания объемных керамических изделий на основе гексаферрита бария и лития с добавками хрома	288
5.8.1. Косвенное лазерное спекание ВТСП оксидных материалов (297).	
5.9. Лазерный контроль СВС как синергетизм двух высокотехнологичных процессов	299
Глава 6. Синтез мезоизделий с градиентом физических свойств методом СЛС/П	306
6.1. Идеология синтеза функционально градиентных изделий методом СЛС	306
6.2. Синтез градиентных изделий из МПК методом СЛС	312
6.3. Лазерный синтез металлополимерных фильтрующих элементов с заданными свойствами	316
6.3.1. Старение и стойкость изделий, синтезируемых методом СЛС из МПК (320).	
6.3.2. Численное моделирование изотропных и анизотропных фильтрующих элементов, синтезируемых методом СЛС (326).	
6.3.3. Послойный лазерный синтез фильтрующих элементов с каталитическими вставками (ФГ мезо- и нано- (smart) структуры) (329).	
6.4. Синтез конструкционной керамики с функциональными включениями методом СЛС	333
6.5. Послойный синтез нитридов титана и алюминия методом СЛС и объемных изделий на их основе	340
6.6. Синтез методом СЛС керамик с градиентом электрофизических свойств	349
6.7. Биосовместимые имплантаты на основе титана и никелида титана, синтезируемые методом СЛС	357
6.7.1. Сравнительное исследование биосовместимости и биоинтергации титановых и нитиноловых имплантатов, синтезированных методом СЛС (361).	
6.7.2. СЛС титановых и нитиноловых имплантатов как репозитория для стволовых клеток (367).	
6.7.3. Конечно-элементная оптимизация пористой структуры имплантатов, синтезируемых методом СЛС (373).	
6.8. Заключение. Послойный лазерный синтез функционально-градиентных мезо- и наноструктур (MEMS/NEMS) — магистральное направление технологии БП	383
Список литературы	390

ВВЕДЕНИЕ

На рубеже XXI столетия человечество освоило практически безотходную хайтек-технологию быстрого прототипирования (БП) (англ. термины — Rapid Prototyping & Manufacturing или Solid Free Form Fabrication), физические основы которой и составляют содержание данной монографии. Эта технология и методики ее реализации позволяют резко ускорить и удешевить процесс внедрения новой техники на всех этапах, от конструирования и проектирования изделия до создания его первоначального макета в натуральную величину. Практически стали реальными футуристические прогнозы фантастов прошлых веков, предполагавших, что в межзвездных одиссеях и дальних походах человечеству нет необходимости брать с собой все современные машины и орудия труда, их можно создать на месте. В результате прошедшего в последние годы проникновения в наномир такие интеллектуальные изделия теперь могут иметь субмикронные (нано-) размеры.

В настоящее время во всем мире проводятся интенсивные научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы не только по созданию новых, но и по совершенствованию развитых ранее технологических методик и систем послойного лазерного синтеза объемных изделий (ЛСОИ) деталей машин. Методы селективного лазерного спекания (СЛС), плавления (СЛП) и трехмерной лазерной наплавки (DMD) являются одними из наиболее перспективных способов реализации технологии БП, поскольку существуют серьезные основания надеяться на возможность создания не только моделей, отличающихся повышенной прочностью, но и функциональных готовых изделий. Фактически речь идет о формировании для российской промышленности *нового фундаментального направления лазерной технологии*, посвященного взаимодействию лазерного излучения (ЛИ) с многокомпонентными (в том числе и реакционноспособными) порошковыми композициями с целью послойного синтеза из них объемных функциональных изделий. Поиск новых перспективных порошковых композиций и изучение возможностей объединения нескольких подходов (лазерное спекание или наплавка, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) или пайка и т. п.) в один технологический процесс для послойного синтеза объемных изделий — это составляющие успешного развития метода СЛС/П в мире.

Теоретические и экспериментальные исследования физико-химических процессов, происходящих в порошковых материалах при интенсивных внешних воздействиях (температура, давление, электромагнитные поля и т. п.), до сих пор остаются привлекающими к себе внимание и всесторонне развиваемыми областями физики твердого тела, порошковой металлургии и химической физики. Скоростной нагрев, присущий лазерному воздействию в процессах СЛС и интегрированных с ним технологий, открывает возможности для изучения особенностей тепловых, диффузионных, кинетических, реологических и механических процессов, в состояниях, далеких от равновесия и потому слабо изученных. Классические подходы (модели) порошковой металлургии перестают адекватно описывать наблюдаемые здесь явления. Поэтому,

при решении научно-практических задач, лежащих в основе технологии СЛС/П и обсуждаемых в монографии, весьма актуальным является разработка и обобщение теоретических моделей, опирающихся на современные представления.

Средства автоматического проектирования и инженерного дизайна (англ. термины — Compute Aid Design/Engineering (CAD/CAE)), которые естественным образом интегрированы в процесс СЛС/П, позволяют выстраивать функционально-градиентные (ФГ) структуры не только поатомно (микроуровень и нанотехнологии), но и отдельными структурными блоками (частицами, зернами, доменами), что соответствует идеологии проектирования на *мезоуровне*. При моделировании укладки (степени связности структуры) порошковой композиции и/или ее концентрационного состава, открывается революционная возможность создания интеллектуальных микроустройств (англ. термины — micro/nano-electromechanical systems (MEMS/NEMS)) — сенсоров, имплантатов, фильтров, пьезодетекторов, пьезонасосов и т. д., помогающих человечеству осознанно исследовать и управлять объектами микромира. Некоторые решения и перспективы развития устройств MEMS/NEMS представлены в гл. 6. Наряду с умением создавать собственно MEMS/NEMS, не менее актуальным является определение пространственных зависимостей существенных свойств и прогноз характеристик ФГ-мезоструктур для данного профиля свойств. В большинстве своем методы испытаний и диагностики для функционально-градиентных материалов (ФГМ) и мезоизделий на их основе в фактических приложениях, а также оборудование для управления микрокомпонентами отсутствуют, и эти проблемы также требуют решений.

В целом, задача книги состояла в систематическом изложении физических основ процессов послойного СЛС/П порошковых композиций и синтеза функциональных мезоструктур (мезоизделий). В частности, обсуждаются ответы на такие вопросы: какие отечественные порошковые материалы (или их композиции) пригодны для СЛС/П и почему; какие физические, химические, механические особенности имеются в поведении порошковых (в том числе и реакционноспособных) материалов при скоростном лазерном нагреве (спекании, наплавке); возможно ли совместить процесс СЛС с другими высокотехнологичными процессам и что это даст; какие методики пригодны для исследования и описания свойств синтезируемых пористых трехмерных изделий; где и как можно применять такие изделия; как осознанно управлять структурой и физико-механическими и/или химико-биологическими свойствами, реально синтезируемых ФГМ и объемных изделий MEMS/NEMS на их основе, как синергетизм нескольких технологических отраслей знания (лазерные технологии, порошковая металлургия, компьютерное моделирование) позволяет получать новые функциональные материалы (изделия), которые невозможно синтезировать другими способами.

В Самарском филиале Физического института им. П.Н. Лебедева РАН при непосредственном участии автора впервые в России был спроектирован и создан экспериментальный стенд для исследования физико-химических процессов при СЛС/П и синтеза объемных изделий; разработан и успешно применяется программно-аппаратный комплекс по управлению процессами графического представления данных по геометрии объемного изделия, самого послойного СЛС и его интерактивной диагностики. Используемые в работе стенда научно-технические решения являются оригинальными и составляют ноу-хау его разработчиков.

В процессе исследовательской работы были разработаны и апробированы теоретико-экспериментальные методики определения оптических, теплофизических свойств порошковых композиций, применяемых в СЛС/П; методики исследования пористой структуры поверхности на основании фрактального подхода, поиска оптимальных режимов послойного СЛС/П; структурно — чувствительная методика измерения удельного электросопротивления и исследования эффекта памяти формы (ЭПФ) на ее основе.

Впервые были предложены и защищены патентами РФ металлополимерные (МПК), биметаллические (БПК) и реакционноспособные порошковые композиции для технологии СЛС/П. На базе этих порошковых композиций предложены и также защищены патентами РФ способы послойного синтеза мезоструктурных изделий, находящихся применение на практике: ФГ-материалов и изделий на их основе; фильтрующих элементов и катализаторов; пористой керамики на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) с наполнителями; медицинских имплантатов из титана, никелида титана (с добавкой гидроксиапатита (ГА)).

Автор надеется, что оригинальные результаты, полученные им самим и в соавторстве с коллегами и изложенные в данной монографии, будут с интересом встречены научно-технической общественностью, учеными, инженерами и студентами старших курсов соответствующих материаловедческих специальностей.

Глава 1

ОСНОВЫ ПОСЛОЙНОГО СИНТЕЗА ОБЪЕМНЫХ ИЗДЕЛИЙ

1.1. Быстрое прототипирование — основные направления и идеология синтеза объемных изделий

В настоящее время скорость и стоимость внедрения в производство новой техники напрямую зависят от эффективности работы каждой технологической цепочки на всех этапах, от конструирования и проектирования изделия до создания его первоначального макета в натуральную величину. Резко ускорить прохождение этих этапов помогают внедряющиеся во всем мире высокотехнологичные методы 3-мерного компьютерного моделирования и создания твердых копий деталей машин.

Актуальным является также задача сведения комплекса типовых процессов в единый технологический процесс (установку), позволяющий в сжатые сроки (несколько часов вместо нескольких месяцев) изготовить прототипы инструментов и изделий с любой степенью сложности (внутренней или внешней поверхности) и точности, без предварительных затрат на подготовку оснастки [1].

Наряду с этим, умение изготавливать единичные копии моделей сложной формы в таких сферах человеческой деятельности, как протезирование, реставрационные работы, является не менее актуальным.

Таким образом, в рыночных условиях конкуренция требует, чтобы новые изделия (продукты) были бы как можно более быстро и дешево разработаны, произведены и представлены на рынок. Стандартные многоступенчатые процедуры конструирования и проектирования не способны отвечать этим требованиям сегодняшней динамики производства. Процессы проектирования и производства должны быть непосредственно интегрированы в процедуру обработки. Сокращение временных циклов изготовления продукции и увеличение номенклатуры изделий, наряду с возрастающими требованиями по качеству, неизбежно должны были бы привести к развитию этих новых тенденций на рынке конструирования, проектирования и создания новой техники и продукции. Так как большинство издержек современного производства относится именно к этой фазе, то очевиден высокий потенциал ускорения темпов развития для тех стран, компаний и производств, которые осознали эти проблемы и внедряют эти новшества у себя. Речь идет об объединении развитых уже в достаточной мере систем автоматического проектирования — САПР (англ. термин — Computer Aid Design (CAD), профессиональные пакеты программ — AUTOCAD, Solid Work, 3D-Компас, CATIA, Pro-Engineer, 3D Studio и т. д.) с новой высокой технологией послойного синтеза объемных изделий деталей машин (англ. термины — Rapid Prototyping & Manufacturing, Solid Free Form Fabrication и т. п.) [1–3].

В основе своей процессы быстрого прототипирования (БП) состоят из следующих шагов: подготовка геометрического образа трехмерного объекта, формирование поперечных сечений изготавливаемого объекта, послойное наложение этих сечений в процессе синтеза и комбинирование слоев из конкретного материала. Таким образом, чтобы создать физический объект, этим процессам требуются данные лишь о поперечных сечениях; кроме того, исчезают следующие проблемы, часто возникающие в связи с другими производственными процессами [409].

— Отпадает необходимость в топологическом проектировании и распознавании по элементам, поскольку планирование процессов, в ходе которого используется эта информация, не требуется. Нет нужды преобразовывать элементы конструкции в элементы изготовления. Достаточно иметь трехмерную поверхностную или твердотельную модель детали, на основе которой будут сгенерированы данные о поперечных сечениях.

— Не требуется определять геометрию пустого пространства, поскольку в ходе процессов БП материал добавляется, а не снимается, как это делается на станке с ЧПУ.

— Не нужно определять несколько наборов оборудования или сложные последовательности обработки материала, поскольку деталь изготавливается за один прием.

— Нет необходимости рассматривать конструкции зажимов и креплений¹⁾.

— Не нужно проектировать и изготавливать формы и штампы, так как процессы БП являются безынструментальными.

На рис. 1.1 представлены данные одного из ежегодных отчетов признанного в мире БП-аналитика Терри Волерса (Wohlers Associates, США) [410], где отме-

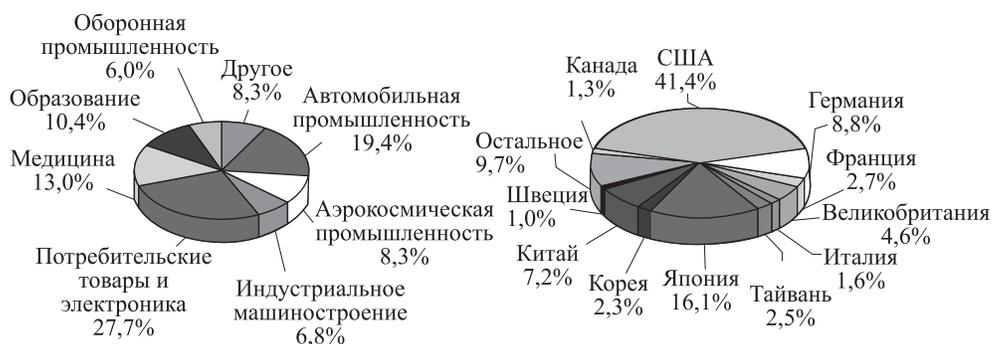


Рис. 1.1. Распределение технологий БП по отраслям и по странам

чены основные направления применений технологий БП в промышленности и на потребительском рынке. Данные этих схем не нуждаются в комментариях и лишний раз свидетельствуют о том, что БП безусловно является «критической» технологией и поэтому страна не занимающаяся ее развитием и внедрением не может называться передовой технологической державой.

Таким образом, технология БП нужна для:

— проверки на выполнимость новых понятий (концепций) проекта;

¹⁾ Некоторые процессы могут требовать создания вместе с деталью поддерживающих структур (см. разд. 1.2.3).

- оценки пригодности/работоспособности разрабатываемых новых сложных механизмов;
- возможности параллельной разработки нового изделия (программы) в нескольких направлениях;
- реализации высокой точности, скорости и воспроизводимости копий деталей и машин;
- возможности прямого использования этих копий в тестовых испытаниях;
- изготовления эталон-моделей и мастер-форм в технологии литья.

Совмещение технологий CAD и RP&M предлагает превосходные инструментальные средства и процедуры, которые позволяют быстро и эффективно (в стоимостном плане) преобразовать виртуальные (компьютерные) образы (изделий) в рыночные продукты (см. рис. 1.2 из отчета [410]).

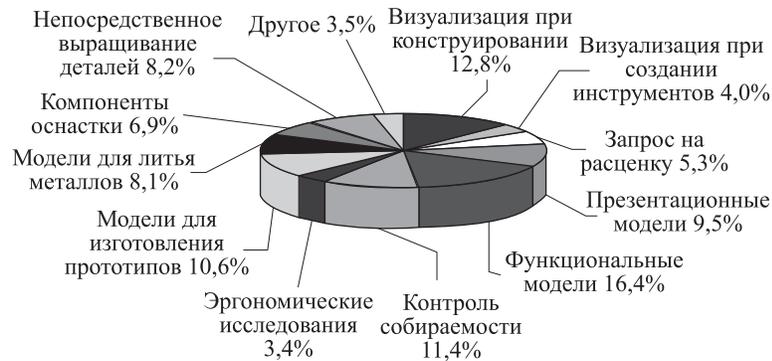


Рис. 1.2. Задачи, решаемые в технологии БП

Другими словами, для пользователей этой технологии можно отметить следующие выгоды:

- уменьшение time-to-market (времени до поступления продукта на рынок);
- сокращение ошибок и проблем уже на стадии проектирования;
- высокую конкурентоспособность;
- улучшенное качественное управление производством;
- авторскую защиту понятий (концепций) проекта.

Последнее десятилетие XX века было отмечено бурным развитием различных способов (методик, техник) реализации технологии БП, которых к настоящему времени известно несколько десятков. Заметим, что некоторые из них даже не используют лазерное излучение (ЛИ) и поэтому лежат вне сферы научных интересов настоящей монографии. Ниже в данной главе будут названы и кратко описаны основные методики, с помощью которых удастся реализовать технологию БП. В сжатой схематичной форме изложены основные шаги по синтезу 3-мерных изделий деталей машин — от компьютерной модели в среде САПР до послойного «выращивания» готовых макетов деталей на современных установках. Показаны преимущества и недостатки конкретных методик БП, а также направления их применений.

1.2. Компьютерный дизайн и программное обеспечение станда по БП

Изготовление любого трехмерного изделия начинается с прорисовки конструктором его внешней и внутренней формы с точным указанием всех типоразмеров в натуральную величину в среде упомянутых выше графических САПР. Не следует забывать и о более простом, но и дорогом с практической точки зрения способе — трехмерном сканировании поверхности (см. разд. 1.3 и рисунки 1.23, 1.24). В обоих случаях результатом работы оказывается файл, содержащий всю информацию об объекте в цифровом формате. Поскольку каждому графическому пакету присущ свой формат представления данных (например, *.3DS, *.IGS, *.DXF, *.WRL, *.SAT), российскому потребителю RP&M-технологий приходится использовать условно-бесплатное программное обеспечение (freeware, shareware), позволяющее преобразовать информации из одного графического формата в другой.

Для того чтобы облегчить работу конструкторов-проектировщиков, в самой технологии БП был создан и свой специальный стандарт представления данных об объекте. Формат STL (от слова Stereo Lithography) файла был первоначально разработан для процесса лазерной стереолитографии, но в последующем взят за основу для других процессов послойного синтеза [4]. В настоящее время он является общепринятым графическим стандартом представления данных о модели для всех систем БП. Широкие возможности по его сжатию (архивации) и передаче в сети Интернет позволяют организовать процесс создания изделия оптимально и мобильно [1, 2, 5].

В основе компьютерного описания формата STL, как впрочем, и некоторых других, лежит метод 3-мерной триангуляции поверхности модели. Простейшая 3-мерная триангуляция поверхности изделия осуществляется треугольниками и может быть сглажена геометрическими фигурами более высокого порядка (рис. 1.3), за счет

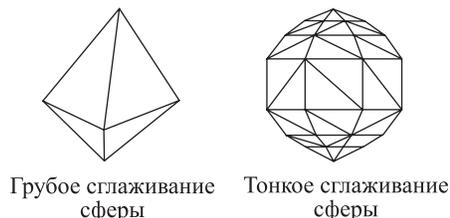


Рис. 1.3. Триангуляция сферы

чего достигается высокая точность и воспроизводимость синтезируемой поверхности. «Поверхностные» треугольники определяются (нумеруются) с учетом направления узлов (вершины треугольников) по часовой стрелке (рис. 1.4), а также с учетом подобных узлов в вершинах треугольников. При отсутствии перекрытия, очевидно, модель будет иметь промежутки, а неточное совпадение узлов означает ошибку триангуляции. Вектор нормали направлен кнаружи (рис. 1.4 справа).

STL-файл может быть представлен в ASCII-формате или в бинарном формате, при этом текстовая и бинарная версия STL-файла совместимы не полностью. Бинарная версия содержит дополнительную информацию об атрибутах, которая может

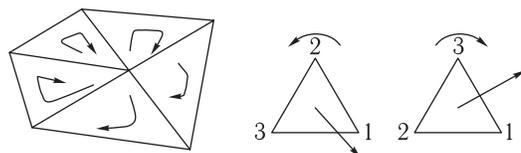


Рис. 1.4. Правила обхода вершин треугольников на поверхности 3D-объектов и направление нормали ячейки в формате STL

использоваться. Формат ASCII предназначен для целей отладки и тестирования. Перечислим, для начала, основные преимущества формата STL.

- Структура STL-файла очень проста, поскольку он содержит только список плоских треугольников. Трехмерную модель можно преобразовать в формат STL с помощью стандартных алгоритмов плоской триангуляции. Точностью выходных данных можно легко управлять, и возникающие вырождения минимальны.

- Любая форма трехмерной геометрии может быть преобразована в триангулированную модель ввиду широкой применимости имеющихся алгоритмов поверхностной триангуляции.

- Если рабочее пространство машины для БП мало по сравнению с размером модели, STL-файл модели необходимо разбить на несколько частей, которые смогут уместиться в этом пространстве. С STL-файлом эту операцию выполнить легко. Однако разбитые STL-файлы должны проверяться на корректность индивидуально.

Охарактеризуем теперь недостатки указанного формата.

- Хранящиеся в файле данные о нормалях ячеек являются избыточными, поскольку эти данные можно получить из списка вершин ячеек путем их обхода в определенном порядке. Кроме того, координаты одних и тех же вершин фигурируют в файле неоднократно, поскольку каждая вершина принадлежит более чем одной ячейке. С другой стороны, исходная трехмерная модель несет в себе полезную информацию о геометрии, топологии и материале объекта. Эту информацию можно было бы использовать для дальнейших расчетов — определения направления наращивания, создания поддерживающих структур, проверки объема преобразованной модели.

- Проблема STL заключается в его относительно неудачном способе представления кривых поверхностей, которые можно аппроксимировать лишь треугольными ячейками. Ошибки округления в STL, возникающие при арифметических операциях с плавающей точкой, порой оказываются значительными из-за отсутствия топологической информации о модели.

Следующим важным шагом является разбиение виртуального (компьютерного) изображения объекта на сечения, по которым в последующем и будет осуществляться процесс послойного синтеза вещественной копии.

Общий метод определения промежутка (т.е. пустоты) в модели при ее сечении плоскостями может быть следующим. При испускании геометрического луча из одного угла (т.е. вершины поверхностного треугольника) он должен, пройдя через объемную фигуру, попасть в другой угол (т.е. другую вершину поверхностного треугольника), что означает — объект целый (рис. 1.5, 1.6). Если это не так — в объекте существует пустота.

Кратко описанный выше метод графического представления данных и соответствующий ему стандарт были использованы нами при создании программ, управляю-

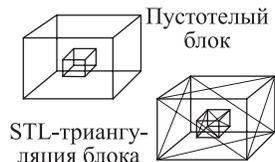


Рис. 1.5. Метод поиска пустоты в объекте

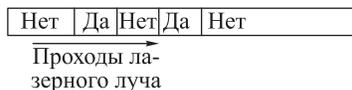


Рис. 1.6. Развертка лазерного луча при одиночном проходе

щих процессом лазерного спекания (гл. 2). Имея файл с координатами сечений 3-мерного объекта, нужно было разработать также и программу «развертки», т. е. описать путь, по которому будет осуществляться сканирование лазерного луча по каждому слою сечения. При лазерном проходе (рис. 1.6) излучение от лазера может достигать поверхности порошкового материала (и тогда в данном месте будет происходить спекание/сплавление) при открытой лазерной заслонке — «ДА». Или, наоборот, при закрытой заслонке поверхность не будет подвергнута лазерному воздействию (ЛВ) — «НЕТ».

Если грани поверхностных треугольников заранее при графической обработке сечений не сведены, то в промежутках спекания не будет, что может привести к неожиданным результатам при синтезе (рис. 1.7). Другая проблема может возникнуть при графическом представлении полосы Мёбиуса (рис. 1.8). Поскольку внут-

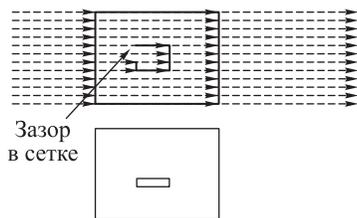


Рис. 1.7. Развертка лазерного луча при заштриховке сечения детали. Модель с внутренней «пустотой» будет иметь проблему, так как тестовый луч проходит через зазор в триангуляционной сетке

Рисунок ленты Мёбиуса

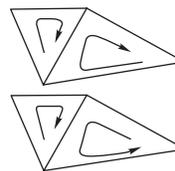


Рис. 1.8. Правила обхода для «сложной» поверхности. Программные утилиты 3D systems Co. для проверки геометрии STL-файлов

ренняя поверхность полосы непосредственно переходит в ее внешнюю поверхность, то должны существовать графические утилиты (программы) для разрешения таких ситуаций. Можно задать определенные параметры, с помощью которых оператор мог бы контролировать общее число треугольников в фасетной аппроксимации при использовании транслятора. Иначе говоря, при создании STL-файла из трехмерной модели можно контролировать величину отклонения фактической поверхности модели от аппроксимирующих ее треугольных ячеек по нормали. Заметим, что больший объем STL-файла приводит к увеличению времени расщепления при генерации поперечных сечений и большему объему файла сечений, но зато повышает точность. Время изготовления изделия от размера STL-файла не зависит.

Таким образом (рис. 1.9), управляющая программа с STL-файлом содержит сведения о всех сечениях данной модели, всех составных частях модели (здесь

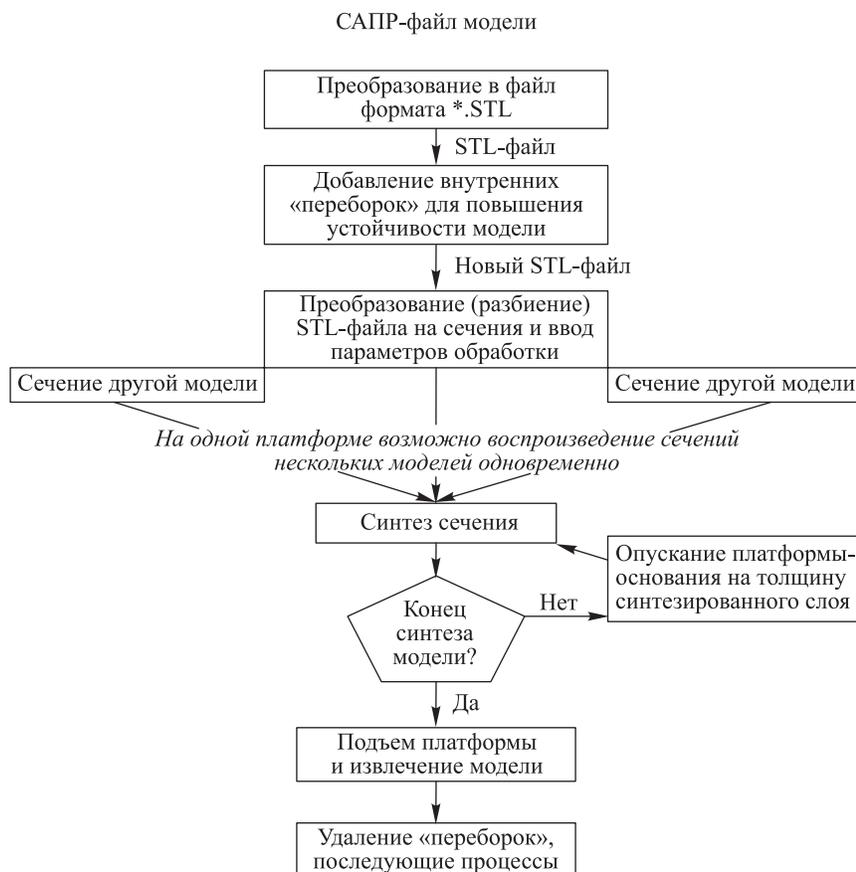


Рис. 1.9. Блок-схема управляющей программы обработки с STL-файлом

несколько файлов может быть использовано), величинах допустимых отклонений по уровню на один слой порошковой композиции при опускании платформы. В более продвинутых версиях управляющих программ учитываются допуски, сводящие к минимуму деформацию (усадку) отдельных слоев, ступенчатость боковых граней изделия и т. д.

Ниже будут описаны некоторые проблемы представления данных для процессов БП, методики триангуляции, правильный выбор ориентации центра масс и расположения сечений в пространстве относительно самой детали и/или платформы и т. п., применимые в том числе и для методики селективного лазерного спекания (СЛС) [2, 5, 6, 409].

1.2.1. Контроль представления данных в STL-файле и исправление ошибок.

Как отмечалось, STL-файл, созданный программой твердотельного моделирования, может содержать в себе ошибки, даже если исходная трехмерная модель не имела

дефектов. Вслед за авторами [1–4, 409] попробуем систематизировать виды ошибок, возникающих в STL-файле.

1. Предполагается, что ячейки STL-файла должны образовывать набор замкнутых оболочек, заключающих в себе объект. Но если какая-либо из ячеек отсутствует, оболочка получает «прокол», в результате чего образуется «зазор» (рис. 1.10). Как

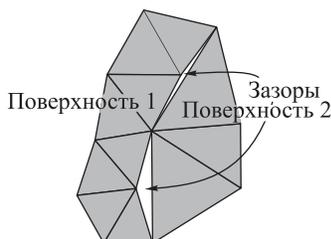


Рис. 1.10. Зазоры в STL-файле

следствие, отсутствует четкое различие между внутренней и внешней областью. Кроме того, при расщеплении STL-файла, имеющего зазоры, в слоях могут создаваться незамкнутые контуры, которые порождают случайные векторы при изготовлении детали.

2. Нормали некоторых ячеек могут быть обращены (рис. 1.11), в результате чего они окажутся несогласованными с направлением наружу, которое имела исходная поверхность.

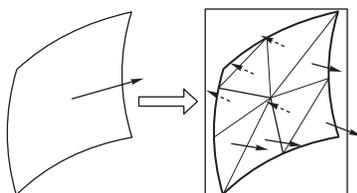


Рис. 1.11. Обращенные нормали в ячейке

3. Нормали ячеек, хранимые в STL-файле, могут не совпадать с нормальными, рассчитанными по вершинам соответствующих ячеек. Ячейки могут пересекаться неправильно, т. е. в каких-либо местах, кроме своих сторон; могут быть и перекрывающиеся ячейки (рис. 1.12).

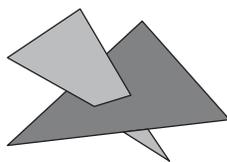


Рис. 1.12. Пересечение двух треугольников не по сторонам

4. Неверные геометрические алгоритмы, закрывая зазоры в STL, могут по ошибке создавать внутренние стенки и структуры, что может приводить к неоднородному

затвердеванию материала. Ошибку с появлением внутренней стенки иллюстрирует рис. 1.13.

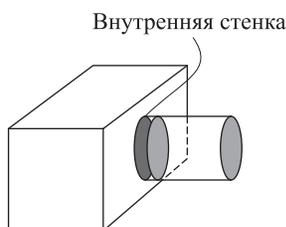


Рис. 1.13. Ошибка STL-модели с появлением внутренней стенки

5. STL-файл может иметь несогласованные значения допусков, если он создан путем объединения двух различных файлов. Кроме того, могут существовать зазоры на пересечении двух объединенных STL-моделей.

6. Ячейки могут быть вырожденными. Вырожденные ячейки — это такие ячейки, которые не занимают конечной площади и, соответственно, не имеют нормали. Есть два типа вырождения ячеек: топологическое и геометрическое. Топологическое вырождение происходит, когда две или более вершины ячейки совпадают. Оно не влияет на геометрию или связность остальных ячеек, поэтому топологически вырожденную ячейку можно просто отбросить. Геометрическое вырождение происходит, когда все вершины ячейки различны, а все стороны коллинеарны. Такая геометрически вырожденная ячейка не имеет нормали, однако содержит неявную топологическую информацию о том, как связаны соседние ячейки, т.е. как сопрягаются две поверхности. Оба типа вырожденных ячеек демонстрирует рис. 1.14.



Рис. 1.14. Вырождение ячеек в STL-файле: *a* — геометрическое вырождение — вырожденный треугольник с тремя различными вершинами; *б* — топологическое вырождение — вырожденный треугольник с тремя совпадающими вершинами — *точка*; *в* — топологическое вырождение — вырожденный треугольник с двумя совпадающими вершинами — *линия*

Если в STL-файле обнаружены ошибки, то прежде чем производить расщепление, необходимо предпринять некоторые дополнительные действия в отношении файла. Исправление ошибочного STL-файла требует больших вычислительных ресурсов, что является серьезным недостатком формата STL. Существует ряд коммерческих программных пакетов для проверки и исправления STL-файлов. К ним относятся 3D Verify от 3D Systems и MagicsRP от Materialise [412].

1.2.2. Определение направления наращивания изделия. Поскольку все объекты изготавливаются послойно, определяющим фактором является выбор направления наращивания слоев [2]. Он влияет на многие ключевые аспекты процесса БП, включая качество отделки поверхности, длительность изготовления, требуемое

количество поддерживающих структур и «запертые объемы». Следует признать, что выбор направления наращивания осуществляется, в основном, методом проб и ошибок, а может и вовсе не рассматриваться. Несколько направлений наращивания, соответствующих принципиальным аспектам процесса, показаны на рис. 1.15. В зависимости от предполагаемого способа использования детали пользователь может пожертвовать быстротой изготовления в пользу большей разрешающей способности или точности. Обычно наиболее важна точность изготовления детали, следующим по значимости является эстетический фактор, а длительность изготовления несколько менее критична в сравнении с традиционными способами синтеза.

Более высокая разрешающая способность кривых поверхностей достигается путем ориентации их в горизонтальной плоскости перпендикулярно лазерному лучу. Наклонные поверхности, идущие вдоль оси расщепления, будут иметь явственный «ступенчатый» вид (рис. 1.16). Высота каждой ступеньки — это толщина слоя в дан-



Рис. 1.15. Оптимальные направления наращивания

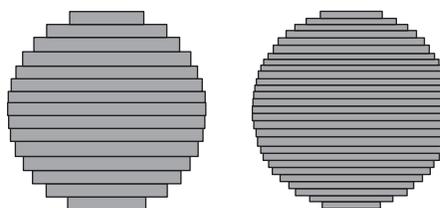


Рис. 1.16. Ступенчатый вид кривой поверхности

ном месте детали. Для некоторых случаев ориентации детали может потребоваться поддерживающая структура.

Под термином «запертый объем» понимается количество исходного материала, заключенное в обрабатываемой области. Таким образом, запертые объемы могут существовать в вогнутых областях, действующих как контейнеры. Исходный порошок заперт, если его невозможно удалить из контейнера. Соответственно, в зависимости от ориентации одна и та же вогнутая область может запереть необработанный порошок, а может и не запереть его. Если образуется запертый объем, иногда бывает необходимо изготовить деталь со спускным отверстием, а после затвердевания заполнить это отверстие. В таком процессе, как ламинирование, запертые объемы не допускаются, поскольку удаление лишнего материала, находящегося в запертом объеме, практически невозможно. Автоматическое обнаружение запертого объема обычно осуществляется компьютерной программой.

Поскольку методология процесса БП отличается от методологии традиционного производственного процесса, для обеспечения эффективного использования данного метода необходимо внести некоторые коррективы. Прежде всего, время, требуемое для изготовления множества прототипов деталей с помощью системы БП, можно коренным образом сократить, изготавливая несколько деталей одновременно. В БП время, затраченное на изготовление прототипа, зависит не от количества деталей, а от общего числа слоев. Тесно расположив несколько деталей в подходящем объеме, можно изготовить их одновременно. Однако подбор расположения в интерактивном режиме — утомительный процесс, не гарантирующий достижения оптимального

размещения всех деталей, и поэтому в общем случае он недостаточно хорош. Поскольку задача трехмерной упаковки является недетерминированной, решаемой за полиномиальное время, оператор системы БП не может ее решить оптимально. Поэтому требуется эффективный алгоритм размещения множества деталей в рабочем объеме, и в некоторых программных продуктах, таких как MagicsRP от Materialise, предусмотрена функция полуавтоматической упаковки [410].

1.2.3. Поддержки. Поддержки, т.е. внутренние или внешние «переборки» (рис. 1.17), создаются на стадии компьютерной разработки 3-мерного вида моде-

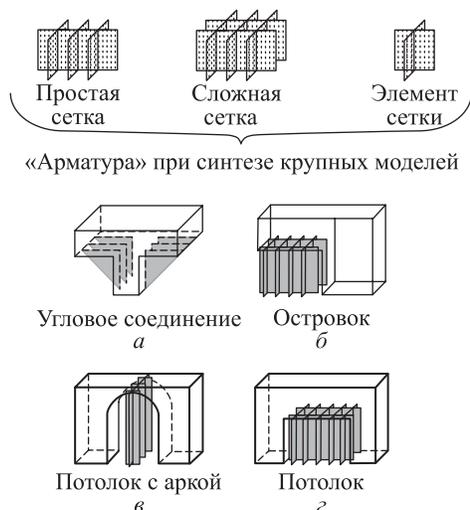


Рис. 1.17. Примеры «поддержек»

ли при помощи различных программ (например Solid Concepts, Лос-Анжелес, Калифорния). Они позволяют: стабилизировать выступы, консоли на краях модели; предотвращать расслаивание в сложных участках модели; корректировать возможное искривление слоев на платформе; легко отделять синтезированную модель от основания-платформы; облегчать синтез сложных моделей, создавая их из нескольких частей.

Очень важно эффективно сформировать поддерживающую структуру, отражающую геометрию детали. Например, избыточность поддерживающих структур приводит к увеличению времени проектирования и изготовления, а недостаточность — к получению негодных деталей. Качество конструкции поддерживающей структуры целиком и полностью зависит от возможностей программного обеспечения для БП. Обычно для автоматической генерации поддерживающей структуры используются программы MagicsSG и Bridgeworks.

Они необходимы по следующим причинам. Во-первых, они гарантируют, что формователь слоя (или разравнивающий валик) не ударится о платформу при нанесении первого (нижнего) слоя. Во-вторых, поддерживающие структуры обеспечивают равномерность толщины слоя вне зависимости от возможной деформации платформы. Любые неоднородности принимает на себя слой поддерживающих структур, поэтому слой детали имеет одинаковую толщину во всех местах. В-третьих, они обеспечивают

простоту снятия готовой детали с платформы. В четвертых, условия (режимы) спекания у основания платформы (где имеется высокий теплоотвод) существенно отличаются от режимов спекания в объеме — сгладить эти отличия позволяет продуманное построение системы поддержек. Обычно поддерживающие структуры имеют неплотный контакт с платформой для облегчения последующего извлечения детали. Поддерживающая структура должна также следовать периферийной части нижнего слоя детали, включая углы. Поддержка всей нижней плоскости детали ограничивает ее тенденцию к изгибанию под собственным весом по мере наращивания следующих слоев. Однако на практике край поддерживающей структуры делают отступающим внутрь от края нижнего слоя детали. Это позволяет избежать поломки краев при удалении поддерживающей структуры. Распространенной практикой является изготовление ячеистого пьедестала (рис. 1.18), что позволяет легко удалять поддерживающую структуру и минимизировать влияние высокого теплоотвода в платформу.

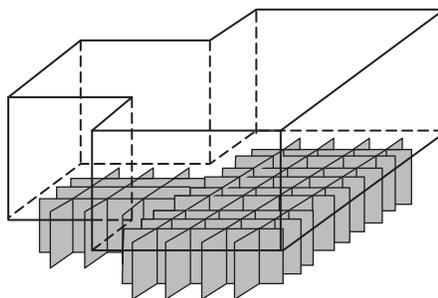


Рис. 1.18. Генерация ячеистого шаблона для пьедестала

Поддерживающие структуры требуются также [409], когда деталь имеет «островки» (island) или нависающие части. «Островком» называется часть детали, не связанная с какой-либо другой частью данного слоя (см. рис. 1.17, б). В этом случае островок присоединяется к платформе или к самой детали путем проектирования профиля островка на поверхность платформы или предыдущего слоя детали. Соединение с предыдущим слоем может быть предпочтительно, если островок располагается высоко над платформой, поскольку это сокращает длительность изготовления. Нависшие части также следует поддерживать с помощью треугольных подпорок, называемых клиньями (gussets) (см. рис. 1.17, а). Выступ может изгибаться под собственным весом, если его не подпирать. Арки или выпуклые поверхности поддерживают себя сами, поскольку величина уступа между соседними слоями мала и поддерживающие структуры не требуются. Но если поверхность является плоской, обращенные вниз поверхности следует поддерживать (рис. 1.17, в и г) тоже.

Во многих системах твердотельного и поверхностного моделирования предусмотрен режим сборки, в котором пользователь может моделировать поддерживающие структуры, глядя или опираясь на геометрию детали.

1.2.4. Расщепление и объединение, стиль и шаг решетки при послойном синтезе. Как отмечалось в разд. 1.2 (рис. 1.9) [2, 409] на стадии расщепления и слияния деталь и поддерживающие структуры рассекаются компьютером на серию

параллельных горизонтальных плоскостей. Результатом являются файлы сечений, состоящие из расположенных слоями друг над другом поперечных сечений. Расстояние между поперечными сечениями — это толщина слоя. Толщина слоя выбирается исходя из упомянутого выше эффекта «ступенек». Нижний предел толщины слоя определяется разрешающей способностью управления подъемным механизмом платформы, а верхний — мощностью лазера и скоростью сканирования. После того как файлы сечений для детали и поддерживающих структур созданы, они объединяются, так что деталь и ее поддерживающие структуры могут изготавливаться вместе как единое целое. Если одновременно на одной платформе должны изготавливаться несколько деталей, файлы сечений всех деталей и поддерживающих структур объединяются таким образом, что поперечные сечения, принадлежащие одному и тому же слою, интерпретируются как поперечное сечение одной детали.

Внутренняя решетка (*internal hatch*) — это метод заштриховки конкретного сечения детали или объема внутри границ. Поскольку заштриховка производится путем сканирования лучом лазера конечного диаметра по точкам, то практически невозможно полностью просканировать внутренность детали, т. е. заполнить точками какую-либо плоскость сечения. Однако выборочное сканирование может обеспечить структурную жесткость, а необработанные области оставляются до процедуры пост-обработки. Таким образом, сначала очерчиваются границы, а затем сканируется внутренность, для чего используется тот или иной стиль [409], причем почти все передовые процессы изготовления деталей, стремящиеся повысить точность изготовления, сосредотачиваются на минимизации эффектов внутреннего напряжения.

1. Трехлинейная решетка (*Tri-Hatch*) состоит из линий, параллельных оси X , а также линий под углом 60° и 120° к оси X . Это дает внутреннюю структуру из равнобедренных треугольников. Шаг между этими линиями чаще можно варьировать. Трехлинейная решетка была самым распространенным шаблоном сканирования.

2. Метод *WEAVE* (*3D Systems*) использует решетку из линий, параллельных осям X и Y . Например, на рис. 1.18 ячеистый шаблон для подпорки-основания можно создать с помощью метода *WEAVE* с большим шагом решетки. Для более тонких слоев необходимо уменьшать шаг решетки.

3. Стиль *STAR-WEAVE*, являющийся производным от *WEAVE*, вводит три новых понятия: шахматная решетка (*staggered hatch*), чередование последовательности (*alternate sequencing*) и сокращенная решетка (*retracted hatch*). В акрониме «*STAR-WEAVE*» буквы «*ST*» обозначают шахматную решетку, «*A*» — чередование, а «*R*» — сокращенную решетку. Различия между обычной и шахматной решеткой иллюстрирует рис. 1.19. При сканировании по методу *STAR-WEAVE*, поскольку вектора решетки n -го слоя смещены ровно на половину шага обычной решетки ($E_V/2 = h/2$) по отношению к векторам решетки $(n - 1)$ -го слоя, какие-либо следы микротрещин исчезают. Кроме того, этот метод позволяет уменьшить концентрацию напряжений вдоль более слабых областей между векторами. Стратегия четные/нечетные (рис. 1.19) такова: на первом этапе сканируется каждый четный проход (из пары проходов, общим числом проходов n); на втором этапе сканируется каждый нечетный проход (из пары проходов, общим числом проходов n). Различные способы реализации проходов с номерами $(n + 1, \dots, n + i)$ также показаны на рис. 1.19 [524].

Термин чередование последовательности означает, что последовательность рисования линий чередуется от слоя к слою. В этом случае векторы X и Y бу-

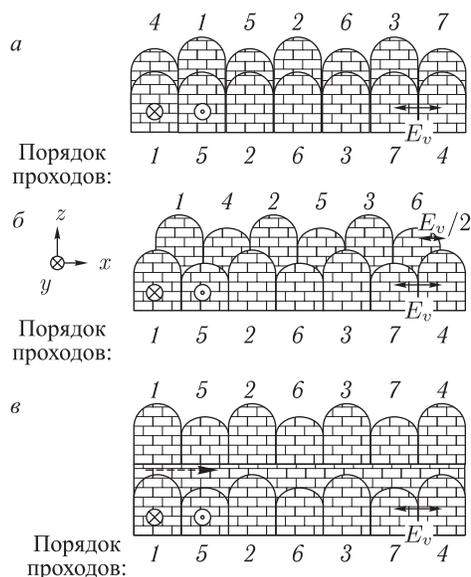


Рис. 1.19. Сравнение стилей решеток (цифрами пронумерована последовательность проходов): *a* — обычное наложение проходов; *б* — шахматная решетка; *в* — крестообразный порядок

дуг чередоваться в порядке, определенном последовательностью рисования. Так, например, в четных слоях первыми могут рисоваться векторы \mathbf{X} , а в нечетных — векторы \mathbf{Y} . Более того, направление рисования векторов также чередуется. Соответственно, например, в n -м слое векторы \mathbf{X} рисуются первыми в направлении от передней стенки платформы к задней стенке. В $(n + 1)$ -м слое векторы \mathbf{X} рисуются вторыми (после векторов \mathbf{Y}), причем в направлении от задней стенки платформы к передней. В сокращенной решетке каждый вектор, \mathbf{X} либо \mathbf{Y} , проведен так, что он соединен только с одной из границ. Противоположный конец вектора решетки отстоит от соответствующей границы на небольшое расстояние. Один из таких оптимальных вариантов, разработанных в ENISE (Франция) схематически изображен на рис. 1.20 [524].

4. Метод QuickCast позволяет повысить точность изготовления деталей, используемых в качестве моделей при литье по выплавляемым моделям. Когда выяснилось, что тепловое расширение твердых моделей приводит к ломке даже самых прочных оболочек, стало очевидно, что модели необходимо изготавливать с поддерживающей структурой в виде внутренней решетки с большим шагом, которая фиксировала бы внешние границы детали. Варьируя шаблон решетки, с тем чтобы обеспечить возможность удаления излишков исходного материала, можно изготавливать квазиполые модели, позволяющие успешно отливать твердые металлические детали. Поскольку квазиполая структура шаблонов в методе QuickCast требует меньшего количества материала, связывающего соседние слои, внутренние напряжения в «зеленой детали» ослабляются. Искажения при окончательном отверждении также снижаются, поскольку меньшее количество материала подвергается усадке.

Чтобы создать квазиполую структуру по методу QuickCast, необходимо изготовить объект с большим шагом решетки. Говоря математическим языком, объект

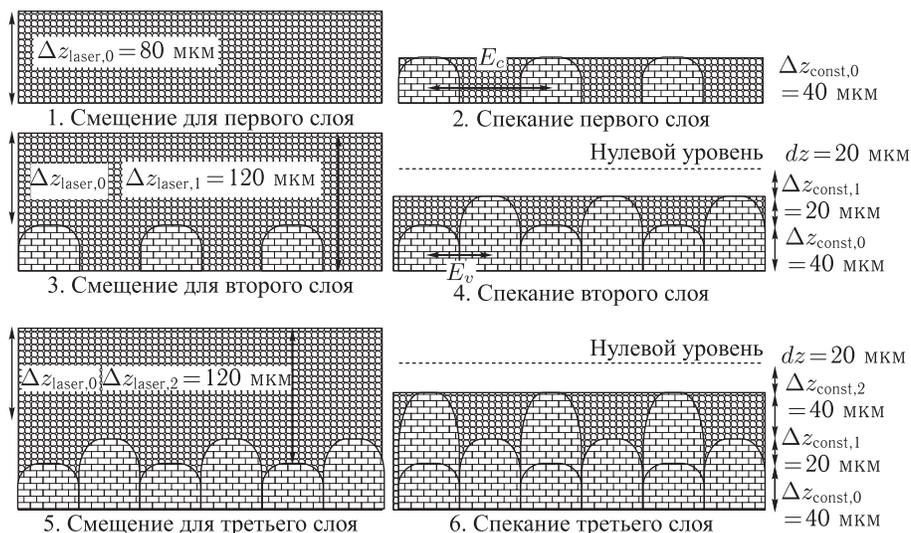


Рис. 1.20. Оптимальное спекание второго и последующих слоев от основания платформы. Смещения (Δz_i) указаны для металлического порошка

должен быть односвязным. Если в произвольном месте топологически односвязного шаблона умышленно создать спускное отверстие, а еще в одном его месте создать относительно небольшое вентиляционное отверстие, устраняющее частичный вакуум, который в противном случае неминуемо образовался бы, то исходный материал сможет покинуть шаблон. Шаблоны решетки для метода QuickCast показаны на рис. 1.21.

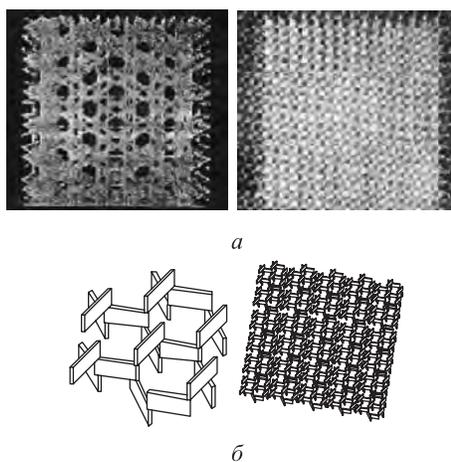


Рис. 1.21. Шаблоны решетки QuickCast: *a* — в QuickCast версии 1.1 используется решетка из равносторонних треугольников и смещенных квадратов; *б* — в QuickCast версии 2.0 используется шестиугольная решетка для построения более слабых шаблонов, которые легко выжигаются при литье по выплавляемым моделям

1.3. Процессы скоростного фрезерования и скоростного копирования

Быстрая инструментовка или скоростное фрезерование (Rapid Tooling; рис. 1.22) — новый термин, появившийся на рубеже XXI столетия, с несколько размытым определением. Первоначально он использовался лишь применительно к БП, но потом

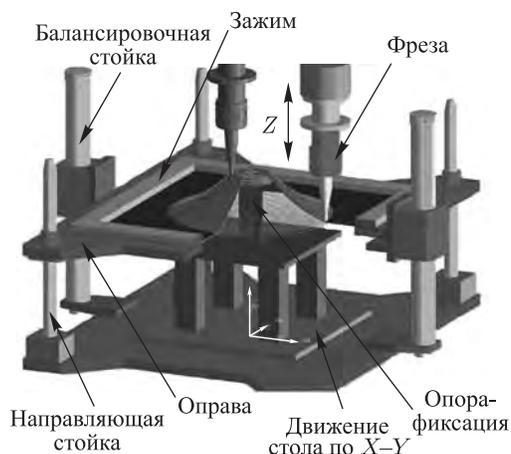


Рис. 1.22. Создание изделия при обработке фрезой

стал применяться для описания всех процессов, позволяющих быстро изготавливать инструменты. Сюда относятся процессы обработки (например, высокоскоростная резка, технология лазерного формования) и процессы БП. Если говорить о БП, то быстрая инструментовка включает в себя несколько подходов, различающихся числом инверсий шаблона. Увеличивая число инверсий, можно повысить надежность продукта, но стоимость его при этом будет расти, а точность изготовления — уменьшаться.

1. Прямая обработка — ACES-литье под давлением (Direct AIM) фирмы 3D Systems, RapidTool фирмы DTM, Soliforg и литье с прямым изготовлением оболочковых форм (DSPC) являются методами прямой инструментовки.

2. Одноинверсные методы (single-reverse methods) предназначены для непосредственного преобразования различных шаблонов БП в литые детали из других материалов. Литье по выплавляемым моделям, аэрозольное металлическое литье и вулканизационное литье из силиконовой резины являются одноинверсными методами.

3. Двухинверсная обработка и трехинверсная обработка может быть реализована широко разрекламированным методом 3D Keltool (3D Systems) [410].

Быстрое копирование или обратное проектирование (Reverse Engineering) — это способ получения трехмерных данных об объекте в компьютеризированной форме из физических моделей или продуктов. Он имеет явные преимущества в смысле сокращения времени прохождения продукта от стадии проектирования до выхода на рынок, а также эффективного использования вкупе с другими технологиями экономии времени, такими как БП и тиражирование. Процесс реинжиниринга состоит из

двух фаз: оцифровка, или измерение детали, и трехмерное моделирование детали на основе данных оцифровки рис. 1.23.



Рис. 1.23. Ручной 3-мерный сканер Metrological XG с программным пакетом Silma XG

Поверхности, определенные по данным оцифровки, обрабатываются и превращаются в твердотельную модель, которую можно экспортировать в STL-файл (рис. 1.24). Перенеся STL-файл на машину для БП, можно изготавливать копии



Рис. 1.24. HandyScan 3D — портативная измерительная система для БП, применяемая в автомобилестроении, авиации, медицине, археологии. На выходе формат SMM-файла, совместимый с STL

отсканированной модели. Трехмерные сканеры являются основным инструментом для автоматизированного процесса оцифровки. Ряд графических пакетов (Magics) включают в себя опцию — интерфейс оцифровки полученных данных с 3-мерных сканеров и поддерживаемых сканерами форматов представления данных.

1.4. Методики быстрого прототипирования

Как уже отмечалось выше, в настоящее время известно более нескольких десятков методик БП, от экзотичных (например, freeze water method (FWM) — метод послойного замораживания воды для выращивания изделий из льда), до коммерчески успешных (SLA, SLS, LOM, FDM и т. д.). В табл. 1.1 представлены основные

Таблица 1.1
 Основные патенты технологии быстрого прототипирования (информация взята с любезного разрешения владельца веб-сайта по быстрому прототипированию Эварда Дженда CASTLE ISLAND Co. (США), <http://home.att.net/~grrat/museum/mp.htm>)

Год	№ патента США	Название изобретения	Изобретатель	Правообладатель	Область технологического применения
1	2	3	4	5	6
1. Исторические предшественники					
1976	3 932 923	Method of generating and constructing three-dimensional bodies	DiMatteo P. L.	Dunell Electronics Co.	Рейжиниринг (обратное проектирование или копирование) и числовое программное управление быстрого прототипирования (ЧПУ БП)
1977	4 041 476	Method, medium and apparatus for producing three-dimensional figure product	Swainson W. K.	Formigraphic Engine Co.	Однослойная стереолитография и ее предшественники
1981	4 247 508	Molding process	Housholder R. F.	Hico Western Products Co.	Предшественники селективного лазерного спекания (СЛС) в общем
1982	4 323 756	Method for fabricating articles by sequential layer deposition	Brown C. O., Breinan E. M., Kear B. H.	United Technologies Co.	Наплавка
2. Основные патенты технологий быстрого прототипирования					
1986	4 575 330	Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography	Hull C. W.	UVP, Inc., патент приобретен 3D Systems, Inc.	Стереолитография
1987	4 665 492	Computer automated manufacturing process and system	Masters W. E., Easley	ВРМ, Inc.	Распыление термопластов (подобно струйной печати)

Таблица 1.1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
1988	4 752 352	Apparatus and method for forming an integral object from laminations	Feigin M.	Helisys, Inc., в дальнейшем Cubic Technologies, Inc.	Ламинирование листовым материалом
1988	4 752 498	Method and apparatus for production of three-dimensional objects by photo solidification	Fudim E. V.	Light Sculpting, Inc.	Автоматически контролируемый дизайн (экспозиция фотополимера через маску)
1988	4 775 092	Method and apparatus for building a workpiece by deposit welding	Edmonds D. P., McAninch M. D.	Babcock & Wilcox Company	Объемная наплавка (объемная (3D) сварка)
1989	4 863 538	Method and apparatus for producing parts by selective sintering	Deckard C. R.	Board of Regents, Техасский университет, патент приобретен DTM, Inc., позднее приобретен 3D Systems	Селективное лазерное спекание (С,ЛС)
1990	4 961 154	Three dimensional modeling apparatus	Pomerantz I., Cohen-Sabban J., Bieber A., Kamir J., Katz M., Nagler M.	Scitex Co. Ltd., патент приобретен Cubital Inc.	Отверждение на твердом основании (УФ облучение через фотомаску)
1991	5 059 266	Apparatus and method for forming three-dimensional article	Yamane M., Kawaguchi T., Kagayama S., Higashiyama S., Suzuki K., Sakai J., Imaeda M., Inaishi K., Okaza	Brother Kogyo Kabushiki Kaisha	Струйный фотополимер
1992	5 088 047	Automated manufacturing system using thin sections	Bynum D. K.	—	Электрофотографическое нанесение

Таблица 1.1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
1992	5 121 329	Apparatus and method for creating three-dimensional objects	Crump S. S.	Stratasys, Inc.	Послойная заливка экструдруемым расплавом (нити из термопластов, полимер + керамика)
1992	5 126 529	Method and apparatus for fabrication of three-dimensional articles by thermal spray deposition	Weiss L. E., Prinz F. R., Gursoz L. E.	Carnegie Mellon University	Нанесение через маску
1992	5 136 515	Method and means for constructing three-dimensional articles by particle deposition	Helinski R.	—	Струйная печать с добавлением поддерживающего материала
1992	5 141 680	Thermal stereolithography	Almqvist T. A., Smalley D. R.	3D Systems, Inc.	Многоструйная печать
1993	5 182 170	Method of producing parts by selective beam interaction of powder with gas phase reactant	Marcus H. L., Lakshminarayan U., Bourell D. L.	Board of Regents, Техасский университет	Селективная лазерная наплавка
1993	5 203 944	Method for fabrication of three-dimensional articles by thermal spray deposition using masks as support structures	Prinz F. B., Weiss L. R., Adams D. A.	—	Послойное создание литьевой формы
1993	5 204 055	Three-dimensional printing techniques	Sachs E. M., Haggerty J. S., Cima M. J., Williams P. A.	Массачусетский технологический институт, патент приобретен Z Corp., Soligen, ProMetal и другими компаниями	Трехмерная печать (струей клеевого материала)

Таблица 1.1 (окончание)

1	2	3	4	5	6
1993	5 257 657	Method for producing a free-form solid-phase object from a material in the liquid phase	Gore D. W.	Inste, Inc.	Струйная печать расплавленным металлом
1996	5 506 607	3-D model maker	Sanders Jr., Royden C., Forsyth J. L., Philbrook K. F.	Sanders Prototypes Inc., переименован в Solidscape, Inc., патент приобретен Sanders Design International	Струйная печать с добавлением поддерживающего материала
1996	5 529 471	Additive fabrication apparatus and method	Khoshevis B.	Университета Южной Калифорнии	Контурное ремесло
1997	5 640 667	Laser-directed fabrication of full-density metal articles using hot isostatic processing	Freitag D. W., Beaman J. J., Bourell D. L.	Попечительский Совет Техасского университета	Селективное лазерное спекание (СЛС) + горячее изостатическое прессование (ГИП)
1998	5 786 562	Method and device for producing three-dimensional bodies	Larson R.	Argcam Limited	Плавление электронным пучком
1998	5 837 960	Laser production of articles from powders	Lewis G. K., Milewski J. O., Cremers D. A., Nemes R. B., Barbe M. R.	Попечительский Совет Калифорнийского университета	Лазерное порошковое формование
1998	5 847 958	Rapidly making a contoured part	Shaikh F. Z., Brogley M. A., Burch C. E., Grab G. A., Grenkowitz R. W., Novak R. F., Rigley M. R.	Ford Global Technologies, Inc.	Метод ламинирования листовым материалом на ЧПУ
2000	6 027 630	Method for electrochemical fabrication	Cohen A. L.	Университет Южной Калифорнии, патент приобретен Microfabrics	Электрохимическое изготовление
2001	6 253 116	Method and apparatus for rapid freezing prototyping	Zhang, Wei, Leu, Ming C., Ji, Zhiming, Yan, Yongnian	Технологический институт Нью-Джерси	Метод быстрой заморозки

патенты технологии БП. На данный момент общее число патентов, касающееся как самой технологии БП, так и ее ответвлений (Rapid Tooling — быстрое прототипирование оснастки, Rapid Reverse Engineering — быстрое копирование, Medical RP — медицинские приложения, наконец, архитектура и искусство), превышает несколько сотен.

Далее в разд. 1.4.1–1.4.7 представлено схематичное описание наиболее известных методик БП. Это сделано не столько с целью показать некоторые преимущества или недостатки самих методик, но, в большей мере, чтобы отметить их взаимосвязь и подчеркнуть, как физические и технологические идеи, реализованные в одной методике, «перетекали» в другие методики. Особое внимание будет уделено работе с порошковыми материалами, а именно методам SLS и DMD, как главному направлению изложения в данной книге.

1.4.1. Лазерная стереолитография. Лазерная стереолитография (англ. термин — Stereo Lithography Apparatus (SLA)) является одним из первых и наиболее развитым в технологическом плане способом синтеза объемных изделий. Впервые предложена Чарлзом Хеллом (Charles Hall) в 1986 г. В настоящее время известны установки по стереолитографии SLA-250, SLA-500, SLA-700 и т. д. (здесь цифры, как принято в технологии БП, обозначают рабочий объем камеры для синтеза). В ванне можно синтезировать сразу несколько изделий. Ванна с полимером обычно вмещает ~20–200 литров. Установки производятся компанией 3D Systems Inc. (90% всего рынка уже в 1991 г., технологические установки производятся с 1988 г.). Существуют подобные установки у других производителей: SOMOS (Dupont), Teijin Seiki (Токио, Япония), SOUP (СМЕТ, Токио, Япония), JCS (Sony, Токио, Япония). Несколько установок произведено в России (ИПЛИТ РАН, Шатура).

Блок-схема на рис. 1.25 описывает процесс стереолитографии.

Физика процесса (рис. 1.26) основана на поглощении фоточувствительным полимером ЛИ конкретной длины волны, в результате чего в месте поглощения наблюдается процесс радикальной полимеризации, т. е. отверждения полимера.

Процесс синтеза модели осуществляется на платформе, которая расположена в ванне с полимером (рис. 1.27). После отверждения текущего слоя основание-платформа вместе с моделью опускается вниз (~0,5–1,3 мм) и поверхность модели заполняется неполимеризованной жидкостью. Далее нивелирующее устройство удаляет излишки жидкого полимера с поверхности. Заметим, что амплитуда колебаний жидкости при заполнении должна быть заранее выверена. При этом сфокусированный лазерный луч все время остается на поверхности полимера и по заранее подготовленному САД-программой контуру обрабатывает (полимеризует) следующий слой.

При отверждении происходит усадка полимера. Эта усадка может привести к изменению объема жидкости в ванне и должна все время контролироваться. В случае отклонения уровень восстанавливается (рис. 1.28). Минимальные толщины слоев составляют от 50 до 500 мкм, в зависимости от типа полимера. Чем тоньше отвержденные слои, тем точнее, «глаже» боковая поверхность модели (см. рис. 1.16), но, с другой стороны, процесс идет дольше. Когда модель готова, платформа поднимается над уровнем жидкости, излишки олигомера стекают. После выемки модели из ванны она помещается в печь для дополнительного отверждения полимера (пост-обработка).



Рис. 1.25. Блок-схема процесса лазерной стереолитографии

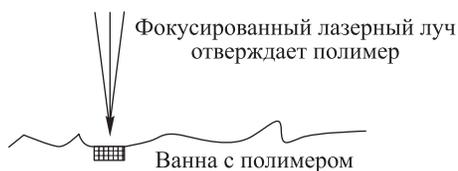


Рис. 1.26. Физика процесса

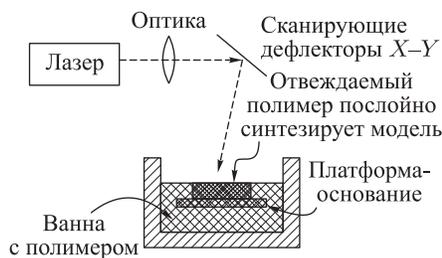


Рис. 1.27. Процесс синтеза слоя

Лазерная мощность составляет 10–200 мВ (чем она больше, тем быстрее идет процесс полимеризации). В стереолитографии используются, в основном, He–Cd или Ag-ионный лазеры, работающие в области УФ-излучения (длина волны 320–370 нм). Возможно использование самоподстраивающейся оптики для верификации фокусного расстояния до места обработки (рис. 1.29).



Рис. 1.28. Шаги платформы за цикл синтеза

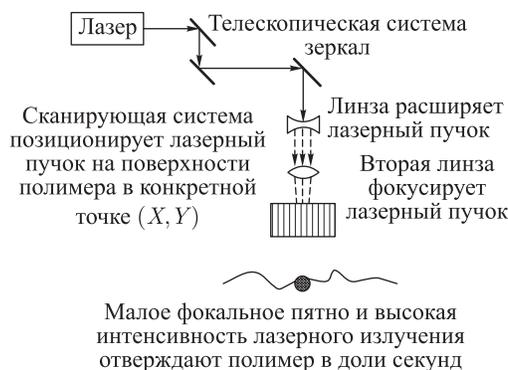


Рис. 1.29. Адаптивная система фокусировки

X–Y-дефлекторы представляют собой два управляемых компьютером зеркала и изображены на рис. 1.30. Выбор типа полимера также влияет на скорость синтеза.

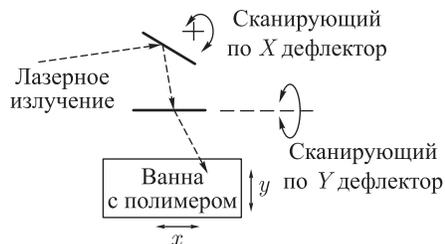


Рис. 1.30. Устройство сканирования ЛИ

Фотополимер светочувствителен и токсичен. Поэтому ванна должна быть защищена от света и имеет проточную вентиляцию. В процессе пост-обработки используется ультрафиолетовое излучение мощных ламп, которое окончательно отверждает полимер. Время синтеза составляет час или более, после отверждения полимер теряет свою токсичность.

Данная методика синтеза имеет следующие преимущества:

- установка полностью автоматизирована и работает без вмешательства оператора;
- точность воспроизведения модели высокая;
- острые края моделей заполняются полимером, что уменьшает склонность к расслоению;
- получил широкое распространение.

Его недостатки:

- длительное время на пост-обработку (16 и более часов);
- усадка полимера при отверждении, приводящая к деформациям формы поверхности, а следовательно, уменьшающая точность воспроизведения;
- химическая токсичность полимера и чистящих ванну средств;
- ограниченное количество возможных для использования типов полимеров и их высокая цена $\sim \$100-200$ за литр;
- необходима высокая техническая подготовка персонала и затраты на обслуживание оборудования;
- при синтезе необходимы «переборки»;
- требуются работы по удалению этих переборок после синтеза;
- если деталь имеет вырезы внизу, то верхнее поперечное сечение детали имеет большую площадь, чем нижнее.

Изготовленная методом стереолитографии фигурка герба РФ (ИПЛИТ, Шатура) изображена на рис. 1.31. Однако не все проблемы метода лазерной стереолитографии решены полностью:

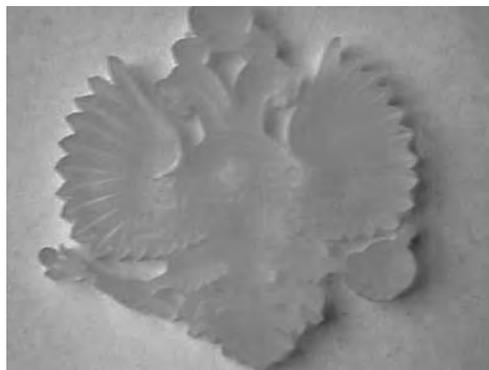


Рис. 1.31. Фигурка герба РФ

- уменьшение времени экспозиции для увеличения производительности процесса приводит к деформациям;
- большинство частей модели отверждается до времени их непосредственной экспозиции за счет переоблучения слоев;
- возможно смещение слоев за счет перекрытия проходов ЛИ при экспозиции, а также за счет предыдущих экспозиций;
- установки чувствительны к вибрации.

Приложения, где может быть использована методика связаны с ее особенностями:

— отвержденный полимер хрупок, поэтому, в основном, ее используют при концептуальном проектировании;

— она хорошо подходит для сборочного конструирования более сложных композиционных моделей, возможно нанесение слоя резины или металла (становится менее хрупким);

— она используется в технологии литья по выплавляемым формам в качестве мастер-форм, эталон-моделей, для изготовления опоки, из которой в последующем сама 3-мерная модель выпаривается, а в пустоты заливается расплав металла.

Традиционные производители смол (олигомеров) — фирмы SOMOS и 3D Systems. Протекционистскими мерами они контролируют рынок исходных материалов для SLA, держат их стоимость на высоком уровне и фактически имеют с этого дополнительную и немалую статью дохода. Фирма Дюпон (Dupont) также создает материалы для стереолитографии, которые обладают более высокой прочностью и менее хрупки. В 2004 г. 3D Systems предложила новый фотополимер — Accura SI 50 SL, с характеристиками АБС-пластика, а также Bluestone нано-композитную резину. Стоимость SLA 7000 сейчас составляет ~\$800 000. В этом же году 3D Systems анонсировала машину Viper NA для стереолитографии, как замену серии SLA. Особенностью новой машины является возможность синтеза в двух ваннах из разных материалов. Методом стереолитографии получены волокна высокой прочности. Удешевить процесс возможно, используя в установке управление УФ-излучением из оптоволокна. Модели больших размеров синтезируются по частям, а затем склеиваются по блокам. В качестве клея может быть тот же полимер, который отверждается под УФ-лампой. Возможна добавка в полимер порошков металлов или керамики, что изменяет (порой даже и ухудшает) свойства полимера, да и усложняет процесс синтеза [7]. Широкая гамма отливок может быть создана по литьевым формам из полимерных эталон-моделей. На базе этой методики синтеза впервые был опробован метод конечных элементов для расчета тепловых полей при полимеризации и определения напряжений-деформаций, приводящих к нежелательному искривлению полимеризуемой поверхности и расслоению деталей [8, 9]. Медицинские приложения также впервые были реализованы именно с использованием стереолитографических моделей [10, 11]. Поскольку количество проданных в мире установок по стереолитографии на начало XXI века превышало все установки, основанные на других методиках БП, на примере лазерной стереолитографии как «локомотиве» технологий БП отрабатывались физические и технологические основы послойного ЛСОИ (воспроизводимость формы, оптимизация исходных материалов, позиционирование лазерного луча, методы сканирования обрабатываемой поверхности, варьирование энергии ЛИ за счет мощности, скорости сканирования и диаметра пятна лазерного источника и т. д.). С учетом специфики полученные знания были перенесены на другие, в том числе и нелазерные способы синтеза объемных изделий.

1.4.2. Селективное лазерное спекание. Метод селективного лазерного спекания (СЛС) является альтернативным способом создания объемных моделей по отношению к методу стереолитографии, поскольку реализуется практически аналогично. Проблемы и положительные стороны объемной стереолитографии имеют место и здесь. Однако существуют серьезные основания надеяться на большую экономичность метода СЛС за счет дешевизны отечественных порошковых материалов,

а также на возможность создания моделей, отличающихся повышенной прочностью и большими функциональными возможностями.

Порошковый материал послойно спекается ЛИ. Для этой методики нужны мелкодисперсные термопластичные порошки, с хорошей вязкостью и быстро затвердевающие, например полимеры, воск, нейлон, керамика или металлические порошки с добавкой легкоплавкого связующего. Методика предложена впервые Карлом Деккардом (Carl Deckard) в 1989 установки начали производиться фирмой DTM Corp. (Sinterstation 2000, 2500 и т.п., фирма теперь принадлежит 3D Systems) в США и EOS GmbH в Германии. В рабочей камере порошок предварительно подогревается до температуры, несколько меньшей, чем температура плавления легкоплавкой фазы.

Синтезируемая модель расщепляется в компьютере на сечения по информации из файла *.STL и после разравнивания валиком порошка по поверхности зоны обработки, ЛИ CO₂-лазера (длина волны излучения 10,6 мкм) спекает требуемый контур, затем новый слой порошка насыпается, разравнивается (рис. 1.32), и процесс

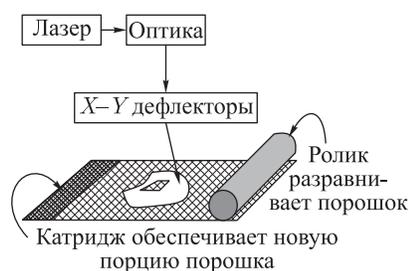


Рис. 1.32. Устройство разравнивания порошковой смеси

повторяется. Когда модель готова, она извлекается из камеры, а излишки порошка удаляются встряхиванием или зачисткой специальным шпателем.

В данной методике «подпорки» не нужны, так как сам порошок поддерживает спекаемую модель, а удаляемый порошок можно использовать повторно, как и полимер в стереолитографическом методе. Медленное остывание порошкового объема предотвращает от значительных деформаций формы изделия.

Мощность лазеров в СЛС-установках составляет не более 50–100 Вт в ИК-диапазоне (длина волны обычно 10,6 мкм, теперь есть установки с длиной волны 1,06 мкм). Контроль уровня порошка в камере осуществляется аналогично процессу стереолитографии. Сканирование ЛИ по направлениям X–Y также подобно описанному ранее. В камеру возможна подача азота, аргона, чтобы избежать окисления при нагреве порошков. Производительность процесса была около ~1,5–2,5 см по высоте за час.

Таким образом, преимущества метода СЛС:

- нетоксичные, недорогие материалы;
- использование широкого спектра порошков: от литейного воска до полимеров для соединения сложных и/или крупный деталей;
- отсутствие поддержки;
- малые деформации и напряжения.

К недостаткам можно отнести:

- высокую шероховатость;

- пористость моделей (хотя это может найти применения);
 - необходимость формирования первого слоя из подобного материала для снижения термических эффектов;
 - изменяемая плотность моделей (это и плюс, и минус);
 - необходимость чистки всей камеры при изменении порошкового материала.
- Развитие технологии идет по пути внедрения:
- новых порошковых материалов (в том числе субмикронных размеров);
 - повышения мощности ЛИ (для металлических порошков) и получения более прочных изделий.

На практике для металлических порошков, когда частицы покрыты термопластическим связующим материалом или добавлено легкоплавкое связующее, используется процесс косвенного жидкофазного спекания (ЖФС) (см. гл. 3, 4). Под лучом лазера связующий материал расплавляется и свободно связывает («склеивает») частицы металлического порошка, образуя желаемую форму, которая называется green part. В этом случае достаточно, чтобы мощности лазера хватало для расплавления связующего, как правило более легкоплавкого, материала. Затем green part подвергается обработке в печи, в ходе которой связующий материал выжигается, а частицы металлического порошка связываются за счет обычных механизмов спекания. Получившаяся деталь носит название brown part. Без дальнейшей обработки деталь будет довольно пористой из-за наличия пустот, которые ранее занимали частицы связующего материала. Чтобы снизить пористость, в печь помещается еще один материал — инфильтрант. Этот металл расплавляется при рабочей температуре печи и проникает в поры детали за счет капиллярного эффекта. Данный метод используется для изготовления форм для литья непосредственно по их геометрическим моделям. Ресурса таких форм достаточно для изготовления от 2500 до 10 000 деталей-прототипов. Таким образом, такой процесс СЛС требует, так же как и SLA-метод, ряда дополнительных операций (пост-процессы), что отразилось в его названии — Non Direct SLS. Однако последние годы активно внедряется метод Direct SLS (DSLS), предполагающий изготовление функциональных изделий непосредственно на установке (см. разд. 2.1).

К настоящему времени известно большое количество опробованных материалов для СЛС:

1) однокомпонентные — поликарбонат [12, 28, 41, 63, 182, 204, 206, 208], нейлон [25, 52, 53], железо [15, 191, 218, 223], титан [18, 42, 47, 86, 231, 304, 304], медь [30];

2) многокомпонентные и интерметаллидные системы (Ni, Al, Ti, W их карбиды и интерметаллиды, сплав INCONEL 625, Ti-6Al-V, Mo-Cu, Cu-Ni, Cu-Sn, Cu-Sn-Ni, Fe-Cu, бронза-Cu₃P, WC-Co, TiC-Ni/Co/Mo, TiCN-Ni, TiB₂-Ni, ZrB₂-Cu, Fe₃C-Fe) [13, 14, 30, 33, 40, 50, 51, 67, 75, 76, 81, 82, 192, 254, 263, 267, 268, 270, 280, 281, 291, 293, 298, 301, 309];

3) низко- и высоколегированные стали [16, 17, 23, 24, 54, 72, 74, 191, 223];

4) конструкционная (ZrO₂, Al₂O₃, Al₂O₃-Al₄B₂O₉, Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃, Si₃N₄-Al₂O₃, Ti-Zr-Al/Al₂O₃, Ti+ZrO₂, ZrO₂-Al₂O₃-Al, ZrO₂-Al-Y₂O₃) [19-21, 27, 32, 42, 46, 85, 361] и сегнетоэлектрическая (Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃, Bi₄Ti₃O₁₂, Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Cr_xO₄, BaFe_{12x}Cr_xO₁₉) [22, 73, 315-318, 327-329] керамики; керамо-(Al₂O₃ + полиметилметаакрилат) [26] и пьезопласты (ЦТС + PVDF) [375].

Реализовано совмещение процесса СЛС с процессами горячего изостатического прессования (на базе сплавов INCONEL 625, Ti-6Al-4V) [31, 40, 51, 84] и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) (смеси на основе TiO_2+C+Al , $Ni+Ti$, $Ni+Al$, $Ti+Al$, $PbO+ZrO_2+TiO_2$, $Li_2CO_3+Fe_2O_3+Cr_2O_3+FeBaO_2+Fe_2O_3+Cr_2O_3+Fe$) [29, 192, 254, 263, 267, 268, 270, 280, 281, 291, 293, 298, 301, 309, 315–318, 327–329]; с химическими реакциями с участием газовых добавок (получение SiN из $Si+N_2$, SiC/Si_3N_4 из $C_2H_2/Si(CH_3)_4$ и NH_3 , AlN , TiN из N_2) [34–37, 44, 91]; с процессом гелевого литья (ЦТС-керамика + полимер) [77]; с послойным нанесением покрытий (Al/Cu на стекло) [83]. Наконец, как альтернатива СЛС в [217] предложен нелазерный метод селективного спекания (Selective Inhibition Sintering) путем подогрева любым нагревательным элементом ингибитора (изопропиловый спирт, органические растворители, силикон, пероксид водорода и т. п.), предварительно внесенного в разровненный порошковый слой через сопло (см. аналогию с методом трехмерной печати в разд. 1.4.6).

Изучены оптические [18, 82, 174], термические [47–49, 60, 63, 88, 179] свойства, микроструктура и механика [26, 28, 53, 54, 58, 63, 64, 67, 70, 88, 242, 250, 304, 305] синтезируемых изделий и порошков на их основе. Развита одно-, дву- и трехмерные модели для расчетов тепловых полей методами конечных элементов [41, 43, 48, 49, 68, 92], модели клеточных автоматов [201] и конечных разностей [44, 61, 71, 88, 90, 91, 93, 179, 174, 186, 187, 200, 214, 399, 406], а также напряжений и деформаций в спекаемых изделиях [48, 49, 57, 186, 187, 201]. Изделия, синтезируемые методом СЛС, находят применение в качестве фильтров [38, 52, 62, 80, 343, 345, 351]; медицинских имплантатов (на базе Ti , гидроксиапатита, $NiTi$, $NiTi+HA$) [39, 55, 56, 59, 62, 80, 86, 89, 280, 281, 286, 291, 293, 320]; электродов для электроразрядных машин [45, 65, 78, 79, 407]; деталей машин-роботов [66]; функциональных градиентных изделий и интеллектуальных микроустройств (MEMS) [69, 87, 130, 215, 320, 341, 375, 399].

В апреле 2005 г. 3D Systems анонсировала машину — Sinterstation Pro (рис. 1.33), которая включает кроме модуля БП станцию для очистки изделия от излишков



Рис. 1.33. Машина Sinterstation Pro с дополнительными модулями

порошка, модуль для восстановления свойств порошка после его многократного использования, замкнутую систему контроля за процессом синтеза, возможность предварительного подогрева рабочей камеры, генератор азота, камеру охлаждения [410]. Pro 230 имеет рабочий объем $550 \times 550 \times 750$ мм и стоит $\sim \$750\,000$. Другой продукт фирмы — Sinterstation HiQ (апгрейд известной серии машин Vanguard). Тогда же

3D Systems было предложено два новых порошковых материала: DuraForm Flex — пластик с резиноподобными свойствами, DuraForm AF — полиамид, наполненный алюминием.

Европейский производитель EOS GmbH сейчас производит серии машин EOSINT P (для работы с термопластичными материалами), EOSINT S (печной песок), EOSINT M (металлические порошки; рис. 1.34). Индексы 250, 385, 750 характеризуют размеры зоны построения. В машинах серии 700 используются два лазера, что позволяет существенно увеличить скорость построения модели. Из порошковых материалов фирмой EOS в последние годы были предложены металлополимерный порошок (30% Al + нейлон), смесь для тонких стенок (~ 2 мм) — UL94, в работе кобальт-хромовые, титановые, железо-никелевые сплавы и даже золото.

Фирма Phenix Inc. разработала машину для СЛС (PM100 см. на рис. 1.35, PM250 — цифрой обозначен рабочий объем), отличительной особенностью, которой



Рис. 1.34. DSLS(M)-процесс — установка EOS M250Xtended (спекаемый объем $250 \times 250 \times 180$ мм, CO_2 -лазер мощностью 240–180 Вт, толщина слоя 0,02 мм, точность $\pm 0,05$ мм)



Рис. 1.35. Внешний вид установки для СЛС фирмы Phenix

является интегрированная в технологический процесс печь (до 900°C) для синтеза керамических изделий (порошки Al_2O_3 , ZrO_2 их смеси). Машина оснащена волоконным лазером (50 и 100 Вт) с диаметром пятна ЛИ ~ 60 мкм, она может работать с микронными порошками (~ 10 мкм) и создавать слои ~ 20 мкм.

Реализация метода СЛС, особенности программно-аппаратного комплекса по СЛС объемных изделий деталей машин, разработанного и действующего в Самарском филиале Физического института им. П. Н. Лебедева РАН, будут описаны в гл. 2.

Селективное спекание электронным пучком, ультразвуком. Аналитики БП считают очень перспективными разработку шведской фирмы ARCAM AB (Gothenburg, Sweden), в которой процесс спекания (сплавления) порошков осуществляется

в вакууме при воздействии на него электронного пучка (рис. 1.36). Машина EBM — Electron Beam Melting S12 (~ \$499 000) может работать с порошками нержавеющей



Рис. 1.36. Машина фирмы ARCAM AB

стали, смеси Inconel, титановыми и кобальт-хромовыми сплавами. Работа в вакууме позволяет избежать нежелательного окисления, азотирования и прочих процессов, которые наблюдаются при ЛВ на воздухе, а высокий КПД электронной обработки в сравнении с лазерной обеспечивает хорошие перспективы для данной методики на производстве при получении полностью литых изделий.

Еще один флагман порошковой технологии БП Concept Laser GmbH (машина M3 Linea стоимостью \$550 000) создал установку, объединяющую в едином подходе процессы лазерной маркировки, наплавки порошка и лазерной обработки. Установка оснащена системой восстановления отработанного порошка. Работа идет с порошками нержавеющей и инструментальной стали, сплавами железо-медь, кобальт-хром, Inconel. При толщине сплавляемого слоя ~25–100 мкм с диаметром лазерного луча 0,15–0,2 мм (Nd-YAG-лазер) удается получать практически литые изделия. Титановые и алюминиевые порошки находятся в стадии разработки.

Порошки металлов, керамику можно спекать (сплавлять) под воздействием ультразвука (метод Ultrasonic Consolidation (UC), Solidica Inc) [410]. УЗ-концентратор и 2D-координатный стол позволяют восстанавливать лопатки турбин с точностью $\pm 0,075$ мм. Отсутствие значительного нагрева порошка полезно при работе с электронными компонентами.

1.4.3. Послойное создание литьевой формы. Метод послойного создания литьевой формы (англ. термин — Shape Deposition Manufacturing (SDM)) идейно отличается от ранее описанных методик тем, что послойно синтезируется не само изделие, а форма, используя которую можно далее отлить объемное изделие [94]. Впервые предложен Мерцем и Принцем (Merz & Prinz) в 1994 г. в Карнеги-Меллон и Стенфордском университетах.

Процесс вытачивания формы для отливки может быть осуществлен посредством 3/5-позиционного координатного стола, оснащенного: 1) механическими фрезами различного типа; 2) электро-разрядным аппаратом; 3) лазерной режущей головкой и т. п. Внутренность формы заполняется поддерживающим материалом (рис. 1.37), что важно для сложно-контурных деталей. Перед стадией литья поддерживающий материал удаляется (выжигается). Принципиальная особенность SDM-методики в том, что удастся полностью решить проблему деламации (расслоения) объемного

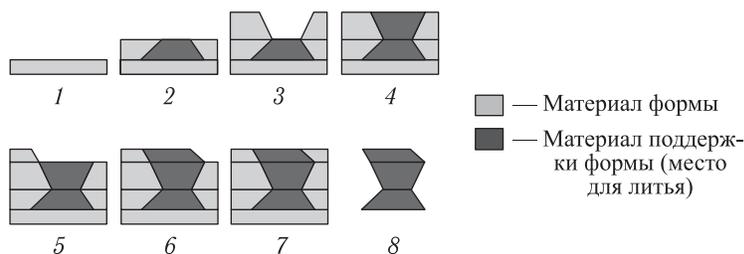


Рис. 1.37. Основы методики послойного создания литейной формы

изделия, характерную для других методик. Сами отливки выполняются из различных материалов — воска, полиуретана, керамики, металлов.

Более того, в процессе отливки можно чередовать материалы, создавая функционально-градиентное (ФГ) изделие. Эта плодотворная идея впервые была реализована именно SDM-методом (инвар (Fe-Ni-сплав) + TiC) [95, 101, 127]. Внутри изделия могут быть внедрены (сформированы из разнородных материалов) термодпары [97], решетка Брэгга [96, 98] и т. п. Это позволяет создавать микросенсоры (MEMS-устройства (гл. 6) для контроля температуры, напряжений) и внедрять их в готовые детали машин (лопатки турбин [99], микроторы электродвигателя [100], микродозаторы и т. п.). Такие мезоподходы (под мезоструктурами (3D-объектами) мы далее будем понимать структуры с размерами от 10–100 мкм до 1–10 мм) также были впервые опробованы на базе SDM-методики.

1.4.4. Послойная заливка экструдруемым расплавом. Процесс послойной заливки экструдруемым расплавом полимера (англ. термин — Fused Deposition Modeling (FDM)) был предложен Скоттом Крапом (Scott Crump), а компания Stratasys Co., США выпускает установки с 1992 г.

Концепция этого нелазерного процесса включает предварительный подогрев ленточного (или нитевидного) материала и затем контролируемую экструзию (выдавливание) расплава и укладку его в объемное изделие. Материал поступает на катушках длиной ~926 м, его стоимость от \$175 до \$260. Диаметр сечения нити ~0,127 см.

Основной частью установки является экструдруемая головка (рис. 1.38), через которую дозированно подается материал, предварительно подогретый до температуры плавления. Он скрепляется с предыдущим слоем. Головка перемещается в направле-

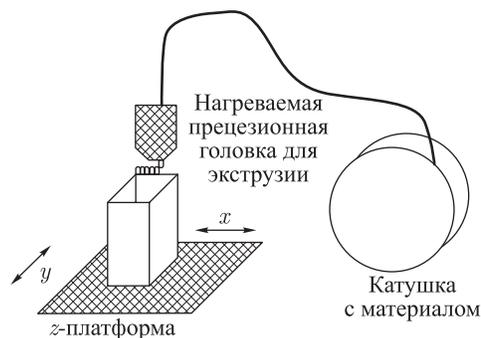


Рис. 1.38. FDM-процесс

нии X – Y или сам координатный стол позиционируется, синтезируя модель слой за слоем. Платформа опускается на толщину одного слоя, и процесс повторяется.

В качестве материалов для ленты (нити) используется литейный воск, пластик, толщины наносимых слоев 50–760 мкм, смена материала требует времени. Новые материалы для FDM — смеси поликарбоната и АБС-пластика (2005 г). Современная линейка FDM-машин имеет названия Vantage, Titan, Maxum, а их стоимость ~ \$100 000–250 000.

Среди преимуществ метода FDM отмечают такие, как использование материалов, с которыми легко работать; быстрое переоборудование с материала на материал; низкая стоимость затрат; высокая производительность; точность ± 127 мкм; минимальный контроль оператора; нетоксичность материалов; компактная установка; низкие температуры переработки.

К недостаткам относят то, что заметны швы между слоями; головка экструдера должна все время работать — двигаться, иначе материал застынет и засорит ее; могут потребоваться подпорки; мала сдвиговая прочность изделий; большие площади сканирования требуют большего времени; температура в течение цикла обработки может колебаться, что приводит к расслоению.

В Рутгерском университете (Rutgers, США) было предложено (метод был назван по аналогии — Fused Deposition Ceramics (FDC)) экструдированный расплав полимера (например, термопластичный поливинилиденфторид — PVDF, поливинилацетат — PVA) не просто связывать послойно, а дозированно заливать этот полимер в порошок (например, ЦТС-керамики, $Al_2O_3+SiO_2+MgO$, Si_3N_4 , гидроксипатита, стали, Al_2O_3+Ti) [102, 104, 105, 107, 108, 109, 111]. Эта идея, впервые зародившаяся у основателей именно FDC-методики, в синергетическом объединении с подходом по созданию функционально-градиентных материалов из SDM-методики и структурным программированием материалов Р. Наймана [114] (более подробно об этом см. в гл. 6), позволила расширить диапазон используемых в FDM/FDC-методике материалов и направлений применения [110, 113]. Стало возможным создание пьезосенсоров (MEMS-устройств — биодозаторов и фильтров, пьезодетекторов для УЗИ-диагностики, каталитических поддержек, обшивок сэндвичей, радиационных барьеров) программируемой формы и внутренней структуры (за счет укладки керамических блоков, контролируемой пористости) [103, 105, 106, 112].

Безусловно, по точности и шероховатости FDM-модели уступают SLA, однако значительное число дизайнерских, конструкторских, технологических и других задач может быть успешно решено с помощью этой более доступной и дешевой технологии.

1.4.5. Послойное формирование объемных моделей из листового материала. Метод послойного формирования объемных моделей из листового материала (англ. термин — Laser Object Manufacturing (LOM)) был одним из первых в технологии БП предложен Михаилом Фейгеном (Michael Feigin — советский изобретатель, иммигрировавший в США) в 1988 г. В настоящее время выпускаются промышленные технологические установки фирмой Helisys Co., США с названием LOM 1015, LOM 2030 и т.п. Существуют другие производители установок: Paradigm, Spargx AB (HotPlot). Используется листовый материал, в основном, бумага или полиэстер (рис. 1.39), который раскраивается по заданному контуру ЛИ и затем скрепляется в стопке путем склеивания или спайки (сварки). Толщина листов зависит от материала и изменяется в интервале от 50 до 500 мкм. В настоящее время показана

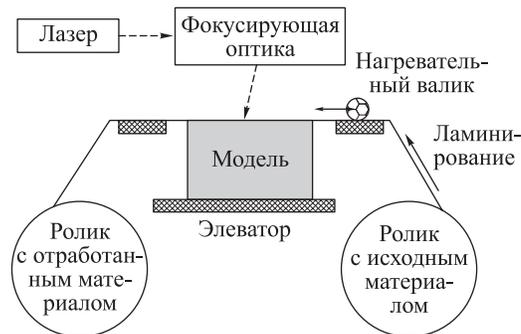


Рис. 1.39. Послойная раскройка

возможность использования следующих прессованных материалов: бумаги, пластика, керамики, композитов.

ЛИ в плоскости $X-Y$ сканируется по поверхности раскраиваемого материала. Заметим, что здесь сканирование производится только по контурам. Это делает данный процесс эффективнее процессов, требующих растрового сканирования. Можно одновременно раскраивать более одного листа, однако точность метода (за счет ошибок позиционирования) при этом увеличивается. Обрезки материала удаляются и далее не используются. В случае ошибки при синтезе объемного изделия часть слоев может быть удалена и ошибка устранена.

Возможно наличие «переборок», «подпорок» при синтезе объемной модели. Нагреваемый валик сразу осуществляет ламинирование слоев друг к другу. Толщину слоев трудно контролировать, поэтому для повышения точности воспроизведения деталей их взвешивают. По окончании синтеза требуется удалить все подпорки и тщательно контролировать влажность детали, чтобы избежать расслоения при чрезмерной просушке. Для раскроя используется CO_2 -лазер, сканирование ЛИ осуществляется аналогично описанным ранее процессам.

Преимущества метода LOM состоят в следующем:

- отсутствие физико-химических превращений при синтезе и минимальный прогрев слоев делают усадку и деформации минимальными;
- усадка может быть скомпенсирована за счет дополнительных слоев;
- не требуется дополнительный подогрев материала;
- ЛИ только раскраивает материал и не воздействует на его внутренние части;
- подпорки не нужны;
- имеется большой выбор тонких листовых материалов по доступным ценам;
- обучение персонала происходит быстро;
- материалы нетоксичны;
- установка легко управляема и миниатюрна.

Имеются определенные недостатки:

- удаление отходов затруднено, так как лазер прорезает иногда не полностью и слои оказываются не связанными друг с другом;
- сложно-контурные детали можно повредить при удалении отходов (обрезков);
- свойства материала изменяются в направлении ламинирования;
- большие расходы материала;
- боковая поверхность шероховата;

— синтезированную модель трудно обрабатывать из-за возможности деламации (расслоения);

— вентиляция необходима, так как при пайке (склеивании) возможны испарения.

Точность ± 50 мкм в плоскости $X-Y$ и ± 25 мкм по Z . Время изготовления от часов до дней, воск можно использовать и для склеивания слоев. Методика может быть использована для концептуального проектирования, конструкторской верификации (проверки) соотношения формы/размеров изделия, литья по выплавляемым формам. Фирма Cubic Technologies в 2000 г. была закрыта, с передачей своих патентов и другой интеллектуальной собственности. Последние версии машин Cubic имели название 1015 Plus, 2030H.

На базе метода лазерного листового раскроя, как в лазерной стереолитографии, отрабатывались принципиальные вопросы воспроизводимости, точности формы поверхности синтезируемых деталей, возможность добавки порошковых материалов (керамики, полимеров) как при прессовании листового материала, так и в процессе ламинирования [115–117].

1.4.6. Процесс трехмерной печати. Процесс трехмерной печати (3D printing, InkJet technology) был предложен Эмануэлем Сэчсом (Emanuel Sachs) из Массачусетского технологического института в 1993 г. Установки начали производиться фирмой Soligen Co., США. Основы процесса таковы (рис. 1.40).

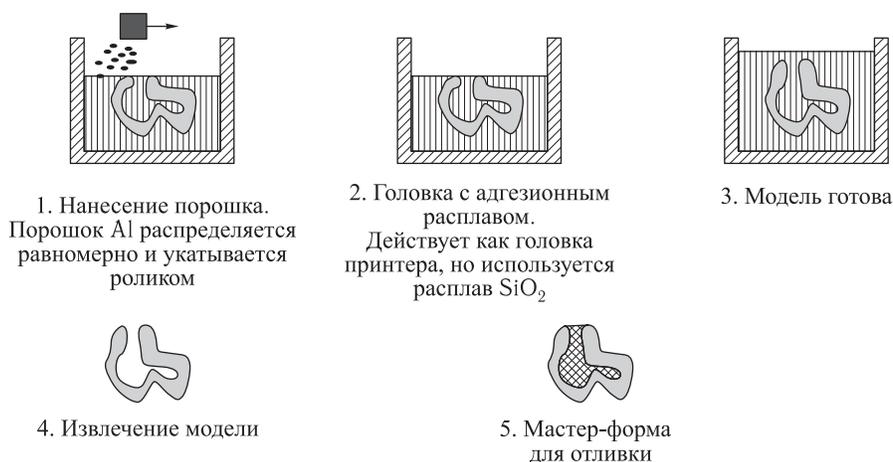


Рис. 1.40. Процесс трехмерной печати

1. Слои порошка распределяются равномерно и укатываются (трамбуются) на поддоне-основании.

2. Порошковый материал связывается послойно расплавом из нагреваемой принтерной головки, сканируемой по поверхности порошка.

3. Процесс повторяется до полного синтеза изделия.

Как видно, метод очень похож на FDM(C)-подход. Но существуют и свои особенности. Несвязанный порошок вокруг модели поддерживает и предохраняет ее от разрушения. По окончании процесса он удаляется. Созданные оболочки могут быть использованы в качестве литьевых форм. Формы могут сразу включать литниковую систему для заливки расплава металла. Рабочий объем камеры для синтеза

~ 20,3 × 30,5 × 20,3 см, разрешение принтерной головки ~ 180 мкм. Используются следующие порошковые материалы (карбид кремния, алюминия, циркония, оксиды алюминия, кремния).

Преимущества методики состоят в том, что возможно прямое производство литьевых форм и использование различных крупнозернистых порошков; литьевые формы выдерживают металлический расплав; сокращается дорогое время, поглощающее промежуточные этапы синтеза; возможно производство сложно-контурных изделий; форма может быть очищена в щелочных ваннах; много образцов можно синтезировать за один раз; материалы нетоксичны; малы коробления и деформации; перемещение головки и связывание порошка идет быстрее, чем при лазерной обработке; синтезируемые образцы можно использовать не только для литья.

Недостатки методики — шероховатость поверхности до 0,175 мм; точность ±0,05 мм; несвязанный порошок может «закупоривать» полости детали; принтерная головка может также «закупориваться».

Метод трехмерной печати также внес в теорию и практику БП ряд полезных новшеств. Это конструкции сопел для многокомпонентных порошков, использование водных растворов порошков (slurry) для нанесения слоев (например, $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ в растворе полиэтиленгликоля, SiC в растворе полиизобутана [118, 119]), что уменьшает запыление при подаче порошков через сопло и позволяет работать с мелкодисперсными фракциями.

Фирмы Z Corp., SolidScape, Stratasys, Objet Geometries (серия Eden) в настоящее время являются гигантами индустрии БП, и их продукция получила широкое распространение именно за счет дешевизны установок (3D-принтеров). Установки Benchtop T66, T612 (SolidScape) имеют рабочий объем 150(300) × 150 × 150 мм и стоимость ~ \$40 000–50 000. Рабочим материалом является воск, применяются в литье по выплавляемым формам, ювелирной индустрии, медицине. Установка Dimension (Stratasys) совмещает особенности методов FDM и 3D Print, а стоит всего ~ \$30 000–35 000. Установка Spectrum Z510 (Z Corp.), ~ \$450 000 позволяет делать цветные изделия (24 bit color), имеет толщины слоев ~ 0,25 мм. Z Corp. развивает собственный софт (ZEdit), подобный Magic (Materialise). Цветные модели нужны не только для дизайнерских целей. Они активно используются также в работах, связанных с конечно-элементными расчетами. Фирма предлагает различные модельные материалы для разных целей прототипирования. Это и пластик zp300, специальные композиты на основе гипса, целлюлозы, и резино подобный материал, и специальный гипсо-керамический порошок для изготовления литейных форм и стержней для цветного литья.

Фирма ProMetal Inc. по лицензии MIT производит установки S15, SR-2 (печной песок), RX-D (сплавы золота для стоматологии, слои по 50 мкм), R2–R10 (порошки нержавеющей стали с инфильтрацией их бронзой, толщина слоев ~ 0,2 мм, производительность объемов изделий — 0,18–1,8 литра в час). Используется пост-обработка (инфильтрация, отжиг) для получения после трехмерной печати полностью литых изделий.

1.4.7. Методики лазерной объемной наплавки. Лазерные методики, а именно:

— процесс лазерного формования (Laser Engineered Net Shaping (LENS™) Optomec Inc., США с 2000 г. [120]; Sandia National Laboratories & Sandia University, США, 1996);

- направленное нанесение металла (Direct Metal Deposition (DMD) POM, AeroMet, Accufusion Inc. [124, 410], Michigan University, США, 1993);
 - объемная лазерная наплавка (3D Laser Cladding [121–123], Liverpool University, Великобритания, 1994);
 - объемная лазерная сварка (3D Laser Welding [125], Southern Methodist University, США, 1999);
 - объемная лазерная генерация (3D Laser generating, Fraunhofer-Institute of Production Technology (IPT), Германия [126, 128], 1994);
- идейно имеют много общего и находятся в стадии своего становления, поскольку только что вышли из стен исследовательских лабораторий.

В отличие от процесса СЛС (видимо, он и был взят за основу) в LENS-методике (как и в остальных выше названных) ЛИ большой мощности (рис. 1.41) исполь-

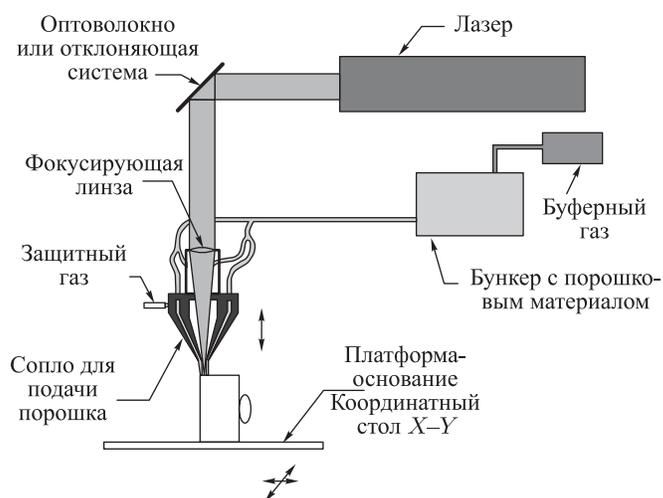


Рис. 1.41. Процесс лазерного формирования

зуется, чтобы расплавить порошок металла, доставляемый в зону наплавки соосно лазерному лучу через специальное сопло. ЛИ идет по центральной части сопла и фокусируется одной или более линзами. Координатный стол (или сопло) перемещается по направлениям X-Y-Z, чтобы сплавить каждый слой 3D-объекта. Порошковый материал поставляется и распространяется вокруг окружности сопла самостоятельно или используя транспортный газ. Газ также используется, чтобы экранировать зону наплавки от атмосферного кислорода, для лучшей управляемости процессом, чтобы снизить окисление и обеспечить высокую смачиваемость поверхности.

Здесь может быть использован целый ряд порошковых материалов: нержавеющая сталь, сплав Inconel, медь, алюминий, титан, никель, вольфрам и т. п. Состав порошковой композиции может быть изменен динамически и непрерывно, в зависимости от целей синтеза. Например, в LENS установке серии 850-R (2003 г.) предлагается использовать металлические системы типа: Ti-6Al-V, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, Ti-48Al-2Cr-2Nb, Ti-22Al-23Nb. Установка оснащена 5- и 7-координатным манипулятором, мощность диодного волоконного лазера была поднята с 500 до 4000 Вт, скорость наплавки от 66–88 до 197 см³/ч, а стоимость машины

~ \$830 000–1,400 000 [410]. Технология широко применяется для восстановления изношенных поверхностей деталей машин, не требует предварительной подготовки поверхности (рис. 1.42, а).



Рис. 1.42. Установки фирмы Optomes Inc., США: а — LENS 750, 550 Вт (Nd-YAG-лазер), точность позиционирования по X–Y $\pm 0,003$, Z $\sim 0,02$ дюйма; б — M3D, лазер мощностью 5 Вт (532 нм), рабочее поле 305 \times 305 мм

Довольно перспективной является разработка Optomes Inc., США для миниатюрных объектов электроники — микрочипов, сенсоров, биомембран, дозаторов лекарств, имплантатов, названная Maskless Mesoscale Material Deposition (M3D) (рис. 1.42, б). Ширина наплавляемой дорожки может составлять ~ 25 мкм а ее толщина 10–75 мкм. Для работы могут использоваться порошки нанометрового диапазона (до 20 нм, скорость осаждения 10^8 частиц в секунду), что крайне перспективно в сфере современных тенденций развития nanoиндустрии.

DMD-установка фирмы POM использует CO₂-лазер, скорость наплавки от 14 до 147 см³/ч [410], с толщиной слоев 0,3–0,6 мм, шероховатость слоев $\sim 0,125$ мм. Европейский лазерный гигант — фирма Trumpf, используя лицензию POM Inc., создала собственную установку DMD 505 с 5-координатным манипулятором и опцией «вращение», размером рабочего пространства 200 \times 106 \times 61 см, оригинальным сопловым блоком, 4–5 бункерами для различных порошков (возможность создания ФГ-слоев и изделий), лазером мощностью 5 кВт (рис. 1.43). Видеомониторинг процесса направки (точность позиционирования, размер сварной ванны) позволяет в за-



Рис. 1.43. Установка фирмы Trumpf для послойной 3D-лазерной наплавки

мкнутом цикле управлять параметрами технологического процесса и обеспечивает толщину стенок $\sim 0,75$ мм. Анонсировано применение порошков никелевых, медных, кобальтовых и вольфрамовых сплавов, керметов, нержавеющей и инструментальной сталей. Заметим, что DMD все-таки пока позиционируется как технология для восстановления изношенных поверхностей, но не синтеза 3D-изделий, но и работы по БП идут полным ходом.

Отличие названных выше методик друг от друга чисто формальное, связанное порой, по нашему мнению, с желанием их авторов войти в историю. Сопряжение лазерной головки с 3/5-координатным столом (взято из SDM-методики) превращает объемный синтез из послойного в «художественный» процесс, подобный работе скульптора. Для увеличения поглотительной способности порошкового материала соосно можно подавать ЛИ сразу нескольких длин волн [208]. Использование нескольких сопел одновременно (взято из методики трехмерной печати), целенаправленное чередование материалов при наплавке слоев (взято из методик SMD и FDC) позволяет формировать функционально-градиентные объемные изделия [480]. Вопросы оптимизации и воспроизводимости процесса, расчет тепловых полей и напряжений решаются, поскольку подходы к ним отработаны, как отмечалось ранее, на примере других подобных методик (SLA, SLS, LOM и т. д.).

Методики DMD, 3D welding, LENS позволяют изготавливать полностью литые (монокристаллические) 3D-объекты с хорошими металлургическими свойствами за «разумное» время (зависит от материала(-ов), сложности формы). Изделия обычно требуют чистовой обработки. Но у них есть хорошо сформированная металлографическая структура зерна, и имеются некоторые особенности, позволяющие надеяться на достижение свойств изделий даже лучших, чем у исходных материалов. Таким образом, методики объемной лазерной наплавки являются наиболее перспективными методами БП для целей создания функциональных готовых изделий любой наперед заданной формы.

1.5. Сравнения и выводы

В соответствии с данными [410] в 2004 г. было продано 2938 машин БП, а всего за время мониторинга данной технологии — 14381. При этом следует отметить, что бюджетные машины уверенно занимают лидирующие позиции по спросу (рис. 1.44).

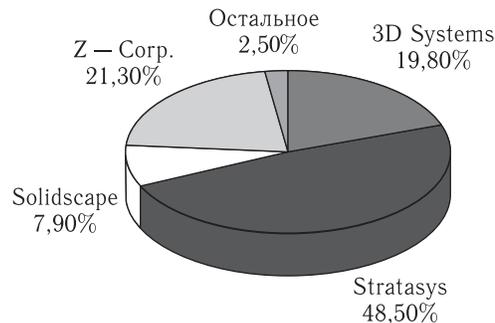


Рис. 1.44. Мировые производители машин по БП [410]

Таблица 1.2

Сравнение методик БП по стоимости и времени создания прототипа

Характеристика	Метод				
	STL	SGC	SLS	FDM	LOM
Время подготовки, ч	0:34	0:21	0:35	4:20	0:46
Стоимость подготовки, \$	38,02	23,35	38,69	288,81	51,36
Время синтеза, ч	5:06	10:00	3:00	8:00	9:51
Стоимость синтеза, \$	28,77	10,05	31,99	39,11	22,49
Время на пост-операции, ч	1:45	1:00	1:20	0:15	0:25
Стоимость пост-операций, \$	38,5	22,0	29,26	5,5	9,24
Стоимость техобслуживания, \$	24,66	1,88	27,4	7,54	22,49
Стоимость материала, \$	4,0	31,43	5,89	4,0	3,82
Всего	133,94	88,7	199,23	344,94	109,4

Область применения БП определяется достижимой точностью изготовления детали и механическими свойствами используемого материала — растяжимостью, твердостью и прочностью на разрыв. Варианты применения можно разбить на три основные группы:

- прототипы для оценки проекта;
- прототипы для функциональной оценки;
- модели для дальнейшего производственного процесса.

В табл. 1.3 приведены сведения из интернет-источников (см., например, [3] и цитируемую там литературу), показывающие среднюю стоимость установок коммерчески успешных производителей, указаны некоторые технологические особенности процессов (методик) послойного синтеза, а также приведена примерная стоимость используемых материалов.

Оценки показывают, что стоимость изготовления одного усредненного объемного изделия (детали) размером $\sim 4 \times 4 \times 8 \text{ см}^3$ разными методами колеблется в пределах от \$50 до 300, в зависимости от сложности контура внутренней и внешней поверхности изделия, количества требуемых изделий, используемого материала и типа установки. Приведенные в табл. 1.2 цифры получены в лаборатории фирмы Крайслер (Chrysler, США, данные середины 90-х годов). В методике SGC (послойное отверждение полимера УФ лампой) предполагалось изготовление 35 деталей за одно время, остальные цифры приведены на изготовление одной детали. Заметим, что некоторые из стереолитографических установок в США не продаются из-за патентных проблем.

Из табл. 1.3 также видно, что стоимость некоторых установок (четвертая строка снизу, приставка «К» означает «тысячи» долларов) достаточно высока, что, однако, за короткое время окупается большей функциональностью изготавливаемых прототипов.

Таким образом, технология БП может быть использована:

- производителями любых сложных инновационных многокомпонентных устройств;

Таблица 1.3
Количественные характеристики наиболее усиленных методов БП

Технология	SLA	WAI	SLS	FDM	MM	3DP	LOM
Производитель	3D Systems						
Рабочий объем (в дюймах)	20 × 20 × 24	10 × 8 × 8	15 × 13 × 18	24 × 20 × 24	12 × 6 × 9	20 × 24 × 16	32 × 22 × 20
Скорость	Средняя	Хорошая	Средняя	Плохая	Плохая	Отличная	Хорошая
Точность	Очень хорошая	Хорошая	Хорошая	Плохая	Отличная	Плохая	Плохая
Чистота поверхности	Очень хорошая	Плохая	Плохая	Плохая	Отличная	Плохая	Плохая (зависит от приложения)
Преимущества	Лидер рынка, большие размеры деталей, точность, широкий ряд продуктов	Лидер рынка	Лидер рынка, точность, широкий ряд материалов	Хорошая цена, широкий ряд материалов	Точность, качество поверхности	Высокая скорость, цвет, цена	Большие размеры деталей, литые формы, низкая стоимость материала
Недостатки	Требует пост-обработки, хим. Безопасность	Маленькие размеры и вес, хрупкость, чистота поверхности	Маленькие размеры, стоимость системы, чистота поверхности	Скорость, низкая точность	Скорость, ограничения материалов и размеров	Ограничения материалов, хрупкость, чистота поверхности	Низкая точность, устойчивость, чистота поверхности
Стоимость, \$							
Установка	75–800 К	50 К	300 К	30–300 К	70–80 К	30–70 К	120–240 К
Полимеры	75–110	100	30–60	115–185	100		9
Металл			25–30				
Другие			5 (печной песок)			Крахмал: 0,35/пластизол: 0,60/+ин-фильтрация	5–8 (бумага)

- изготовителями серийной продукции (аэро-, авто- промышленность, среднее и тяжелое машиностроение, товары народного потребления и т. п.);
- в литевом производстве (технология литья по выплавляемым формам и т. п.);
- в архитектуре (проектировка, дизайн и т. п.);
- в археологии;
- в криминалистике;
- в медицине и фармацевтике.

Рассмотрим более подробно примеры «медицинского» использования БП, активно развиваемого в настоящее время в следующих направлениях:

- кардиология (модели работы сердца, клапанов, до- и послеоперационный анализ хирургического вмешательства);
- стоматология и лицевая хирургия (индивидуальные стоматологические протезы, до- и послеоперационный анализ хирургического вмешательства);
- медицинские устройства (быстрые прототипы — индивидуальные формы зажимов, щипцов и т. п.);
- ортопедия (индивидуальные модели кости, руки, ноги, до- и послеоперационный анализ хирургического вмешательства);
- радиология (модель лица, черепа);
- спортивная медицина (восстановление коленных связок, индивидуальные растяжки, моделирование восстановительных операций);
- лекарственные препараты (моделирование химических процессов).

Медицинское (анатомическое) моделирование и БП осуществляется по данным неинвазивного (бесконтактного) сканирования — компьютерной томографии (Computer Tomography (CT)) и магнитно-резонансной диагностики (MRI). Компьютерная томография характеризуется низкой точностью — толщина сечения и расстояние между сечениями ~ 2 мм). Данные MRI более подходят для дифференциации мягких тканей (мышц, сухожилий, связок и жира). Вместе с ультразвуковой (УЗ) диагностикой внешних и внутренних органов, удается построить 3D-структуру человеческого тела. Метод MRI вместе с позитронной резонансной томографией (PET) составляют основу современного стандарта представления данных — DICOM (рис. 1.45) [410, 412], который считается более точным при передаче медицинских данных. Традиционно используемыми материалами являются Stereocool (SLA), DuraForm Polyamide (SLS), Medical Grade ABS (FDM), стерилизуемые перед употреблением в автоклавах, гамма-излучением или перекисью водорода.

Следует сказать, что первое время после своего появления процессы БП использовались в основном для придания спроектированному объекту зримой формы и заполнения коммуникационного пробела, позволяя создавать полноразмерные физические модели, которые можно потрогать и поддержать. Это произвело революцию в проведении оценки проектов [409]: конструктивный диалог, который ведут члены конструкторской группы, передавая друг другу модель, дал им возможность формулировать свои критические замечания и предложения на общем уровне зрительного взаимопонимания. Даже несмотря на огромный опыт в чтении чертежей или CAD-изображений сложных объектов отчетливо представить себе, как будет выглядеть реальная деталь, — это до сих пор очень сложная задача. Такие особенности, как слепые отверстия, сложные внутренние каналы и поверхности сложной кривизны, зачастую приводят к трудностям в интерпретации. Сокращение количества ошибок за счет улучшенной визуализации детали может быть значительным. Нет

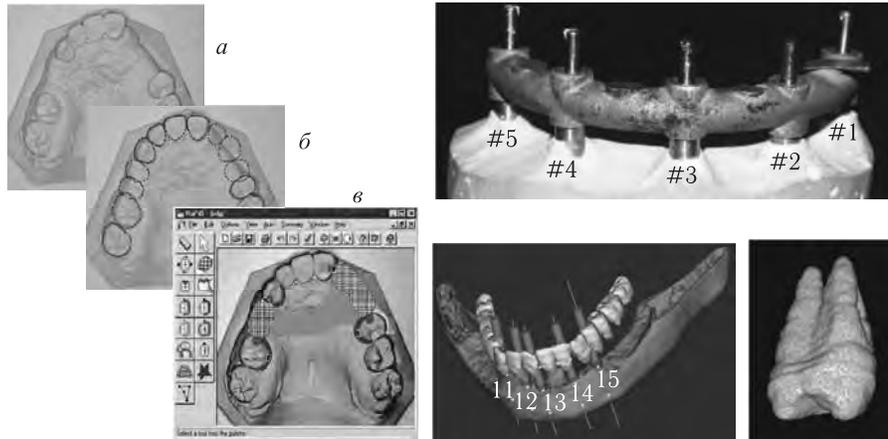


Рис. 1.45. Пакет обработки данных для дентальной имплантологии Mimic фирмы Materialise [412] и синтез дентальных протезов методом СЛС (J. Van Vaerenbergh, K. U. Leuven)

лучшего способа удостовериться, что сложная деталь имеет именно те свойства, которые планировались, чем поддержать ее в руках, повертеть и посмотреть на нее со всех сторон. В частности, для эстетической оценки дизайна физический объект необходим. В некоторых случаях поддержка конструкторов сама по себе служила главным обоснованием вложений в БП. Теперь широкое распространение процессов БП в сфере производства стало движущей силой их дальнейшего развития.

Следующим этапом развития применений БП явились возможности проверки практичности сборки, кинематических и аэродинамических характеристик [3, 409]. Часто бывает необходимо проверить, можно ли легко собрать продукт из составляющих его компонентов или разобрать его для обслуживания. При тестировании кинематических характеристик проверяется, функционируют ли движущиеся части сборной конструкции так, как это задумывалось. Движению деталей часто препятствуют неожиданные помехи или другие компоненты сборки. Фактически невозможность движения некоторых компонентов по причине столкновения одних компонентов с другими может быть выявлена только при тестировании собранного физического прототипа. Поскольку кинематические характеристики могут быть проверены на компонентах, не имеющих такой степени прочности, как требуется для конечного продукта, прототипы, изготовленные методом БП, снова оказываются весьма полезны.

Ключевую роль в определении аэродинамических характеристик детали играет ее геометрическая форма, поэтому здесь подойдет прототип, изготовленный из другого материала. Однако для проверки других характеристик — прочности, пределов рабочей температуры, усталости и коррозионной устойчивости — требуется, чтобы прототип был сделан из того же материала, что и оригинальная конструкция. К сожалению, ввиду ограничений на типы материалов, которые могут использоваться для БП, многие из материалов, указываемых конструкторами, не подходят для создания прототипов этим методом. Однако такие прототипы могут использоваться в качестве шаблонов для других производственных процессов, которые мы опишем в следующем разделе. На настоящий момент успешно опробован ряд методов, позво-

ляющих относительно быстро и рентабельно пройти путь от прототипа до реальной функциональной детали.

И все же магистральным направлением использования технологии БП было и остается изготовление моделей для литья [409, 250]. В этом случае литейная модель и стержни изготавливаются системой БП и используются так же, как и деревянные модели и обычные стержни. Модели могут также использоваться для копирования. Еще одно важное применение прототипов — нанесение покрытий. В частности, приобретает популярность изготовление катодов для процедур электроэрозионной обработки путем нанесения покрытия на медные детали. Ниже приведен перечень технологий производства, в которых в качестве шаблонов можно использовать прототипы, созданные методом БП [409, 250]:

- вулканизационное литье из силикона при комнатной температуре;
- вакуумное литье;
- формовое блочное литье;
- аэрозольное металлическое литье (процесс Тафа);
- литьевое прессование пластмасс;
- литье в песчаные формы из алюминия и черных металлов;
- литье по выплавляемым моделям;
- инструменты для электроэрозионной обработки (процесс Хаузермана).

Таким образом, проведенный в настоящей главе обзор показывает современное состояние дел в технологии БП. Причем тенденции развития современного производства таковы, что речь идет уже не только о создании точных копий (моделей) деталей машин, которые также важны и используются в технологиях литья по выплавляемым формам, но о создании *функциональных (функционально-градиентных) изделий*, либо принципиально новых предметов человеческой жизнедеятельности [130]. Как нельзя лучше решить эти задачи можно, используя именно методы СЛС и 3-мерной лазерной наплавки. Обсуждение этих подходов и составляет основное содержание следующих глав книги.

Результаты исследований, описанные в данной монографии, могут быть использованы в медицине, фармакологии, в нефте- и газохимии, электротехнике а также в автомобильной, авиационной и других отраслях точного машиностроения. Другими словами, область применения охватывает любую отрасль промышленности, где существуют задачи моделирования и БП функциональных единичных изделий сложной формы с уникальными физическими, химическими и/или биологическими свойствами (фильтрующие элементы, каталитические, мембранные вставки, имплантаты, сенсоры, микронасосы и проч.).

Глава 2

ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО СЕЛЕКТИВНОМУ ЛАЗЕРНОМУ СПЕКАНИЮ И 3-МЕРНОЙ ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКЕ

2.1. Трехмерный синтез функциональных изделий

Послойный лазерный синтез готовых к работе функциональных изделий (а не моделей деталей машин!) из металлических порошков — Direct Metal Fabrication (DMF) может быть реализован на базе ряда технологических подходов (в табл. 2.1 перечислены основные). Как видно из таблицы, в основе их лежат именно процессы лазерного спекания и плавления. Современные установки для DMF обладают высокой производительностью (особенно трехмерная печать), точностью воспроизведения (СЛС-процесс), низкой шероховатостью поверхности (DMLS, Laser Cushing) открывается возможность создания функционально-градиентных структур и ФГ-изделий (процессы DMD, LENS). Именно перспективность подходов СЛС и DMD, по сравнению с другими методиками БП, обусловила вектор наших исследований, проводимых в Самарском филиале ФИАН и описываемых в настоящей монографии. С другой стороны, поскольку современные технологии требуют, чтобы размеры синтезируемых структур и функциональных изделий могли быть не только как угодно большими, но и как угодно маленькими (микро- и нанотехнологии), то существует насущная потребность в развитии процессов послойного синтеза мезо-, микро- и наноструктур, в том числе с градиентом свойств. Поэтому процессы послойного лазерного спекания и плавления, их развитие, оптимизация и изучение физико-химических особенностей представляются перспективными и в этом плане.

Таким образом, метод СЛС является одним из ведущих в технологии БП. Проблемы и положительные стороны других методик БП, обозначенные в гл. 1, имеют место и здесь. Вместе с тем, существуют серьезные основания надеяться на большую экономичность метода СЛС за счет дешевизны отечественных порошковых материалов, а также на возможность создания моделей, отличающихся повышенной прочностью, а следовательно и большими функциональными возможностями.

Средства автоматического проектирования и инженерного дизайна — САПР, которые естественным образом интегрированы в процесс послойного синтеза, позволяют выстраивать функционально градиентные структуры не только поатомно (микроуровень или нанотехнологии), но и отдельными структурными блоками (частицами, зернами, доменами), что соответствует идеологии проектирования на мезоуровне.

Перечисленные выше причины обосновывают актуальность фундаментальных и прикладных исследований, служащих достижению более глубокого понимания природы и особенностей физико-химических процессов, в том числе СЛС гетерогенных порошковых композиций. В силу исторического развития и наметившегося технологического отставания РФ, несмотря на высокий потенциал для технологического

Таблица 2.1
Методы синтеза функциональных изделий

Технологии	Материалы	Стоимость машины	Рабочий объем камеры, мм	Производительность, см ³ /ч	Точность, мм	Минимальная толщина слоя, мкм	Поверхностная шероховатость Ra, мкм	Возможность использования нескольких материалов
Прямое лазерное спекание металлов — Direct Metal Laser Sintering (EOS GmbH)	Бронза, сталь	350–450 К \$	250 × 250 × 185	30	±0,05	10	4–9	Да, ограниченно
Селективное лазерное сплавление — Selective Laser Melting (SLM Co.)	Сталь, INOX, нержавеющей сталь	350 К €	200 × 200 × 240	5	±0,1	15	< 10	Да
Плавление электронным пучком — Electron Beam Melting (ARCAM)	Ti, Z38CDV5, сталь (H13)	500 К \$	250 × 250 × 200	100	±0,4	25	20–40	Да
Laser Cushing, Concept Laser (Hofmann GmbH)	Сталь, INOX 1.4404, инструментальная сталь I.2343 (X38 CrMoV5–1)	–	250 × 250 × 170	–	–	–	2–6	Нет
Лазерное спекание — Laser Sintering (Phenix Co.)	Керамика, INOX	380 К €	D 250 × 300	30	±0,05	–	Финишная обработка	Нет
Laser Engineered Net Shaping (Optomes Co.)	Z38, INOX, 304, 316, Inconel 625, 690, алюминий, 2024, TA6V	450 К \$	457 × 457 × 1066	25	±0,15	–	5–8	ФГМ *
Послойное лазерное производство — Laser Additive Manufacturing (Aeromet Co.)	Сплавы Ti,	–	3000 × 3000 × 1200	–	±1	–	3–9	Да, ограниченно
Прямое нанесение металла — Direct Metal Deposition (POM Co.)	Сталь INOX, инструментальная сталь, суперсплавы никель	–	610 × 1525 × 455	22	–	–	8	ФГМ *
Селективное лазерное сплавление — Selective Laser Sintering (3D SYSTEMS Co.)	Сталь, INOX серия 420	320 К \$	381 × 330 × 457	100	±0,1	6	7–50	Нет
Трёхмерная печать — 3D Printing (Prometal Co.)	^{316 L} (X2CrNiMo17-2), 420 (X40Cr14)	150–650 К \$	190 × 190 × 150–1000 × 500 × 250	4100	±0,15	–	8–10	Ограниченно
Sratosconception (Cirtes Co.)	Алюминий, сталь	200 К €	Максимально 2000 × 3000	–	±	–	< 7	–

* ФГМ — возможность послойного синтеза функционально-градиентных материалов и изделий

прорыва, свойственный данной хайтек-технологии, в России порошковые методы БП

практически не изучались.

Следует напомнить также, что все известные методики БП, программное обеспечение и используемые в установках материалы являются торговыми марками соответствующих фирм, поэтому внедрение на рынок данной технологии «с нуля» представляется довольно сложным предприятием. Российским компаниям, решившим развивать этот сегмент рынка высоких технологий, потребуются большие капиталовложения, начиная от покупки установок (см. приблизительную стоимость в разд. 1.4.7), материалов, программного обеспечения и заканчивая обучением персонала высочайшей квалификации.

В Самарском филиале Физического института им. П. Н. Лебедева РАН начиная с 1993 г. при непосредственном участии автора был спроектирован и создан экспериментальный стенд для исследования процессов СЛС, разработано программно-аппаратное обеспечение (см. описание в разд. 2.2–2.4), осуществлены пионерские для российской науки работы по СЛС порошковых композиций. По названным выше причинам патентного характера и из-за ограниченности рамками скудного бюджетного финансирования РАН нам пришлось пройти все стадии НИОКР данной технологии самостоятельно. *Фактически стояла задача развить новое направление в лазерной технологии, посвященное взаимодействию ЛИ с многокомпонентными (гетерогенными, в том числе и реакционноспособными) порошковыми композициями. Разработке физических основ процессов послойного СЛС порошковых композиций и синтезу функциональных мезоструктур (мезо-изделий) посвящено содержание данной монографии.* В частности, задачей исследования было нахождение ответов на такие вопросы:

- какие российские лазерные технологические установки (ЛТУ) оптимальны с точки зрения задач по СЛС и синтезу функциональных мезоструктур и почему;
- как, используя отечественную элементную базу и минимизируя затраты, сконструировать и создать стенд для СЛС многокомпонентных (в том числе реакционноспособных) порошковых композиций;
- как адаптировать известные графические форматы представления данных по геометрии объемного изделия и создать прикладные программы для управления процессом моно- и многослойного СЛС;
- как разработать программно-аппаратное управление процессами послойного СЛС и его диагностики, адаптированное к российской элементной базе и возможностям ЛТУ;
- какие отечественные порошковые материалы (или их композиции) пригодны для СЛС и почему;
- какие физические, химические, механические особенности имеются в поведении порошковых (в том числе и реакционноспособных) материалов при скоростном лазерном нагреве — спекании, плавлении;
- возможно ли совместить процесс СЛС с другими высокотехнологичными процессам и что это даст;
- в чем состоят фундаментальные физические причины возможности управления процессом СЛС реакционноспособных порошковых композиций;
- какие физические методы пригодны для исследования и описания свойств синтезируемых пористых трехмерных изделий;
- где и как можно применять такие изделия;

— как управлять структурой и физическими, химическими, биологическими и/или механическими свойствами реально синтезируемых ФГ-материалов и (MEMS) объемных изделий на их основе.

Ответы на эти и некоторые другие вопросы содержатся на страницах данной книги.

2.2. Особенности экспериментальной установки для СЛС

В Самарском филиале Физического института им. П. Н. Лебедева РАН с 1993 г., в рамках работ по БП, ведутся экспериментальные исследования физико-химических процессов при СЛС порошковых композиций на экспериментальном стенде на базе лазерной технологической установки Квант-60 ($\lambda = 1,06$ мкм) [2, 3, 408]. За прошедшее время экспериментальный стенд подвергался многократной модификации. Основным отличием нашей реализации метода СЛС от послойного спекания на технологических установках Sinterstation (DTM Corp., Texas Austin, США) или EOS Sinter (GMBH, Германия) является отсутствие усилий при разравнивании порошковой композиции по спекаемой поверхности (см. рис. 4.42, гл. 4), а также использование длины волны ЛИ $\lambda = 1,06$ мкм. К чему приводит такая специфика, будет обсуждаться в последующих главах.

В состав стенда (рис. 2.1) входит технологический лазерный комплекс Квант-60 (лазер на $\text{Nd}^{+3}:\text{YAG}$ импульсно-периодического действия — позиции 7, 8 на рис. 2.2),



Рис. 2.1. Общий вид стенда для СЛС в СФ ФИАН

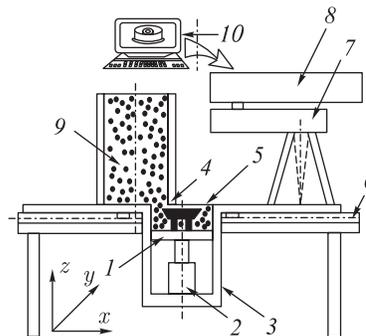


Рис. 2.2. Схема СЛС

сопряженный с персональным компьютером 10 и работающий в нашем случае в непрерывном режиме, и устройство для спекания (рис. 2.3). В установке используются два сменных объектива с фокусными расстояниями $f = 149$ и 336 мм (диаметр пятна ЛИ $d_{\text{п}} = 50$ и 100 мкм соответственно). Максимально достижимая мощность ЛИ, не более $P = 24$ Вт, контролируется на поверхности порошка с помощью приборов ИМО-2 Н или ТИ-3. Управление лазерным пучком с помощью компьютера в рамках поля 50×50 и 100×100 мм (1024×1024 точек) позволяет осуществлять сканирование по любому наперед заданному контуру, воспроизводя тем самым послойно изделие произвольной конфигурации. Каждое сечение изделия предварительно до лазерной обработки приготавливалось в памяти компьютера с помощью специально разработанных программ, которые позволяют также оперативно



Рис. 2.3. Платформа для спекания

изменять условия эксперимента (шаг по координатам X и Y , количество лазерных импульсов в точку, время перемещения луча из точки в точку, размер поля ЛО, смещение поля относительно нуля и т. д.). Общая продолжительность сканирования определяется временами перехода лазерного луча из точки в точку, успокоением отклоняющих лазерный пучок дефлекторов в каждой точке и может изменяться также аппаратно в широком диапазоне значений.

Последовательность операций по СЛС такова (рис. 2.2). Предварительно приготовленная порошковая смесь засыпается в бункер 9, не имеющий дна 4. Основанием для спекаемой модели является платформа 1, которая в цилиндре 3 может перемещаться поршнем 2 по вертикали Z с произвольным шагом. Перемещением бункера с порошком по направляющей 6 (ось X) осуществляется равномерное нанесение порошка на основание 1 поршня в плоскости 5. Далее бункер уходит из зоны ЛО, в то время как цилиндр постоянно находится в этой зоне. Происходит сканирование–спекание (сплавление) сфокусированным ЛИ по подготовленному в компьютере контуру, который последовательно заштриховывается. При этом степень перекрытия лазерного пятна вдоль и поперек направления движения лазерного луча составляла 50% и также может изменяться нашей компьютерной программой. После обработки поршень в цилиндре опускается на высоту, сравнимую с толщиной спеченного слоя, и процесс повторяется. Таким образом, в нашей первоначальной схеме реализуется полуавтоматический режим СЛС, когда нанесение слоев порошка и перемещение поршня в вертикальной плоскости производится вручную, а управление движением лазерного луча в горизонтальной плоскости осуществляется с помощью разработанного программного обеспечения.

2.3. Программно-аппаратный комплекс по СЛС

В настоящее время наш программно-аппаратный комплекс на базе технологической маркировочной установки Квант-60 (работающий, в отличие от задач лазерной маркировки, в непрерывном режиме) подключается с помощью кабеля к одному из стандартных параллельных портов IBM PC-XT/AT [5]. Для этого в блоке управления лазерной установки используется плата сопряжения нашей разработки. По умолчанию устанавливается интерфейс между компьютером и лазером по шине данных

через параллельный порт с номером 1 (адрес 378-37F h); в противном случае при запуске исполняемых программ в качестве параметра указывается номер параллельного порта 2 — адрес 278-27F h или 3 — адрес 3B0-3B7 h. Так как шина данных работает с тактовой частотой ~ 12 МГц, увеличение производительности компьютера (за счет более мощного процессора) не имеет смысла. Процесс сканирования, как описано выше, осуществляется с помощью дефлекторов (рис. 2.4), максимальный угол отклонения зеркал в которых $\sim 9,5^\circ$.

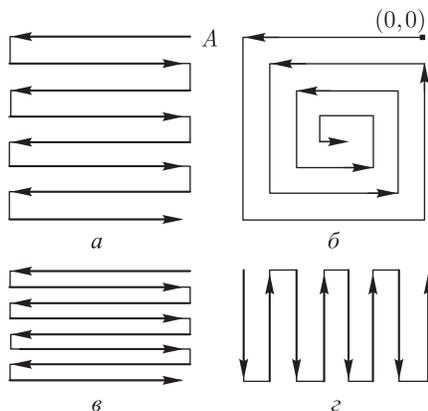


Рис. 2.4. Возможные пути обхода сечения изделия ЛИ

Были разработаны следующие программы [5].

1. *Перекодировщики*. Каждая из программ перекодирования производит обработку исходных данных по определенному алгоритму и работает с графическими форматами (см. об этом в разд. 1.2) типа стандартного бинарного неупакованного TIF формата размером не более 1024×1024 пикселей (точек), а также BMP или PCX. То есть каждый слой (сечение) объемного изделия должен быть заранее «приготовлен» в одном из этих форматов.

Программа CONTUR.EXE осуществляет обход (например, квадратного) сечения по контуру (рис. 2.4, б). Она дает хорошие результаты для сечений, состоящих в основном из тонких линий (контурные рисунки). При обработке сложных заполненных сечений (например — типа фотографии) программа дает оптимальный обход рисунка, но при этом создает очень большой выходной управляющий файл (под оптимальностью обхода следует понимать соотношение количества пустых проходов лазерного луча установки Квант-60 к числу обрабатываемых точек). В результате перекодировки формируется управляющий файл с таким же именем, что и исходный, и с расширением KWC.

Программа RASTCONT.EXE осуществляет растрово-контурный алгоритм перекодировки. Дает хорошие результаты при обработке любых сечений объектов. Единственным недостатком этого перекодировщика является то, что при спекании слоя самая последняя обрабатываемая линия, из ряда соседних линий, будет отличаться от них своей яркостью. Такие линии будут разбросаны по всему сечению, что несколько «портит» общий вид обработанной поверхности. Следует отметить, что все сказанное относится также и к CONTUR.EXE, но в большинстве случаев эти последние линии для контурного обхода будут находиться по центру спекаемых слоев, что созда-

ет иллюзию «выпуклости» изображения. В результате перекодировки формируется управляющий файл с таким же именем, что и исходный, и с расширением KWO.

Наконец, программа RASTR.EXE осуществляет растровый проход по меандру (рис. 2.4, а). Данный метод свободен от неравномерности по яркости (см. выше), но обход не оптимален, так как время спекания существенно возрастает и имеет достаточно большой размер выходного управляющего файла. В результате перекодировки формируется управляющий файл с таким же именем, что и исходный, и с расширением KWR.

На пульте управления установки предусмотрен тумблер, позволяющий менять направление обхода (рис. 2.4, а) с «кругового» (см. рис. 2.4, в) на «матричный» (см. рис. 2.4, г).

2. *Спекание отдельных слоев* осуществляется с помощью программы SINTER.EXE. После запуска программы SINTER.EXE лазерный луч сразу смещается в правый дальний угол от оператора (точка (0,0) или точка А на рис. 2.4, а, б). Далее SINTER.EXE предлагает оператору ввести следующие параметры:

- величину смещения N в пикселях от точки (0,0) до того места, откуда необходимо начать процесс спекания;
- запрашивается шаг N_Y по координате Y (от 1 до 20);
- количество линий (проходов $N1_Y$) по Y , где будет проведено спекание, которое должно удовлетворять условию $N1_Y \leq (1024 - N)/N_Y$;
- запрашивается шаг по X (от 1 до 10);
- предлагается ввести время успокоения лазерного луча в точке (в тактах IBM PC) при смещении от точки к точке.

После получения этих данных программа готова к работе и достаточно нажать $\langle \text{Enter} \rangle$, чтобы требуемый квадрат (прямоугольник) был «заштрихован» лазерным лучом. Многократное повторение $\langle \text{Enter} \rangle$, чередуемое с подсыпанием порошка, позволяет формировать простейшие объемные фигуры (куб, параллелепипед). Если необходимо скорректировать параметры задачи, можно нажать клавишу $\langle P \rangle$ (или $\langle p \rangle$) и повторить ввод параметров. При нажатии $\langle \text{Esc} \rangle$ — программа выходит в ДОС. По окончании спекания каждого слоя программа возвращает лазерный луч в точку (0,0) и выводит время, затраченное на процесс сканирования. Зная расстояние между точками (например, для объектива с $f = 149$ мм оно равно ~ 50 (мм)/1024), геометрические параметры отсканированного сечения (N , N_Y , $N1_Y$) и выданное время, можно найти скорость сканирования ЛИ по поверхности.

Таким образом, данная программа является мощным инструментом при поиске оптимальных режимов СЛС. Следует напомнить, что при необходимости изменить путь обхода (рис. 2.4, в, г) достаточно просто переключить тумблер «Маркировка: Матричная \leftrightarrow Круговая» в противоположное положение на блоке управления Квант-60.

3. *Сервис*. Программно-аппаратный комплекс имеет несколько сервисных программ.

Так программа WTEST.EXE позволяет протестировать оборудование, т. е. наличие интерфейса между IBM PC и дефлекторами, а также выполнить ряд простейших операций. При нажатии клавиш:

- $\langle \text{Esc} \rangle$ — программа выходит в ДОС;

⟨F1⟩ — осуществляется ручной тест, т. е. можно задать любые координаты в поле 1024×1024 и лазерный луч должен переместиться в это место;

⟨F2⟩ — лазерный луч опишет квадрат размером 50×50 мм (при объективе 149 мм) и 100×100 мм при объективе 336 мм;

⟨F3⟩ — в рамках всего квадрата будет лазерным лучом «начерчена» сетка;

⟨F4⟩ — лазерный луч пройдет по диагоналям квадрата;

⟨F5⟩ — лазерный луч впишет квадрат, повернутый относительно основного центра поля на 45° ;

⟨F6⟩ — осуществляется проверка невозврата в точку;

⟨F7⟩ — оценивается размер поля сканирования.

Программа VISUAL.EXE, позволяет визуализировать результат работы перекодировщиков, т. е. показать на экране компьютера контур сечения (рисунка), который предстоит использовать управляющей программе. Изображение можно «гонять» по экрану с помощью управляющих клавиш «стрелка вверх», «стрелка вниз», «стрелка влево», «стрелка вправо». Если изображение не сдвигается, то в этом направлении нет ничего интересного. Выход из программы осуществляется нажатием клавиши ⟨Esc⟩.

4. *Синтез объемных изделий.* Программа NORM.EXE позволяет производить послойный синтез объемных изделий. Предварительно приготовленный файл в формате STL должен быть сохранен в кодах ASCII (расширение *.ASC), т. е. фактически файл должен содержать только координаты вертексов узлов поверхностных треугольников. Также желательно удалить из файла всю информацию о цветах 3D-объектов, материале и способах «редеринга», используемых графическим пакетом, но не существенных для послойного СЛС.

После запуска программа NORM.EXE предлагает выбрать название файла из текущей директории с расширением *.ASC, содержащего информацию о синтезируемом изделии. Если файла в текущей директории нет, можно указать полный путь к искомому файлу или провести его поиск подгружаемыми средствами ДОС. После ввода файла программа загружает его в оперативную память машины. К сожалению, оперативная память исполняемых в ДОС программ не может быть больше 640 Кб, поэтому если файл ASC-формата очень большой (реальные размеры STL-файлов могут достигать 20–40 Мб!), очевидно, необходимо разбить 3D-объект средствами профессиональных графических пакетов на мелкие части и спекать их отдельно. Другой путь решения данной проблемы — это переход к другой операционной системе (от Windows к Unix — последняя как раз и используется на технологических установках SinterStation по СЛС фирмы 3D Systems Co.). Однако решаемые до настоящего момента исследовательские и научно-технические задачи пока не потребовали таких шагов.

После загрузки графического файла NORM.EXE предлагает в интерактивном меню ввести следующую информацию:

- с какого слоя требуется начать синтез изделия;
- какое приращение (смещение) в вертикальном направлении следует задать при спекании (т. е. требуется спекать каждый последующий слой, каждый второй, десятый, сотый и т. д.);
- предлагается ввести коэффициент (от 1 до 0), позволяющий пропорционально уменьшить все геометрические размеры синтезируемого 3D-объекта;

— предлагается ввести время успокоения лазерного луча в точке при спекании (в тактах IBM PC);

— предлагается ввести время, требуемое на переход от точки к точке, когда нет спекания (в тактах IBM PC);

На любой стадии процесса ввода параметров при нажатии клавиши $\langle \text{Esc} \rangle$ можно выйти в ДОС, либо повторить ввод с новыми параметрами. Информацию можно также изменять при переходе на следующий слой, что позволяет изменять условия спекания от слоя к слою, т. е. формировать градиентное изделие.

Если сечение 3D-объекта имеет сложный внутренний контур, в программе предусмотрена возможность перехода на ручной режим выбора тех сечений, которые будут заштриховываться лазером. Для этого достаточно щелкнуть левой кнопкой мыши по месту штриховки.

Возможность прервать процесс синтеза в любой момент представляется крайне актуальной для экспериментально-технологического стенда, каким он и является. Действительно, современные СЛС-машины (см. примеры в гл. 1, разд. 1.4.2) позволяют загрузить установку работой на несколько дней, так что функции оператора будут сводиться к контролю за протеканием процесса по компьютерной программе. Это важно на производстве, когда процесс полностью отлажен, оптимизирован и фирмой-поставщиком выбраны порошки с требуемыми характеристиками. Для наших же исследовательских целей такая практика была бы наоборот сплошным тормозом, так как:

— для оптимизации порошковой композиции необходимо бы было готовить порошковую смесь для всего объема порошкового бункера (технологическая установка не запустится, если бункер не загружен);

— для оптимизации режимов лазерной обработки надо бы было синтезировать всю деталь, а не несколько слоев (прервать синтез на современной машине можно, но продолжить с места останова — не всегда);

— компьютерные программы управления установкой написаны так, чтобы оператор минимально участвовал в ее работе, следовательно, любая попытка вмешательства приводит к перезагрузке программы и процесс должен начинаться вновь. Сами программы собраны и скомпилированы в виде выполняемых файлов, и редакция их невозможна.

В нашем распоряжении также имеется созданный в стенах СФ ФИАН стенд для изготовления изделий методом СЛС на базе модернизированного CO_2 -лазера ИЛГН-701 непрерывного действия (длина волны 10,6 мкм), координатного стола АП-400, персонального компьютера IBM AT-286, сопряженного с системой ЧПУ «Микролид-20-1», управляющей координатным столом. Координатный стол позволял производить позиционирование в горизонтальной плоскости с точностью до 5 мкм и перемещение со скоростями до 20000 мм/мин. Выходная мощность ЛИ достигает ~ 60 Вт, расходимость излучения (полный угол) составляет 3 мрад. Процесс идет по схеме: подвижное изделие на координатном столе — неподвижный лазерный луч. Созданы программы и для управления движением координатного стола для стенда на базе ИЛГН-701. Однако такой способ создания объемных изделий имеет ряд недостатков: перемещение координатного стола с большим ускорением приводит к сдвигу свободно насыпанной порошковой композиции, в местах останова или поворота платформы увеличивается время ЛВ, что требует компенсационных алгоритмов в программе управления процессом синтеза.

Также были разработаны и внедрены в исследовательский процесс управляющие программы для дозированного ввода энергии ЛИ при синтезе функционально-градиентных структур и объемных материалов. Все перечисленные программы, несмотря на кажущуюся простоту, не имеют аналогов и являются предметом ноу-хау. Итогом нашей работы 1995–2003 гг. является первый в России экспериментальный стенд для исследования физико-химических процессов при СЛС и программно-аппаратный комплекс по управлению процессами графического представления данных по геометрии объемного изделия, самого послойного СЛС и его интерактивной диагностики. Используемые в работе стенда научно-технические решения являются оригинальными и также составляют ноу-хау его разработчиков.

2.4. Автоматизация процесса спекания порошковых композиций

Задачи автоматизации процесса спекания порошковых композиций и реализация процесса синтеза в защитных средах нашли выражение в наших последних конструкторских решениях (рис. 2.5, 2.6), которые значительно расширяют возможности по СЛС, и в изучении сопровождающих спекание физико-химических процессов [3, 5, 408].



Рис. 2.5. Внешний вид сверху и сбоку

Последняя версия оборудования нашего стенда состоит из двух основных систем: системы пошагового опускания рабочего основания и системы дозировки порошков в рабочую зону для лазерной обработки.

Плита и наружная поверхность рабочего основания в начале работы совмещены до полной плоскостности. Это достигается подстройкой опорных штанг 9 (4 опоры) с помощью регулировочных винтов. Шток гидроцилиндра 7 перемещения рабочего основания в это время находится в крайнем выдвинутом положении. Перемещение осуществляется за счет дозированной подачи рабочей жидкости в верхнюю полость гидроцилиндра от импульсного гидронасоса (на рабочем чертеже позиция 6), который приводится в действие электромагнитом. Шаг подачи поршня может регулироваться от 10 до 200 мкм настройкой хода плунжера насоса с помощью винта, расположенного в подвижном якоря электромагнита. Заполнение полости плунжера жидкостью происходит через боковое отверстие по окончании рабочего хода и после возврата плунжера в исходное положение под действием усилия пружины.

Для обеспечения быстрого и полного заполнения рабочего объема плунжера, а также для возврата поршня в исходное положение по окончании работы гидросистему следует наддувать внешним газом до давления 2,5–3 кг/см². Возврат поршня

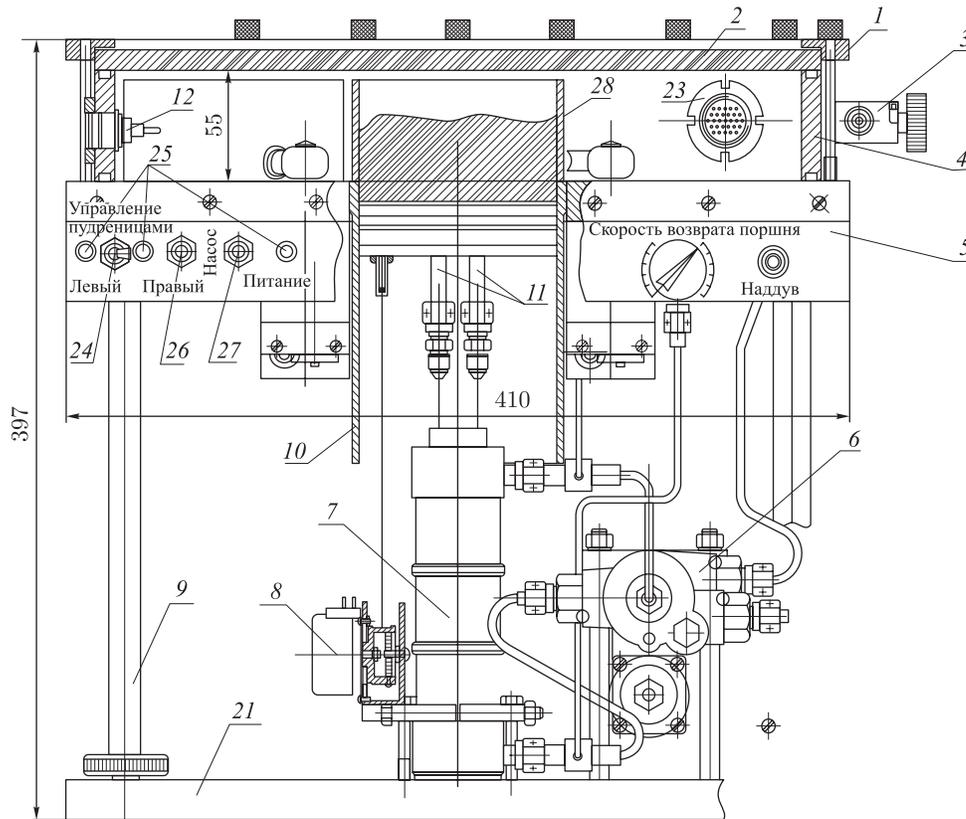


Рис. 2.6. Сборочный чертеж (вид сбоку)

гидроцилиндра в исходное положение осуществляется за счет несбалансированного усилия от давления наддува на шток гидроцилиндра после открытия дросселирующего крана, когда происходит перетекание жидкости из верхнего в нижний объем гидроцилиндра. Это усилие составляет порядка 5–6 кг, и для плавного возврата поршня в исходное положение используется регулируемый поток гидрожидкости игольчатый дроссель-кран. Наддув гидросистемы осуществляется от внешнего газового баллона через редуктор. Рабочее основание представляет собой поршень,двигающийся в цилиндре большого диаметра 10. Он жестко посажен на шток гидроцилиндра, уплотнен по образующей поверхности цилиндра с помощью комбинированного радиального уплотнения на базе резинового и фторопластового колец. Для уменьшения трения о стенки цилиндра 10 уплотнение натерто специальным ультрадисперсным фторопластовым порошком «Суперфайн». Для того чтобы в уплотнение не попадал рабочий порошок, в верхней части поршня в канавке установлено пылесборочное кольцо из плотного фетра.

Поскольку предполагаются работы с подогревом или охлаждением рабочих порошков, внутри поршня сделаны канавки для пропускания через них охлажденного или нагретого газа (жидкости), для чего в нижнюю стенку поршня заделаны герметично два штуцера 11. Для контроля положения поршня в процессе спекания

изделия в системе установлен датчик положения поршня 8. Он представляет собой точный переменный проволочный резистор типа ПЛ-11 с номиналом 20 кОм, на оси которого установлен подпружиненный шкив с намотанным на него тросиком, который связан с нижней частью поршня. Двигаясь, поршень сматывает тросик с барабана и вращает ось резистора. Контроль осуществляется с помощью цифрового омметра при предварительной калибровке датчика по часовому индикатору.

Вторая система предназначена для внесения порошка в рабочую зону для лазерной обработки. После опускания поверхности поршня на величину шага порошок (или разные порошки), находящийся в бункерах 28, вносится в рабочую зону поворотом бункеров до совпадения осей большого цилиндра и основания бункера. Бункеры представляют собой отрезки цилиндра того же диаметра, что и большой цилиндр 10; их торцы притерты к шлифованной поверхности плиты. Это позволяет работать с очень мелкими порошками без их утечки из бункера. Поворот бункера осуществляется приводом, состоящим из коллекторного электродвигателя постоянного тока, червячного и цилиндрического редукторов и кривошипно-шатунного механизма. Один из кривошипов, установленный на редукторе, совершает в процессе нанесения порошка поворот на 360°, второй кривошип при этом совершает возвратно-качательное движение на угол около 100°. Это перемещение начинается с замыкания оператором кнопки S2, которая шунтирует разомкнутый в крайнем положении микровыключатель Кн.1 или Кн.2 — в зависимости от положения тумблера S3 «Левый» или «Правый» — и подает ток на электродвигатель М1 или М2. Наличие этого переключателя делает невозможным одновременное движение левого и правого бункеров. Полнооборотный кривошип начинает вращение и замыкает микровыключатель. Движение происходит до тех пор, пока толкатель микровыключателя опять не попадет в выемку на поверхности полнооборотного кривошипа и не выключит электродвигатель. Для контроля за тем, какой из приводов — левый или правый — в настоящее время активирован, на панели управления установлены сигнальные лампы 25 Лн.1 и Лн.2. Наличие питающего напряжения подтверждается горящей лампочкой Лн.3 «Питание». Кнопка S1 подает питание на электромагнит ЭМ-1 импульсного насоса.

ЛИ фокусируется на поверхности порошка, проходя через защитное стекло 2. Стекло прижимается к корпусу и плите невыпадающими винтами через рамку 1. Съёмный корпус имеет в торце канавки, куда уложено резиновое уплотнение. Рабочее пространство между стеклом и плитой, ограниченное по бокам корпусом, может вакуумироваться и заполняться под давлением различными газами через запорные краны. В стенках корпуса также установлены высоковольтные вводы 12 и герметичный разъем 29 для подключения всевозможных внутренних датчиков. Стенки корпуса скреплены винтами и посажены на силиконовый герметик. Для плоскостности всего устройства в нижней плите 21 установлены регулируемые по высоте опоры.

Таким образом, конструктивные особенности настоящего стенда (рис. 2.5) [5, 408], в сравнении с ранними модификациями (рис. 2.3) [2], значительно расширяют возможности по СЛС и изучению сопровождающих спекание физико-химических процессов:

- размер спекаемого объема увеличен до 10 × 10 × 10 см;
- имеется возможность спекания в защитной среде инертных газов, вакууме, либо в среде химически активных газов;

- автоматизирован процесс опускания платформы в вертикальной плоскости, минимальный шаг платформы $\sim 30\text{--}20$ мкм;
- предусмотрено два бункера для спекания разнородных порошков;
- процесс разравнивания порошков автоматизирован;
- предусмотрена возможность подогрева платформы при спекании;
- ввод термодпары позволяет контролировать температуру в зоне спекания;
- предусмотрены технологические отверстия для фото- и видеосъемки и диагностики процесса спекания;
- автоматизация ряда перечисленных выше операций открывает путь для создания компьютерной программы по управлению всем процессом СЛС в замкнутом цикле.

Подводя итоги, следует отметить, что сконструированный и описанный выше программно-аппаратный комплекс позволяет решать практически любые исследовательские и научно-практические задачи по изучению физико-химических процессов и оптимизации режимов СЛС и поиску перспективных порошковых композиций для самого процесса синтеза.

2.5. Диагностика процесса СЛС

Экспериментально-технологический стенд для СЛС укомплектован программно-аппаратным обеспечением для измерения электродвижущей силы и температурных пиков, возникающих на фронте волны горения, с обработкой пространственно-временных данных через АЦП на компьютере. Использование наработок ЗАО «Л-Корд» позволило оформить управление процессом измерения в виде виртуального стенда, созданного в среде LabView (Delphi) [393, 421, 423].

Схема установки для изучения электрических и термических явлений в контролируемых лазером СВС-процессах представлена на рис. 2.7. При ее разработке за

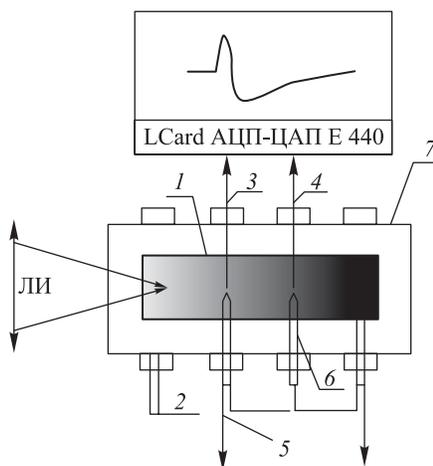


Рис. 2.7. Схема установки для изучения электротермических явлений в СВС-процессах: 1 — исследуемая шихта, 2 — вводы для измерительных устройств, 3 — опорный зонд, 4 — регистрирующий зонд, 5 — термодпары, 6 — изоляторы

основу взяты результаты подобных работ, проводимых под руководством д. ф.-м. н. Ю. Г. Морозова [150] в ИСМАНе. Свободно насыпанная порошковая композиция размещается на платформе 7. Объем кюветы $\sim 12 \text{ см}^3$. При заданных размерах зоны ЛВ, например $15 \times 30 \text{ мм}$, и толщине спекаемых монослоев $\sim 0,5\text{--}3 \text{ мм}$ на расстоянии $\sim 5 \text{ мм}$ от края зоны спекания и на глубину $\sim 3\text{--}5 \text{ мм}$ вводятся пассивные электрические зонды (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 спекания (горения). Для одновременного определения термических и кинетических характеристик исследуемого процесса вблизи каждого из зондов были размещены также спай подходящих термопар. Заметим, что по методике работы [394] предполагается, что фронт реакции горения плоский и электроды (опорный и регистрирующий) следует располагать по разные стороны от зоны реакции (зоны ЛВ, например на рис. 2.7 измерительной ячейкой следует считать не электроды 3 и 4, а 3 и 5 и т. д.). Была учтена возможность проведения измерений и по этой схеме. При диагностике процесса синтеза интерметаллидов использовались хромель-алюмелевые термопары (диапазон температур $0\text{--}1200 \text{ }^\circ\text{C}$, до 52 мкВ), а в области более высоких температур — (W + 5 % Re)–(W + 20 % Re), диапазон $0\text{--}2400 \text{ }^\circ\text{C}$, до 32 мкВ). 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 осуществлялась подача инертного или реагирующего газа. Погрешность измерения (град): хромель–капель $\pm(3\text{--}5)$; вольфрам–рений $\pm(0,1\text{--}4)$.

Для оцифровки экспериментальных данных по схеме рис. 2.7 использовался 16-канальный внешний модуль АЦП/ЦАП E-440, соединенный с персональным компьютером шиной USB 1.1 (совместим с USB 2.0). Его технические характеристики представлены, например, в Интернете на сервере ЗАО «Л-Кард» по адресу <http://www.lcard.ru/e-440.php3>.

Внешняя USB шина данных позволяет повысить помехозащищенность измерительного стенда, развязать наводки из зоны ЛВ и внутри компьютера. Применение цифрового сигнального процессора ADSP 2185M позволяет разгрузить процессор компьютера от управления вводом/выводом и первичной обработки сигналов, программно реализовать выбор диапазонов измерения, частоту дискретизации и осуществить конфигурации входов АЦП как дифференциальных и/или с общей «землей». Синхронизация в E-440 возможна как по внешнему синхросигналу, так и по уровню входного сигнала. Дополнительно E-440 имеет «медленные» цифровые TTL-входы и выходы.

На рис. 2.8, 2.9 представлен передний план панели виртуального стенда [393, 462], на котором расположены органы 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.

Цифровые и графические табло помогают интерактивно отслеживать процесс измерения. Они непосредственно связаны через E-440 с термопарами и электрическими зондами. Оформленный в виде оболочки интерфейс обеспечивает дистанционное

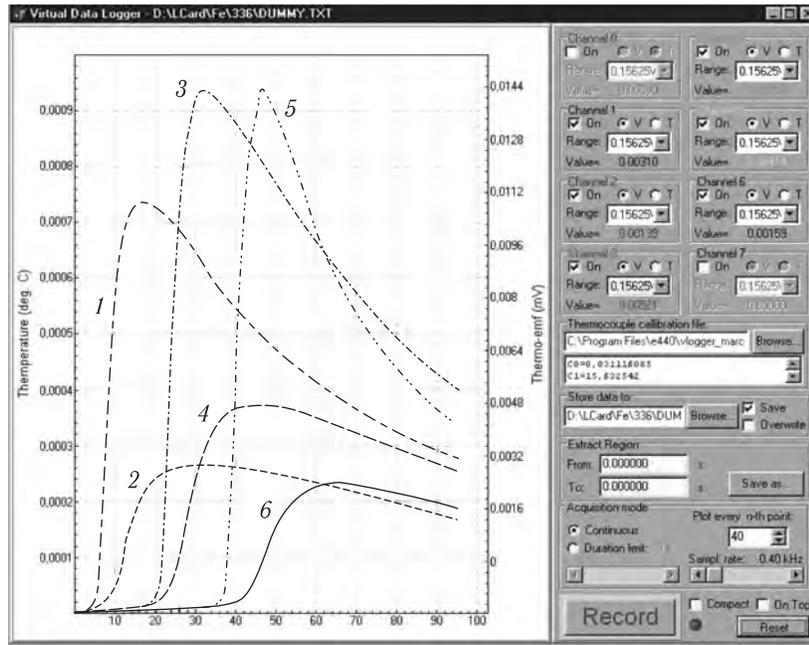


Рис. 2.8. Передний план панели виртуального стенда. Обозначены к включению (см. справа «галочки») 1–6 термопары (см. слева на интерактивном графике)

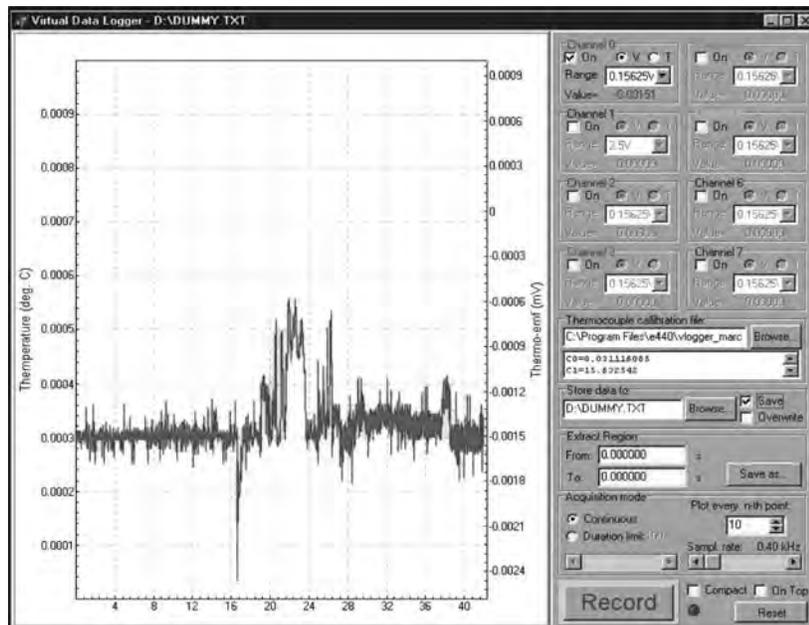


Рис. 2.9. Измерение ЭДС на фронте горения. Обозначена к включению одна пара электрических зондов («Op»)

управление между измерительными зондами, АЦП и виртуальным пунктом управления, осуществляет сбор и статистическую обработку данных для последующего вывода в виде графиков. Фильтрация помех может быть осуществлена ресурсами LabView (Delphi). Использование указателя на массив (Array Data Pointer) или дескриптор (Array Handle) позволяет передавать данные в другие программы (MatLab/Simulink, Wavelet Toolbox, Signal Processing Toolbox/). Представляемые LabView (Delphi) возможности обработки SQL-запросов, поддержка удаленных баз данных, создание CGI и использование G Web Server упрощает разработку дистанционных измерительных систем, работающих в том числе и через Интернет. Радио кнопки реализуют виртуальное подключение измерительных трактов. Табло из сигнальных лампочек показывает, какой тракт (способ измерения) в настоящее время активизирован. Наш экспериментальный комплекс открыт для последующей доработки и автоматизации.

2.6. Реализация процесса трехмерной лазерной наплавки

Порошковые дозаторы — неотъемлемая часть любой установки для лазерной наплавки. Существует несколько типов дозаторов, которые можно классифицировать по принципу действия [413] (рис. 2.10): подача порошка под действием гравитационных сил, механические дозаторы, подача порошка в потоке газа, дозаторы вибрационного типа. Скорость подачи порошкового материала зависит от размера и формы частиц порошка (ультрадисперсные, или наноразмерные, порошки имеют склонность к агломерации), его влажности, условий изготовления, хранения, подготовки (механоактивация). Порошковый дозатор гравитационного типа напоминает песочные часы (рис. 2.10, *a–в*), контроль прошедшего порошка осуществляется здесь оригинальными датчиками. Противодавление создает стабильность в подаче порошка. Механический способ (рис. 2.10, *г*) был известен еще со времен Архимеда. Однако абразивный износ существенно ухудшает стабильность характеристик.

Подача порошка в потоке газа (рис. 2.10, *е*) сводит к минимуму количество трущихся частей при работе питателя. Наконец, дозаторы вибрационного типа (рис. 2.10, *д*) позволяют в широких пределах (от 8 до 200 г/мин с точностью $\pm 1\%$) обеспечивать поток частиц порошка. Однако наиболее перспективными считаются сопловые системы (рис. 2.11). При этом приток частиц порошка может осуществляться как соосно падающему ЛИ (рис. 2.11, *а*), так и с боковым вдувом (рис. 2.11, *б*).

Интегрирование в сопловой блок оптической системы позволяет защитить оптику от продуктов плавления, деструкции или копоти. Конфигурация сопла является предметом патентования у фирм, производителей машин для DMD. На рис. 2.12 показан внешний вид соплового блока и установки для трехмерной лазерной наплавки, созданный в ENISE, DIPI, Франция.

Порошковая дозирующая система играет определяющую роль в качестве наплавки. От типа сопла, взаимодействия потока ЛИ с потоком порошка (рис. 2.13), соотношения диаметров падающего ЛИ и потока частиц, расстояния от сопла до подложки, скорости и однородности подачи частиц порошка будет зависеть механическая прочность наплавленного слоя.

Количество степеней свободы координатного стола (от 3 до 5) также важно для создания комплексных изделий, снижения количества излишних перемещений лазерной головки при синтезе, оптимизации технологического процесса.

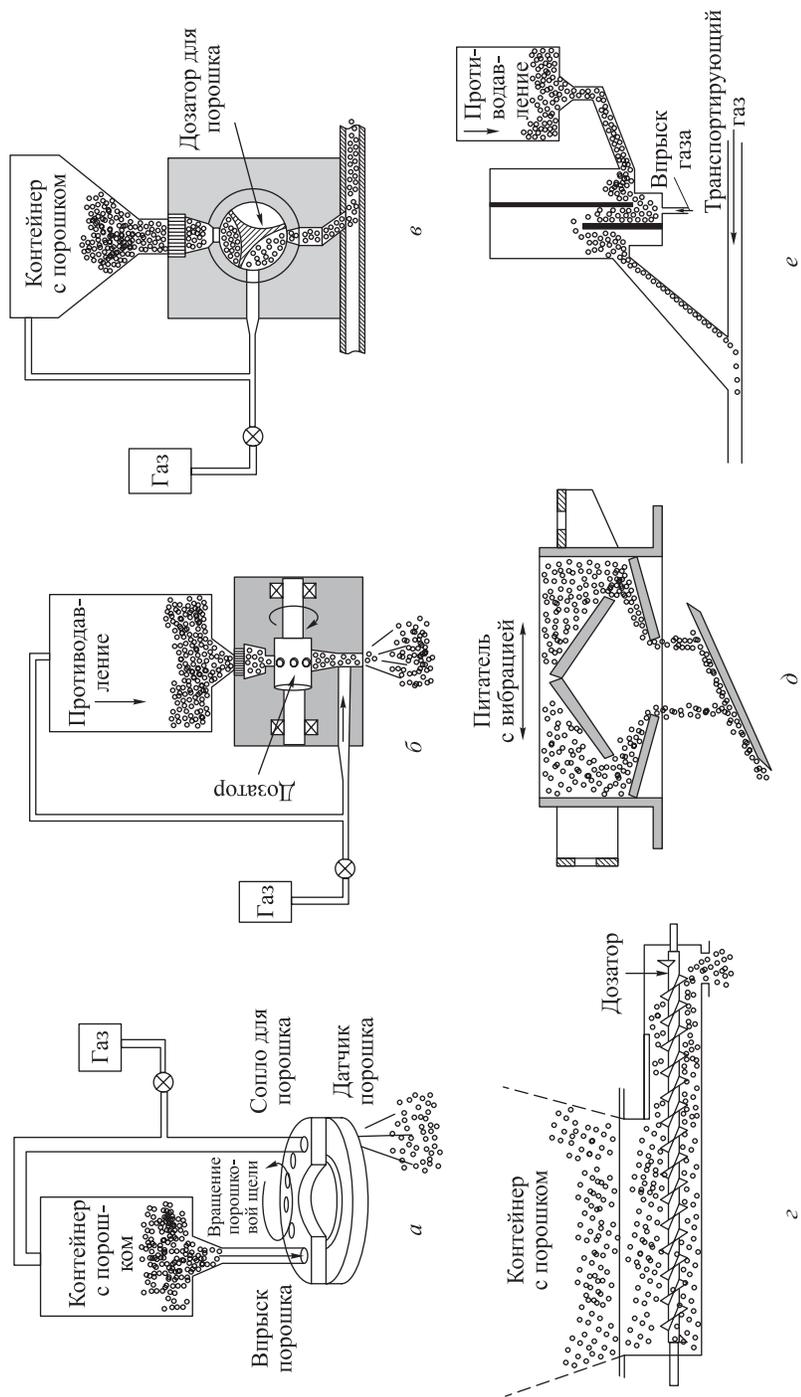


Рис. 2.10

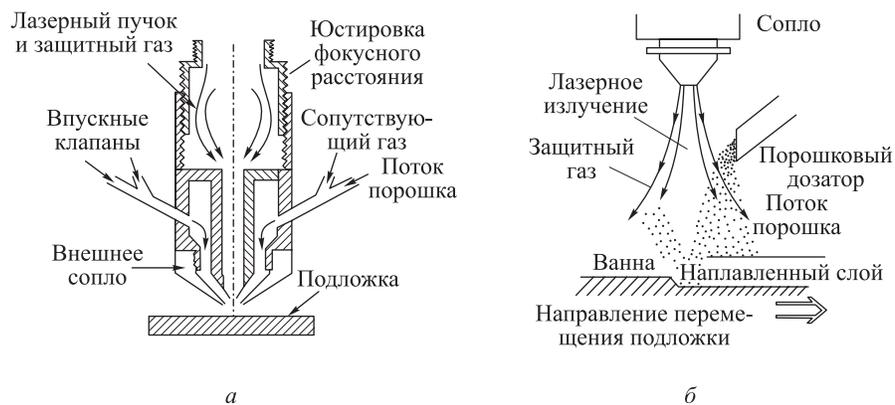


Рис. 2.11. Схемы дозаторов и способы доставки порошковых материалов [166, 200]



Рис. 2.12. Установка TRUMPF HAAS LASMA 1054 с координатным столом

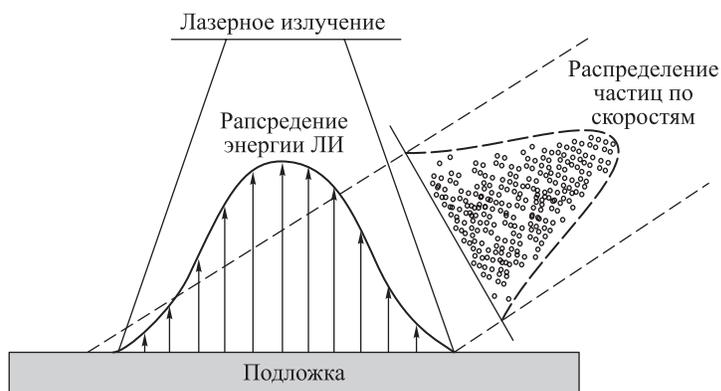


Рис. 2.13. Гауссово распределение энергии ЛИ и параболическое распределение по скоростям в потоке частиц [413]

В современной установке для трехмерной лазерной наплавки фирмы Trumpf DMD 5000 предусмотрена возможность засыпки одновременно до 4 бункеров с различными порошками (рис. 2.14, а) для создания функционально-градиентных покрытий и изде-

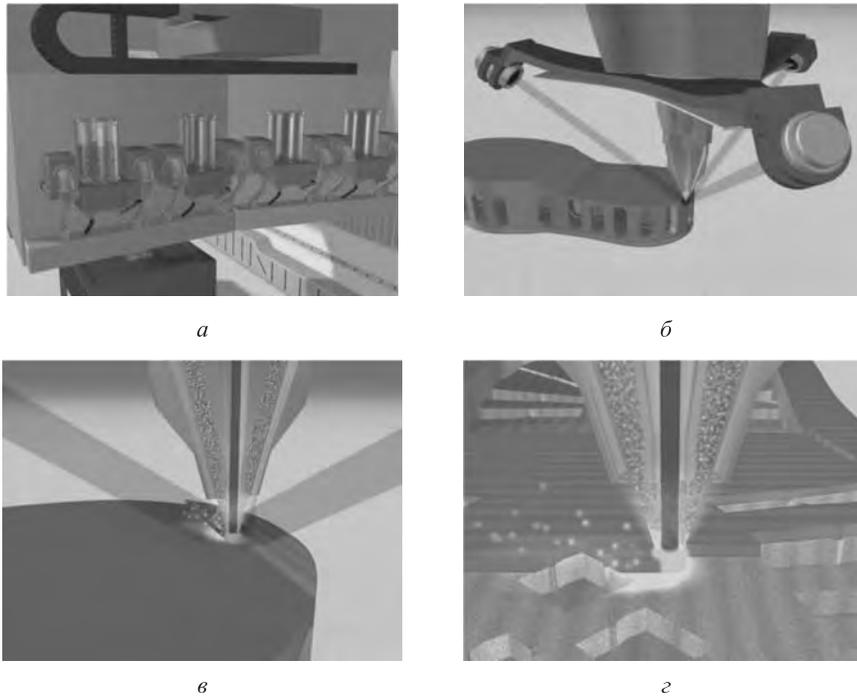


Рис. 2.14. Фрагменты работы DMD 5000

лий, визуализация и контроль за процессом синтеза с трех видеокамер (рис. 2.14, б).

2.7. Пирометрия процесса лазерного спекания и плавления

Бесконтактная оптическая диагностика зоны лазерного спекания (плавления) порошковых композиций является альтернативой термопарных измерений (разд. 2.5). Исследователи выделяют следующие методические проблемы, которые здесь возникают [414]: широкий диапазон измеряемых температур — до 3000 °С и более, большие градиенты температур ($\sim 10^3$ – 10^4 °С/м) в локальной зоне термического влияния (ЗТВ), высокие скорости нагрева и охлаждения ($\sim 10^3$ – 10^6 °С/с), отражательная способность оптических систем, широкий спектральный диапазон теплового излучения, плазмо-химические явления при ЛВ.

Большинство пирометров работают в определенном спектральном интервале. Поэтому процесс интегрирования измеренных данных (пересчет с яркостной на истинную температуру) требует экспериментальных знаний по излучательной и поглощательной способности исследуемых сред, что само по себе является нетривиальной проблемой. Использование многоволнового пирометра облегчает эту задачу.

На рис. 2.15 представлен экспериментальный стенд [415], для он-лайн диагностики процесса лазерной наплавки.

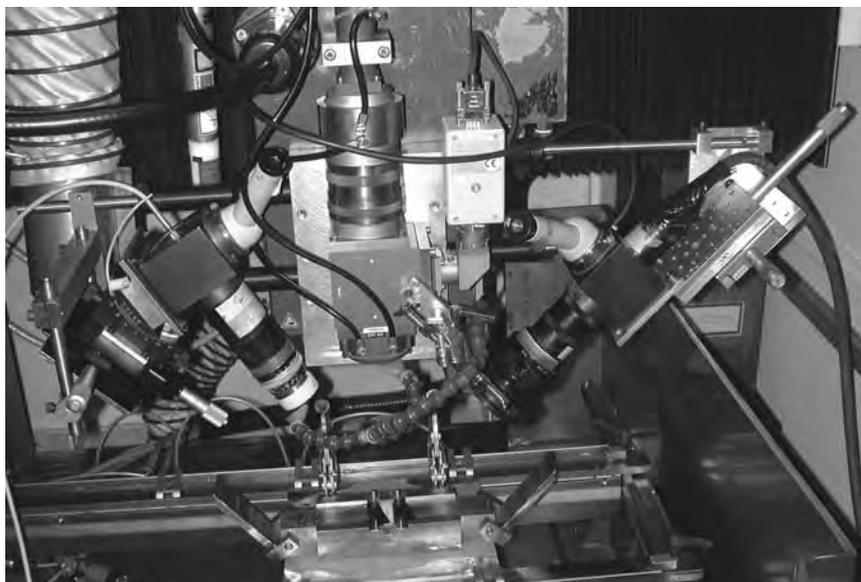


Рис. 2.15. Сопловой блок (в центре) с импульсно-периодическим Nd:YAG-лазером HAAS HL62P. Слева: многоволновой пирометр, 12 длин волн в диапазоне 1,061–1,573 мкм, температурный диапазон 900–3800 °С, пространственное разрешение 800 мкм, время экспозиции 50 мкс. Справа: 2D-пирометр — матрица фотодиодов 10 × 10, $\lambda = 0,87$ мкм, температурный диапазон 1200–3800 °С, время экспозиции 17 мкс, пространственное разрешение 250 мкм для каждого фотодиода

Одновременная съемка процесса наплавки на цифровую ПЗС-камеру [416] позволяет не только визуализировать процесс СЛС или DMD (как на рис. 2.14, б), но и синхронизировать процесс измерения (оцифровки данных) температур с наблюдаемыми на поверхности порошка структурно-фазовыми превращениями. Это дает возможность осознанно управлять параметрами ЛО, изучать динамику нестационарных тепловых процессов в зоне плавления. На рис. 2.16, 2.17 показаны стабильность пирометрического сигнала и результаты пересчета истинных температур в зоне ЛО. Такие данные позволяют анализировать не только кинетические характеристики процесса ЛО, но локализовать (измерять) области ЗТВ, где возможно образование тех или иных структурных фаз.

В совокупности с широко развиваемыми в последнее время программными средствами мониторинга морфологии поверхности по бинарным изображениям (см. пример использования системы SIAM в разд. 4.5.2) [417], открывается возможность автоматизации при выполнении комплексных процедур описания и измерения объектов и фаз при СЛС–DMD, включая измерение их геометрических размеров, характеристик пространственного распределения и упорядочения, морфологии, состава, а также процессов самоорганизации ансамблей частиц на микро-, мезо- и наноуровне.

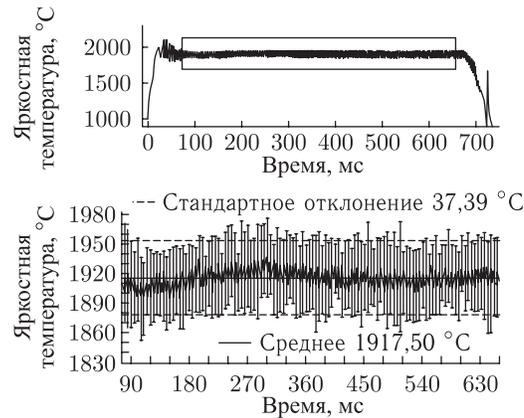


Рис. 2.16. Стабильность пиromетрического сигнала. Многоволновой пирометр, Nd:YAG-лазер, скорость ЛО — 2500 мм/мин; лазерная мощность 2 кВт; перекрытие 0,7 мм

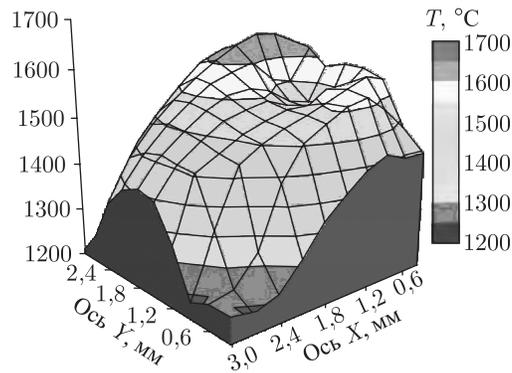


Рис. 2.17. Распределение температур на поверхности стали при лазерной наплавке. 2D-пирометр — матрица

2.8. Перспективы развития установок для СЛС и трехмерной лазерной наплавки

Современные установки по послойному лазерному синтезу функциональных изделий подвергаются постоянному совершенствованию как в идейном, так и в технологическом плане. Наряду с достигнутыми показателями существует ряд таких, где прогресс только ожидается.

1. Процесс оптимизации режимов СЛС, трехмерной лазерной наплавки остается до настоящего времени вопросом искусства оператора установки. Рекомендуемые изготовителем режимы порой не выполняются или зависят от ряда побочных факторов.

2. Ограничен выбор порошковых композиций для DMF (см. табл. 2.1, вторая графа). Актуальным является не только поиск новых порошковых композиций (металлов, керамик), но и получение эвтектик в процессах спекания (плавления).

3. Требуемые прочность и пористость функциональных изделий не в полной мере отвечают понятиям воспроизводимости технологического процесса.

4. Диагностика процесса спекания (измеряемые температуры, визуальный контроль) для осуществления обратной связи и управления параметрами процесса синтеза реализована лишь на экспериментальных установках.

5. Задача создания функционально-градиентных структур и изделий практически не решена.

6. При смешении порошков (синтез ФГС) во время послойного синтеза встает вопрос об оптимизации процесса повторного использования и восстановления порошковых смесей.

В связи с тем что в мире широким фронтом развиваются нанотехнологии, существует серьезные проблемы при формировании изделия из микронных и субмикронных порошков методом прямого лазерного спекания (плавления). Здесь исследования идут по нескольким направлениям.

— Процесс синтеза (например, СВС, CVD-Chemical Vapor Deposition, механоактивация — об этом подробнее в гл. 5) совмещается с послойным подходом (лазерное спекание, электронно-лучевое спекание и т. п.). Например, исследователи из Georgia Tech Research Co. используют два электронных луча с нанометровым диаметром пятна для создания структур высокого разрешения. В Калифорнийском университете Беркли (США) исследуют процесс низкотемпературной 3D-печати частиц золота в растворе (slurry) на микроподложке, с последующим прецизионным лазерным подогревом, в результате которого раствор испаряется.

— Для оптимизации процесса спекания наноразмерных порошков проводится анализ тепловых полей в многокомпонентных композициях при ЛВ, с учетом характера распределения напряжений и деформаций.

— Осуществляется поиск новых и совершенствование известных порошковых материалов и композиций именно для нано- и мезоструктурного синтеза. Например, в Техасском университете идут работы по модификации порошка нейлона и повышения его прочностных и теплостойких характеристик.

— Исследуется коагуляция нанопорошков, их высокая активность за счет развитой поверхности.

— Процесс СЛС используется для создания микро- и мезоструктурных устройств (от нескольких микрон до нескольких миллиметров) из материала с памятью формы (см. гл. 6). Такие устройства могут найти применение в микроэлектронике, авиации, ракетостроении.

— Совмещение СЛС с ультразвуковой консолидацией позволяет выяснить условия послойного синтеза многослойных (из разных материалов) структур на базе керамики, металлов и полимеров. Получаемая керамо-металлическая матрица может быть использована в медицинских и аэрокосмических приложениях.

Глава 3

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ И ПЛАВЛЕНИЯ

3.1. Физико-механические свойства порошковых материалов

Традиционно при СЛС в качестве исходного порошка использовались следующие материалы: акрилонитрилбутадиенстирольный пластик (АБС), поливинилхлорид (ПВС), полиуретан, поликарбонаты (ПК), нейлон, парафин, сложные полиэфиры, стеарат цинка и различные пластифицирующие добавки, керамика, металлы. В плане дальнейшего развития и исследования представляет интерес сбор сведений о поведении подобных систем в процессе механического и/или теплового воздействия при ЛО, их физико-химические свойства и влияние этих свойств на динамику исследуемых процессов.

Следует сразу сказать, что имеется довольно обширная литература, описывающая поведение порошковых материалов в различных традиционных процессах: порошковой металлургии, производства пластмасс, горения и т. д. Знания из этих областей могут оказаться полезными при анализе взаимодействия ЛИ с отечественными материалами.

По своему строению любая порошковая среда может быть охарактеризована как непрерывная система дисперсных твердых частиц (конгломератов, зерен), находящихся одновременно в контакте друг с другом и окружающей средой [129]. Им присущи некоторые свойства коллоидных систем, а именно увеличения роли поверхности, диффузии и т. д. Наиболее важными параметрами порошков являются их форма, строение, величина межчастичного взаимодействия (внутреннее трение). По форме различаются частицы изометрические (равноосные) — кубические, шарообразные, и не изометрические — в виде волокон, хлопьев, пластин и т. д. Не изометричность частиц сказывается на их пространственном расположении друг относительно друга (степень укладки), поэтому свойства порошков (теплопроводность, пористость, проницаемость) не одинаковы в разных направлениях. Порошки могут быть монодисперсными и полидисперсными. Высокая внутричастичная и межчастичная пористость порошков влияет на плотность порошковых материалов. На плотность укладки влияет шероховатость поверхности частиц, в частности с этим связано образование «арочных» эффектов в насыпке порошка. Механическое зацепление — одна из форм связи таких частиц. Трение между ними является не только функцией внешнего давления, но и результатом адгезионного взаимодействия. Поэтому последние годы уделяют такое внимание вопросу «механической активации» (интенсивный помол) порошковых систем [188]. По мнению различных авторов, взаимодействие частиц в порошковом материале обусловлено проявлением многих сил — молекулярных, электростатических, химических и т. д. Внешнее давление в порошковых материалах

не распространяется равномерно во все стороны, а передается в основном в направлении нагрузки и локализуется в контактных участках частиц. Деформация порошка при этом, как правило, необратима. Порошковые материалы из-за наличия высокоразвитой поверхности обладают повышенной сорбционной емкостью, т. е. способностью содержать на поверхности примеси других веществ, адсорбированных из окружающей среды в процессе получения и хранения. Мелкодисперсные порошки гидрофильны.

Порошковое состояние порошка не является специфическим свойством материала, поэтому основные свойства соответствующих твердых материалов в целом присущи и их порошкам. Поэтому для лучшего понимания вопросов, связанных с поведением порошковых материалов, которые используются при СЛС, рассмотрим некоторые положения, касающиеся строения и физико-механических свойств твердых материалов, из которых составлены интересующие нас порошковые смеси.

3.1.1. Полимерные материалы и порошки. Полимеры представляют собой высокомолекулярные соединения с цепным строением макромолекул, обуславливающим гибкость полимерных цепей. Все полимеры в зависимости от внешних условий и строения могут находиться в двух фазовых состояниях: аморфном и кристаллическом. Например, поливинилхлорид (ПВХ), полистирол (ПС) являются аморфными и не имеют строгого порядка в расположении цепей. В свою очередь, они могут находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем [131–135].

Высокоэластичное состояние характеризуется извилистостью сегментов (коротких участков) макромолекул и свойственно только высокомолекулярным соединениям. Переход молекул из одного физического состояния в другое происходит в определенном интервале температур. Средние температуры этих интервалов носят названия температур стеклования T_g и температур текучести T_L . Заметим, что это не температуры фазовых переходов, так как структура полимера остается аморфной и сам переход не сопровождается скачкообразным изменением физико-механических свойств.

В вязкотекучем (пластическом) состоянии, т. е. при $T > T_L$ подвижность макромолекул возрастает настолько, что полимер теряет механическую прочность (рис. 3.1).

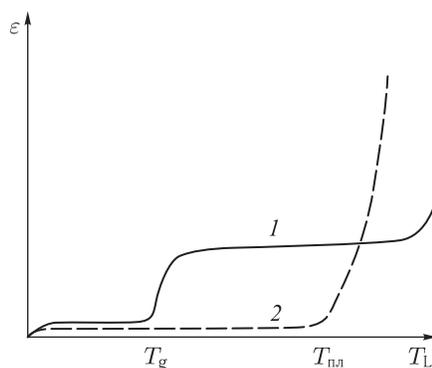


Рис. 3.1. Термомеханическая кривая зависимости деформации от температуры для аморфного (1) и кристаллического (2) полимеров

Кристаллическое состояние свойственно регулярным полимерам, таким как полиметилакрилат (ПМА), фторопласты (ФТ), полиамид (ПА) и другим. Упорядоченность в расположении выражается в существовании элементов кристаллической структуры (ламелей, фибрилл, лент, сфероидов, доменов, глобул и т. д.) размером $\sim 30\text{--}100 \text{ \AA}$.

Вообще, большинство технических полимеров не являются в полной мере аморфными или кристаллическими, а содержат соответствующие структурные области. Степень кристалличности полимера определяет во многом область температур T_L , $T_{пл}$ и механические свойства. В табл. 3.1 представлены основные теплофизические свойства исследованных нами полимеров. Здесь ρ — плотность, $T_{пл}$ — температура плавления, T_d — температура деструкции, λ — теплопроводность, c_p — теплоемкость, D — дисперсность [129, 131–135]. Марка ПК была ЛЭТ-7,0 (ГОСТ ПК-ЛЭТ-7,0 Т4-6-06-68-90), марка полиамида — П12 (ПА 6–12 ТУ 6-13-00 203 967-61-99).

Таблица 3.1

Теплофизические свойства полимеров

Наименование	ρ , г/см ³	$T_{пл}$, °С	T_d , °С	λ , Вт/(м·град)	c_p , Кал/(г·град)	D , мкм
ПМА	1,05–1,20	220–240	250–300	0,15–0,24	0,40–0,50	250–500
ПК	1,23–1,15	220–250	270–300	0,08–0,28	0,20–0,40	30–100
ПС	1,05–1,07	180–200	220–280	0,12–0,18	0,28–0,48	50–150
ПВХ	1,18–1,30	180–200	220–280	0,13–0,20	0,20–0,30	100–250
ПА	1,01–1,23	180–240	280–320	0,07–0,25	0,25–0,45	60–80
ФТ	2,10–2,20	170–230	310–350	0,19–0,27	0,20–0,30	50–150

Наличие воздушной окислительной среды и высокоразвитая поверхность порошков полимеров приводит к тому, что разложение (деструкция) наступает при более низких температурах, чем при нагреве их в массе. Термоокислительная деструкция в основном сводится к образованию низкомолекулярных продуктов — CO_2 , CO , H_2O и т. д. Низкие значения теплопроводности полимеров (на два порядка меньше стали) обуславливают плохую передачу тепла в массу полимерного материала, вызывая неравномерный нагрев отдельных участков образца, разные скорости нагрева и охлаждения, что в конечном счете приводит к образованию остаточных напряжений. Теплоемкость полимеров в 3–5 раза выше, чем теплоемкость металлов. В целом, все эти теплофизические свойства изменяются (в сторону увеличения) при переходе полимеров из стеклообразного в высокоэластичное и вязкотекучее состояние. При охлаждении полимеров из расплава может происходить значительная усадка из-за различий в коэффициенте объемного расширения до и после плавления, что также приводит к появлению внутренних напряжений в изделиях, а следовательно, будет способствовать расслоению синтезируемых методом СЛС образцов.

Путем добавок различных пластификаторов удается регулировать физико-механические свойства полимеров, например смещать интервалы T_g и T_L , $T_{пл}$ и T_d , снижать или повышать модуль упругости и твердость, увеличивать гибкость и т. д.

Однако существуют ограничения в дозировке и пределах совместимости полимерных композиций, которыми нельзя пренебрегать.

Механические модели поведения полимерных систем после приложения деформации имеют релаксационный характер. В зависимости от типа полимера эти теоретические модели могут соответствовать вязкому течению ньютоновской жидкости, подходам Максвелла, Кельвина–Фойхта, Бенгама [132, 190].

3.1.2. Металлические порошки. Дисперсные порошки тугоплавких соединений и наплавочные материалы широко используются в промышленности (композиционные сплавы, электроника, атомная энергетика и т. д.). Особенности их электронного строения, высокая доля ковалентных связей, как следствие, определяют уникальное сочетание механических, электрофизических, химических и других свойств. Эти свойства реализуются в порошковой металлургии через методы спекания и/или горячего прессования. При изменении размеров частиц проявляются размерные эффекты, влияющие на физические свойства [136]. Электронные структуры отдельного атома и твердого тела из таких же атомов отличаются. С увеличением числа атомов в частице энергия Ферми, энергия сродства, энергия связи увеличиваются, а потенциал ионизации уменьшается, причем по мере увеличения частицы изменения замедляются, а сами величины стремятся к значениям, характерным для массивного состояния [137]. При обобществлении *d*-электронов (переходные металлы) в формировании электронной структуры определяющим оказывается ближний порядок, поэтому малые частицы Ni, Au, Cu, содержащие 20–30 атомов, уже имеют электронную структуру, соответствующую массивному телу. Размер таких частиц (ГЦК-решетка) $\sim 0,5\text{--}1$ нм. Иная картина возникает при обобществлении *s*- и *p*-электронов. Необходимо взять уже $\sim 150\text{--}200$ атомов, чтобы электронная структура бериллия чем-то напоминала массивное состояние, размеры частиц достигают соответственно десятков и сотен нанометров.

Представляют интерес теплофизические и механические свойства дисперсных металлических систем. Известно [136], что температура плавления таких порошков понижается с возрастанием степени дисперсности. Поскольку в порошках налицо наблюдаемая соизмеримость числа наружных и внутренних атомов у частиц, то вклад поверхностной энергии в свободную энергию частиц оказывается определяющим, особенно это принципиально для наноразмерных порошков. Это объясняет эффект двойникования, уменьшения периода решетки, особенности фононного спектра, а следовательно теплофизических свойств. Однако, так как в порошковой металлургии используются главным образом частицы микронных размеров, то описанные выше эффекты малости незначительны.

В табл. 3.2 представлены основные теплофизические свойства используемых металлов и наплавочных порошков (обозначения см. в описании к табл. 3.1) [151, 180, 181, 257]. Там, где этого требовали условия эксперимента, осуществлялось фракционирование на стандартных ситах 005–05 (ГОСТ 3584–73).

Никелевый наплавочный порошок марки ПГ-СР3,4 (ГОСТ 21448–75) имеет состав: 1,5–3,8 В, %; 0,6–1,0 С, %; 2,0–4,5 Si, %; 12–18 Cr, %; $\leq 5,0$ Fe, %; 0,04 P, %; 0,04 S, %; остальное Ni, % по массе; 55 НРС. Порошок наплавочный бронзовый ПГ-19М-01 (или БрА-10, ТУ 48-4206-156-82) имеет состав: 9–11 Al, %; $< 4,0$ Fe, %; остальное Cu, % по массе. Порошок чистого никеля имел марку — ПНК; титана — марки ПТОМ, ПТХ, ПТС; алюминия — АСД4, ПАД; железа — ПЖ РНЛ-А.

Таблица 3.2
Теплофизические свойства металлов и наплавочных порошков

Наименование	Плотность/ насыпная плотность/ пористость $\rho_m/\rho_n, \text{ г/см}^3/\theta$	Температура плавления, $T_{пл}, \text{ }^\circ\text{C}$	Теплопровод- ность, λ , $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	Теплоемкость C , Дж/(кг·К)	Температуро- проводность, $a \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$	Удельное элек- тросопротивле- ние $\rho \cdot 10^8$, $\text{Ом} \cdot \text{м}$	Дисперсность D , мкм
ПГСРЗ,4*	8,9/4,7/0,47	1200–1400	$(6,7-7,4) \cdot 10^{-1}$	—	—	—	50–160
ПГ-19М-01*	8,5/3,5/0,59	885–1020	$(8-15) \cdot 10^{-1}$	—	—	—	50–100
Al (при 300 °К)	2,7/1,25/0,54	660	209–221	896	86,4	2,733	10–50
Ni (при 300 °К)	8,9/–/–	1453	67–90,4	448	10,0–14,3	8,7	—
Ti (при 300 °К)	4,5/–/–	1673	17,7–22,3	530,8	7,1–9,3	48,3	—
Fe (при 300 °К)	7,87/–/–	1535	47–74	465	21,9–12,8	10	—
Cu (при 300 °К)	8,9/–/–	1083	384–401	385	1246,8	1,72	—

* $\rho_m, T_{пл}, C, \lambda, a = \lambda/(c\rho)$ для наплавочных порошков — по основному материалу порошка.

При лазерном спекании биметаллических порошковых композиций также использовались:

— припой ПО-2 (ГОСТ 21931–76), имеющий состав 97–98 % Sn; 1,5–2,0 % Pb; не более 0,08 % Cu; не более 0,02 % As; не более 0,02 % S по массе.

— припой ПОССу 30–2 (ГОСТ 21931–76), имеющий состав 29–31 % Sn; 1,5–2,0 % Sb; не более 0,08 % Cu; не более 0,02 % As; остальное % Pb по массе.

— порошок канифоли (ГОСТ 797–41 — высший сорт), имеющий: цвет — светлый, содержание влаги — не более 0,3 %; содержание механических примесей — не более 0,05 %; температура размягчения — не более 68 °С.

3.2. Реология и макрокинетика спекания

Спекание — это термически активируемый, самопроизвольный или инициируемый внешним воздействием переход системы контактирующих твердых тел или пористой среды в термодинамически более равновесное состояние путем уменьшения площади свободной поверхности. При спекании порошки или их смеси нагревают до температуры ниже температуры плавления основного компонента (0,7–0,9 от $T_{пл}$) с целью обеспечения заданных механических и физико-химических свойств [138].

Внешне спекание проявляется в изменении размеров спекаемых порошковых тел. В большинстве случаев в результате этого процесса увеличивается плотность и уменьшается объем спекаемых порошковых тел, т.е. происходит усадка. В результате спекания порошковое тело, обладающее избыточной свободной энергией, переходит в более стабильное спеченное тело большей плотности.

Одним из распространенных и практически важных проявлений спекания является взаимное припекание контактирующих твердых тел. Оно может иметь место как при контактировании макроскопических тел, так при взаимодействии дисперсных частиц. При этом процесс протекает как спонтанно, так и под действием сил, стимулирующих контактирующие тела. Его характерными чертами являются (сравни с разд. 4.5.1 по механизмам лазерного спекания): рост во времени первоначально точечных контактов, уменьшение во времени относительной доли несплошностей в контактах, возникновение и рост сопротивления растягивающим силам. Взаимного перемещения твердых тел при этом может либо вовсе не наблюдаться, либо оно существенно меньше линейных размеров контактирующих тел.

Другой важный случай — спекание дисперсных систем, представляющих собой свободно насыпанные дисперсные порошки, как это и имело место в наших работах (см. также разд. 2.2). Их характерным признаком является высокая степень «рыхлости», определяемая малым относительным объемом пространства, заполненного веществом, и в связи с этим большим числом внутренних степеней свободы для взаимного перемещения частиц порошка. Такие перемещения соизмеримы с линейными размерами частиц и даже могут превосходить их. Спекание в таких условиях проявляется, кроме описанных выше изменений на контактах между частицами, в стремлении к образованию как можно большего числа новых контактов между структурными элементами дисперсной системы, главным образом за счет взаимного их перемещения. При этом, как правило, увеличивается степень заполнения веществом пространства, т.е. возрастает микроскопическая плотность системы [139].

Возможны две разновидности процесса спекания — твердофазное, т. е. без образования жидкой фазы, и жидкофазное, при котором нагрев одной из компонент порошка доходит до температуры $T > T_{пл}$.

1. *Твердофазное спекание.* Все металлы имеют кристаллическое строение, характерной особенностью которого является упорядоченное положение атомов, занимающих вполне определенные места в соответствующей кристаллической решетке. Уже при комнатной температуре атомы, обладающие некоторой энергией, совершают колебания относительно среднего положения равновесия. С повышением температуры энергия и амплитуда колебаний атомов увеличивается и возникает вероятность их ухода из занимаемого положения. При переходе атома из одного положения в другое затрачивается некоторая энергия, и на новом месте атом опять совершает колебательные движения, пока его энергия снова не увеличится. Такое скачкообразное перемещение атомов носит название диффузии и может совершаться как по поверхности тела (поверхностная диффузия), так и в его объеме (объемная диффузия). Атомы на контактных участках более подвижны, чем на других участках поверхности. Поэтому от свободных, не контактирующих участков к местам контактов переходит значительно большее число атомов, чем в обратном направлении. В результате происходит расширение контактного участка, приводящее к развитию межчастичного сцепления и его упрочнению, а поры между частицами приобретают округлую форму, не изменяя своего объема. Упрочнение порошкового тела без уменьшения суммарного объема пор, вызываемое поверхностной диффузией, есть один из важнейших признаков спекания.

2. *Жидкофазное спекание (ЖФС).* Прочность спеченных тел определяется силами сцепления между отдельными частицами порошка, величина которых зависит от того, насколько удалось создать тесный контакт на границах, разделяющих частицы порошка. При спекании появления жидкой фазы, образующейся за счет расплавления более легкоплавкого компонента или структурной составляющей, приводит к увеличению скорости диффузии атомов и облегчает перемещение частиц твердой фазы относительно друг друга, способствуя заполнению пор веществом. В связи с этим при ЖФС можно обеспечить получение практически беспористых готовых изделий. Степень уплотнения является существенно большей, чем при твердофазном спекании.

Различают три стадии ЖФС (см. также разд. 4.5.1): 1 — перегруппировка твердых частиц под воздействием течения жидкости; 2 — образование жесткого скелета из твердых частиц в результате их припекания; 3 — уплотнение. Сначала усадка идет наиболее интенсивно, так как частицы легко перемещаются жидкостью и заполняют межчастичные промежутки. На третьей стадии спекания уплотнение идет очень медленно. Твердые частицы срастаются, расплав уже не может затекать в межчастичные промежутки, и усадка связана только с процессами, имеющими место при твердофазном спекании. В результате срастания частиц в спекаемом порошковом теле образуется жесткий скелет, тормозящий усадку и препятствующий быстрому зарастанию пор. Позже (см. гл. 4, 5) будет показано, что эти стадии наблюдаются и при СЛС.

Эволюцию структуры порошкового материала в процессе спекания обычно рассматривают в двух аспектах. Во-первых, общепринятым [137] является представление о спекании как структурно-чувствительном процессе. Коэффициенты линейной вязкости поликристаллического тела существенно зависят от характерного линейного

размера элементов структуры. Во-вторых, структура определяет физико-механические свойства спеченных поликристаллических материалов, при этом к структурным параметрам относят пористость, размер зерен [140]. Роль пористости и изменения размеров зерен неоднократно отмечалось и в исследованиях (см. разд. 3.6, 4.8, 5.6.2). При одной и той же плотности механические и электрические свойства спеченных образцов тем выше, чем дисперснее исходный порошок (см. также разд. 4.6, 5.6.3). Интенсификации спекания способствуют легко восстанавливающиеся оксиды (у нас это отчетливо наблюдалось при СЛС титана на воздухе, разд. 5.5), содержание которых в порошке тем больше, чем он мельче.

Феноменология макрокинетики уплотнения была разработана В. А. Ивенсеном [141]. Уравнение Ивенсена, полученное полуэмпирическим путем, имеет вид

$$V = V_n(qmt + 1), \quad (3.1)$$

где V — текущее значение объема пор; V_n — начальный объем пор; t — время; q и m — кинетические параметры; q — относительная скорость сокращения объема пор в начале изотермического спекания.

Однако это уравнение не учитывает изменения пористой структуры при нагреве. Эффект роста размера пор (коалесценция) удовлетворительно описывается при спекании механизмом поверхностной самодиффузии. Различают объемную и линейную усадку при спекании (см. разд. 4.8), источником которых является стремление к уменьшению свободной энергии системы и сокращению доли поверхности. Целесообразно рассматривать процесс спекания состоящим из двух последовательных этапов: образования и роста межчастичных контактов и повышения плотности спекаемого тела вследствие уменьшения числа и объема пор.

Две соприкасающиеся в условиях спекания сферические частицы радиусом r_0 (рис. 3.2, а) обнаруживают тенденцию к образованию общей сферы радиусом r_f путем уменьшения их суммарной поверхности на промежуточных стадиях спекания. Механизмы процесса конгломерации различны (рис. 3.2, б): 1 — диффузия из объема с образованием перешейка; 2 — диффузия объема с наплыванием частиц и образование области контакта; 3 — поверхностная диффузия; 4 — массоперенос из газовой фазы; 5 — вязкий поток. Образование и расширение прочного контакта, приводящее к появлению шейки (рис. 3.2, а-в) происходит под действием капиллярных сил Лапласа, определяемых в общем виде соотношением [140, 141]

$$P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right), \quad (3.2)$$

где γ — поверхностное натяжение; r_1 и r_2 — максимальный и минимальный радиусы кривизны поверхности. Для выпуклой (положительной кривизны) поверхности сферы величина P принимает вид

$$P = \frac{2\gamma}{r}. \quad (3.3)$$

Для вогнутой спеченной поверхности шейки, имеющей отрицательную кривизну радиусом r

$$P = \gamma \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{r} \right). \quad (3.4)$$

Из уравнений (3.3), (3.4) следует, что на поверхности сферы действует растягивающее (положительное) напряжение Лапласа, а на поверхности шейки — отрицательное, т. е. сжимающее ($1/r > 1/x$).

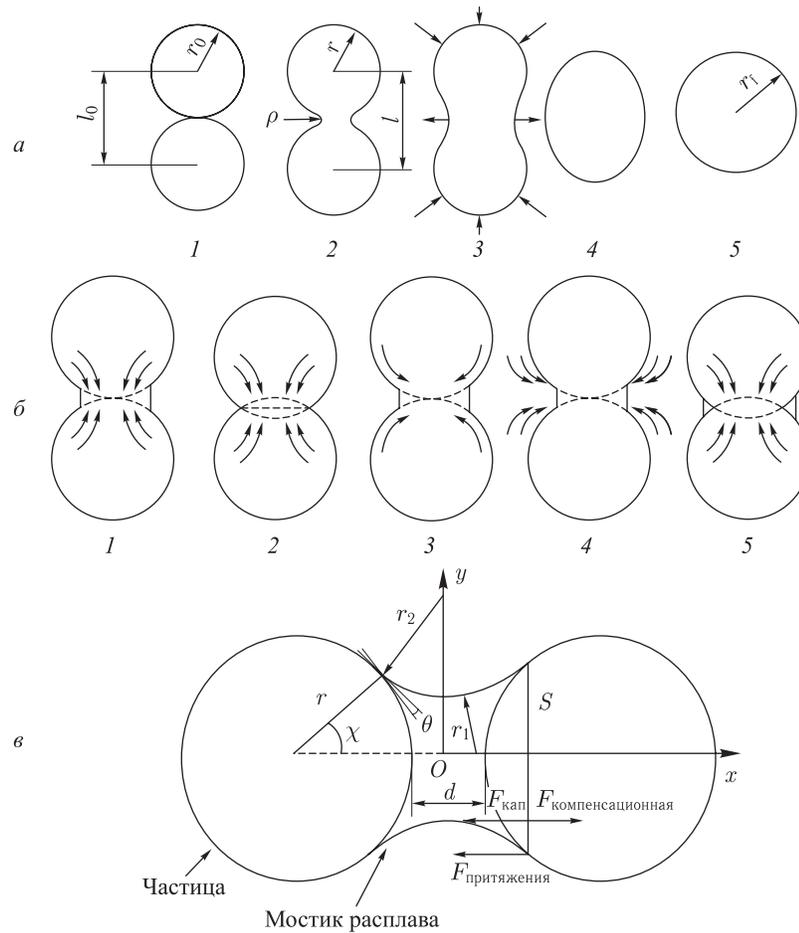


Рис. 3.2. Различные стадии припекания двух сферических частиц: *a* — классическая реология спекания; *б* — спекание при ЛВ; *в* — модель [58]

Под действием сил поверхностного натяжения материал перемещается в область шейки путем объемной, зернограничной или поверхностной диффузии. Начальная стадия спекания за счет объемной диффузии может быть описана уравнением [141]

$$\frac{x^5}{a^2} = \frac{40\gamma\Omega D}{RT} t, \quad (3.5)$$

где a — радиус сферы; D — коэффициент объемной диффузии; Ω — атомный объем; T — температура; x — радиус площади контакта; t — время. Из (3.5) видно, что скорость спекания возрастает с увеличением T и уменьшением размера частиц. В первом приближении можно считать, что частицы размером меньше 20 мкм активно спекаются в твердой фазе, тогда как более крупные (> 100 мкм) не спекаются вовсе или для их спекания необходимо присутствие жидкой фазы. Увеличению пор препятствуют включения в виде невосстанавливающихся окислов. При спекании многокомпонентных систем ход процесса уплотнения в значительной степени

определяется характером диаграммы состояния. При быстром подъеме температуры в крупных брикетах может наблюдаться локальное различие в величине усадки из-за неравномерности нагрева, что приводит к искажению формы изделия. На рис. 3.2, в изображена модель лазерного спекания через жидкую фазу в рамках геометроподобного подхода. На схеме показано образование перетяжки из жидкой фазы (расплава) между двумя частицами (r_1 и r_2 — радиусы кривизны мениска расплава). Следует отметить, что коэффициент поверхностного натяжения зависит от температуры как $\gamma = \gamma(1/T)$ [156] и в условиях крайне неоднородного распределения температур при спекании вследствие ЛВ использовать «приближение Лапласа» следует осторожно. Поэтому приписывать перераспределение частиц порошка при СЛС только действию лапласовских сил [58] здесь представляется неразумным.

Атмосфера, в которой проводят спекание, существенно влияет на достигаемые результаты. Плотность и прочность порошковых изделий будет выше при спекании их в восстановительной среде, по сравнению со спеканием в нейтральной среде. Активировать процесс спекания можно механически (размол), повышая давление и химически. Примеры такой активации известны в технологии СВС порошков и взрывного компактирования. Возможно также использование циклического изменения температур, воздействие ультразвука, наложение внешних электрических и/или магнитных полей [147–149, 150, 327–329]. ЖФС эффективнее твердофазного за счет большей стягиваемости поверхности твердых частиц одного компонента расплавом другого.

Как видно из предыдущего изложения, науке о порошковых материалах и процессах их традиционной обработки свойственен в значительной мере качественный эмпирический характер. Теоретические монографии [136–141], которые написаны к настоящему времени, имеют прикладной вид (для нужд порошковой металлургии) и построены на моделях, работающих в ограниченном интервале параметров. Так, кинетическое уравнение Ивенсена [140] верно в изотермических условиях, а реологический подход Скорохода [139] возможно использовать при нагреве, но в ограниченном интервале размеров частиц.

Все это обуславливает существенные трудности в предсказании характера поведения порошковых систем при сложном интенсивном нагружении, каким является ЛВ. Многокомпонентность систем, наличие деформаций еще более усложняет возможности моделирования динамики процессов спекания. В этом плане наиболее продвинутым, видимо, следует считать макрореологический подход в описании поведения пористых порошков, развитый в задачах СВС-прессования. Анализ неизотермической кинетики уплотнения там сводится к системе уравнений реодинамики и теплообмена, которую удастся решать численно [142–148] и предсказывать таким образом оптимальные режимы СВС-компактирования.

3.3. Взаимодействие ЛИ с порошковыми материалами (обзор теоретических и экспериментальных работ)

Процессы ЛВ на пористые материалы, в том числе полученные методами порошковой металлургии, изучены недостаточно подробно, хотя значение подобных исследований возрастает вследствие увеличения объемов порошковых материалов и изделий из них. До начала развития технологии БП и метода СЛС практика ис-

пользования порошков в лазерной технологии отличалась крайней односторонностью: порошки и их смеси использовались лишь для создания поверхностных покрытий методами лазерного легирования и наплавки.

Технология лазерного легирования достаточно подробно изучена, и изложение ее можно найти в отечественных монографиях [155–157]. В настоящее время проведены эксперименты по легированию железистых и титановых сплавов порошками многих металлов. Процесс с предварительным оплавлением композитов на легируемой (наплавляемой) поверхности применяется как при импульсной, так и при непрерывной обработке. Процесс с подачей присадочного материала (порошка) в зону обработки ведется только с использованием непрерывных лазеров, поскольку в импульсном режиме трудно обеспечить синхронизацию подачи порошка и воздействие излучения.

В работе [153] осуществляется моделирование процесса лазерного легирования порошком молибдена тугоплавких металлов излучением с длиной волны 1,06 мкм. На начальных этапах легирования порошок концентрируется в приповерхностных слоях ванны расплава. Затем порошинки проникают в глубь расплава вдоль фронта плавления, происходит затягивание частиц гидродинамическими потоками к центру ванны.

Отличительной особенностью формирования структуры легированных зон является большая перенасыщенность твердого раствора, значительно превосходящая растворимость в равновесных условиях. Процесс лазерного легирования направлен на повышение твердости и стойкости.

Процессы лазерного легирования и наплавки выполняются аналогично и отличаются в основном лишь глубиной проплавления материала подложки. При легировании имеет место значительное проплавление подложки, и основу в зоне легирования составляют элементы основного металла. При наплавке проплавление незначительное и химический состав поверхности формируется за счет порошковой присадки. Рассмотрим наиболее интересный для нас вид наплавки — газопорошковую наплавку, так как она используется как часть процесса синтеза объемных изделий (см. описание LENS-методики БП в разд. 1.4.6).

При газопорошковой наплавке основную роль играют процессы нагрева и плавления летящих через лазерный пучок частиц порошка и их взаимодействие с нагретой ЛИ подложкой, за счет чего происходит постепенное наращивание наплавляемого слоя. Наплавка применяется, как правило, для улучшения износостойкости при высоких температурах или в коррозионных средах. Основой наплавочных материалов служат традиционные составы и композиции: ПГСП, карбиды титана, вольфрам, ванадий и т. д.

Использование быстрого поперечного сканирования лазерного пучка позволяет существенно улучшить формирование однородного наплавочного слоя и расширить технологические возможности процесса. Так, при мощности лазера до 2,5 кВт на скоростях несколько миллиметров в секунду была произведена за один проход наплавка стандартных порошковых материалов на основе никеля, вольфрама, меди шириной до 2 см и толщиной до 0,5 мм [152].

Важной характеристикой технологического процесса лазерной наплавки является коэффициент использования порошка:

$$K_{\text{ип}} = \frac{M_{\text{пок}}}{M_s}, \quad (3.6)$$

где $M_{\text{пок}}$ — масса порошка, составляющего покрытие, M_s — масса израсходованного порошка. Подача порошка может осуществляться вслед или навстречу движению образца. В первом случае $K_{\text{ип}} < 20\%$, а во втором $K_{\text{ип}} < 40\%$.

Имеются работы [154, 158] где экспериментально изучается также воздействие импульсного ЛИ на пористые тела. Исследования проводились на технологической установке Квант-10 на образцах магнитного сплава ЮНДК-3575, никеля, бронзы и молибдена с пористостью от 0 до 90%. Было показано, что рост пористости приводит к увеличению диаметра и глубины лазерного кратера в исследуемых материалах, масса выброшенного металла зависит от пористости и энергии в импульсе ($\tau_{\text{им}} = 2$ мс, $E = 8, 12, 16$ Дж), а металлография обработанной поверхности имеет зону литого металла и зону термического влияния. Исследование прочности обработанных образцов проводилось на разрывной машине РМ-0.5-1М и сопоставлялось с расчетной зависимостью:

$$\sigma = \sigma_{\text{вк}} (1 - 1,5P(1 + 2S) + 4,5SP_2), \quad (3.7)$$

где $\sigma_{\text{вк}}$ — прочность компактного материала (для никеля 36 кгс/мм²), $S = 2/3$ — коэффициент ослабления, P и P_2 — прочность материала до и после нагружения.

Авторы работы [152] изучали также влияние дискретной лазерной обработки на порошковые антифрикционные материалы. Железографитовые композиции ЖГрЗЦс4 однократно подвергались прессованию и спеканию. Были получены характеристики: пористость $\sim 15\%$, средняя микротвердость $\sim 0,9$ – 1 ГПа. После дискретной лазерной обработки зона оплавления представляла собой беспористый слабо травящийся слой мелкодендритного строения с текстурой, обусловленной направленным теплопроводом в толщу металла. Относительно высокая дисперсность структурных составляющих позволила достичь интегральной микротвердости на уровне $\sim 5,5$ – $6,5$ ГПа. Глубина зоны расплава закономерно уменьшалась со снижением энерговклада лазерного источника. Для различных композиций она не одинакова, так как температура на поверхности зависит от пористости и теплофизических свойств материала и пропорциональна отношению a/λ , где a , λ — коэффициенты температуропроводности и теплопроводности. Чем больше эта величина для порошкового композита, тем больше концентрация тепла в приповерхностной зоне, благодаря чему процессы фазовых превращений имеют большую продолжительность и глубина зоны расплава увеличивается.

В отличие от отечественной в зарубежной научной периодике вопросы лазерной наплавки и плакирования изучены более глубоко и последовательно. Здесь стоит упомянуть классические работы Мазумдера [170] и Эшби по расчету тепловых полей и теории структурно-фазовых превращений при лазерном легировании, сотрудников ливерпульского лазерного центра. Решены вопросы эффективного дозирования порошков в зону наплавки [159, 165, 200], распределения температурных полей [162, 166], микроструктурные изменения в различных системах (Al–Cr, Al–Fe–Cr, Al–Cu–Fe–Cr, Al–Cu–Fe, Cu–Al₂O₃ и т. д.) [160, 161, 168], взаимной растворимости легирующих элементов с образованием соответствующих фаз и функциональных градиентных покрытий [163, 164, 166] — в зависимости от параметров процесса. Иными словами, лазерная наплавка и плакирование прочно заняли свое место среди других лазерных технологий (закалка, сварка, резка, маркировка и т. д.), как обычные производственные операции обработки материалов (например, наплавка лопаток турбин [169]).

Поскольку изучение физических процессов при взаимодействии ЛИ с материалами исходит из практики, то очевидно, что задач непосредственно экспериментального воздействия лазера на порошковые материалы рассмотрено не было. В литературе безотносительно к конкретным приложениям представлены теоретические работы по анализу воздействия ЛИ на пористые материалы [171–173]. Не конкретизируя вид пористого тела, в этих работах моделируется структура поверхности пористого материала, например в виде совокупности капилляров или стохастически расположенных глобул. Далее исследуется вопрос объемного поглощения ЛИ с целью решения тепловой задачи с соответствующими начальными и граничными условиями. В работе [171] моделируется массоперенос в пористых средах под действием ЛИ. Поток паров из пор рассматривается в двух предельных случаях. В первом истечение паров из пор происходит быстрее, по сравнению со скоростью нарастания давления, т. е. материал высокопроницаем (модель песка) и наблюдается подавление роста внутренней температуры благодаря увеличению выноса массы. В другом случае в порах происходит рост давления (модель дерева), мелкие поры не участвуют в выносе газа, а основной вклад дают те поры, где реализуется быстрый разогрев паров. Возможен и смешанный режим.

В идейном плане интересна работа [172], где поры моделируются цилиндрическими капиллярами одинакового радиуса, превышающего длину волны ЛИ. Считают, что боковые поверхности отражают излучение диффузно, а скелет тела в целом непрозрачен. Тогда для отдельного цилиндрического канала длиной L , радиусом r , боковой поверхностью со степенью черноты ε , а у дна ε_1 , плотность потока излучения j описывается интегральным уравнением

$$j(x) = \varepsilon \sigma T^4(x) + (1 - \varepsilon) \left[\int_0^1 j(\xi) K_1(|x - \xi|) d\xi + j_1 K_1(1 - x) + j_0 K(x) \right], \quad (3.8)$$

где $x = X/L$ — относительная координата, j_0 , j_1 — соответственно плотности потоков излучения на входе в канал ($x = 0$) и со дна; σ — постоянная Стефана–Больцмана, K и K_1 — вероятности попадания излучения с одного элемента поверхности на другой. Окончательный вид объемного источника тепла Q_v для задачи теплопроводности оказывается довольно сложен. Тогда как общая постановка задачи теплопроводности имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{Q_v}{\rho c L}, \\ -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} &= (1 - \theta) \varepsilon j(t), \\ \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=1} + \theta j / \lambda &= \text{Bi} (T - T_0), \\ T(x, t = 0) &= T_0, \end{aligned} \quad (3.9)$$

где T_0 — температура внешней среды, a — коэффициент температуропроводности, $\text{Bi} = \alpha/L$ — критерий Био, α — коэффициент теплообмена, ρ — плотность, c — теплоемкость, λ — теплопроводность, θ — пористость материала ($\theta = 0$ для твердого тела). Кроме того, для рассматриваемой модели полагают:

$$\lambda = \lambda_0(1 - \theta) + \lambda_a \theta, \quad \rho = \rho_0(1 - \theta) + \rho_a \theta, \quad (3.10)$$

где λ_0 и ρ_0 — соответственно коэффициент теплопроводности и плотность скелета тела, а те же коэффициенты с индексом «а» — соответствуют параметрам воздуха. Граничные условия на краях модельной пластины (3.9) соответствуют (при $x = 1$) теплообмену по закону Ньютона, а сверху ($x = 0$) — диффузионному излучению с плотностью потока j . В случае постоянного потока излучения было получено аналитическое решение задачи (3.8)–(3.10), которое здесь не приводится из-за громоздкости.

В [173] было проведено сравнение численных тепловых расчетов в пористом теле для объемного источника, поверхностного источника и просто решения уравнения теплопроводности для твердого тела. Показано, что в случае объемного источника температура на поверхности ниже, чем в случае поверхностного источника ЛВ, а температура для сплошного тела меньше двух предыдущих случаев. Практически такое же положение сохраняется на глубине, где распределенный объемный источник ЛВ оказывает большее влияние на температуру.

3.4. Поглощение и рассеяние ЛИ в металлополимерных порошковых композициях

Анализ процессов СЛС порошковых сред естественно начать с пространственных характеристик тепловых источников, обусловленных поглощением средой ЛИ. Общие механизмы и методы анализа и расчета поглощенной энергии в сильно рассеивающих порошковых средах известны [175, 176]. Однако многокомпонентные порошковые материалы типа металл–полимер, с которыми пришлось иметь дело (см. разд. 4.2), в литературе не рассматривались. Для описания теплового источника необходима информация об интегральном коэффициенте поглощения света и распределении поглощенной энергии в объеме порошка. Общеизвестно [418], что металлы лучше поглощают на длине волны $\lambda = 1,064$ мкм, в то время как полимеры на длине волны $\lambda = 10,64$ мкм (рис. 3.3). Оптимально, длина волны излучения лазера должна адаптироваться к порошковому материалу, который спекается.

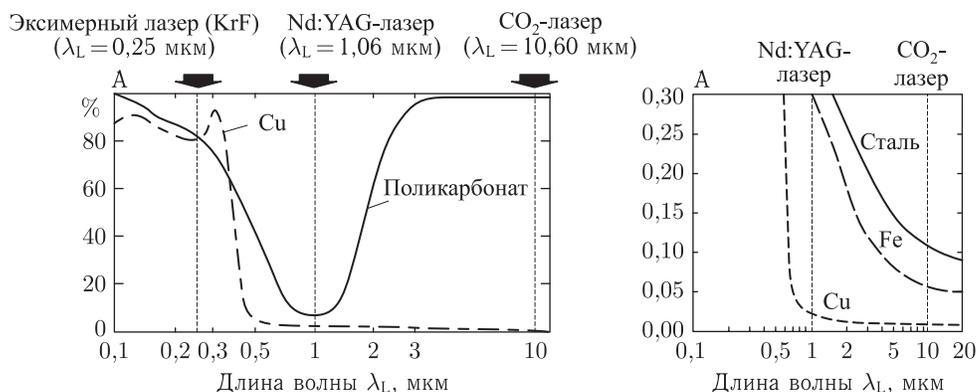


Рис. 3.3. Поглощение металлов и полимеров на различных длинах волн ЛИ

Сильное рассеяние ЛИ в порошковых средах значительно осложняет описание распределения поглощенной энергии по сравнению с нерассеивающими средами,

для которых хорошо работает модель экспоненциального бугеровского поглощения. Кроме того, падающий на поверхность порошка пучок необходимо рассматривать как ограниченный в силу очевидных размерных соотношений. Последнее обстоятельство исключает использование целого ряда моделей, широко используемых для описания прохождения света через рассеивающие среды (варианты многопоточковых приближений).

Для решения интересующей нас задачи наиболее приемлемым оказался подход, основанный на применении численного моделирования переноса излучения методом Монте-Карло [177]. Оптические свойства рассеивающих сред обычно характеризуются следующими параметрами: μ_a и μ_s — коэффициенты поглощения и рассеяния, которыми обозначают вероятность того, что на единице пути в среде фотон будет поглощен или рассеян; g — средний косинус рассеяния (для заданного вида углового распределения рассеяния). Если эти параметры известны, то задача определения теплового источника сводится к запуску процедуры Монте-Карло. Для ускорения расчетов можно использовать так называемое транспортное приближение, при котором анизотропное рассеяние заменяется изотропным, а среда характеризуется транспортным коэффициентом рассеяния $\mu'_s = \mu_s(1 - g)$.

Сведения об оптических свойствах интересующих нас порошковых композиций в литературе отсутствуют. В связи с этим была разработана методика их определения, основанная на сопоставлении результатов численного моделирования уравнения переноса излучения в рассеивающей среде методом Монте-Карло и экспериментально измеренных характеристик рассеяния и пропускания света исследуемой средой (интегральных коэффициентов отражения бесконечного слоя и пропускания слоя заданной толщины) [178].

Коэффициент поглощения света порошковыми композициями определялся экспериментально путем измерения интегрального коэффициента отражения R с учетом соотношения $A + R = 1$, где A — интегральный коэффициент поглощения [174]. В экспериментах измерялись характеристики порошковых сред, содержащих металлические и полимерные частицы в различных соотношениях. Для измерения интегрального коэффициента отражения R использовался фотометр отражения ФО-1, настроенный на длину волны 0,93 мкм. Специальные эксперименты показали, что интегральные оптические параметры композиций различаются не более чем на 1–2% в диапазоне длин волн 0,93–1,06 мкм. Порошок насыпался в кювету глубиной 5 мм. Слой такой толщины можно считать бесконечным, что подтверждается расчетами и экспериментами. Результаты измерений представлены в табл. 3.3.

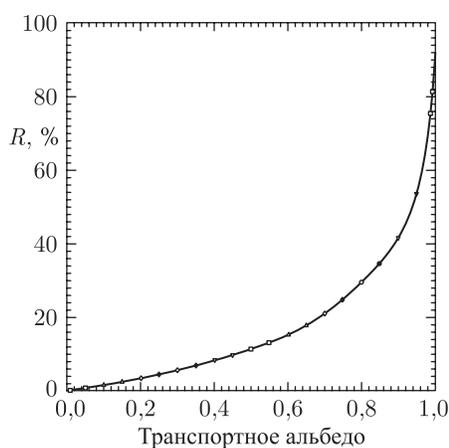
Измерения коэффициента отражения проводились как для композиций, состоящих из полидисперсных порошков, так и для фракционированных по размерам частиц. Отражение зависит только от соотношения металлического и полимерного компонентов. Этот факт полностью соответствует результатам теоретического моделирования распространения света в порошковой среде, выполненным в [178]. На рис. 3.4 представлены результаты расчетов для интегрального коэффициента отражения в зависимости от значений транспортного альбеда μ'_s/μ'_t ($\mu'_t = \mu'_s + \mu_\alpha$ — транспортный коэффициент ослабления). Результат не зависит от длины свободного пробега фотона.

При измерении пропускания, с целью создания тонких слоев известной толщины, для каждой порошковой композиции изготавливались засыпные клинья между стеклянными пластинками. Они позволяли получать любое количество замеров на слоях

Таблица 3.3

Коэффициенты поглощения R и транспортное альbedo μ'_s/μ'_t порошковых композиций

Наименование (марка) порошковой композиции	Состав	$R, \%$	μ'_s/μ'_t
Полимер П12	Полиамид	92	0,99
Никелевый наплавочный ПГСР4	См. табл. 2.2	30	0,80
Смесь ПГСР4 : П12	1 : 1	47	0,93
Смесь ПГСР4 : П12	10 : 1	30	0,80
Латунный наплавочный ПР-19М-01	См. табл. 2.2	46	0,91
Смесь ПГ-19М-01 : П12	1 : 1	53	0,94
Смесь ПГ-19М-01 : П12	10 : 1	45	0,91

Рис. 3.4. Зависимость коэффициента отражения полубесконечного слоя от транспортного альbedo μ'_s/μ'_t

порошка, начиная от минимальных размеров частиц. Образец освещался сфокусированным лазерным пучком. Непосредственно за образцом устанавливался фотодиод с диаметром светочувствительной площадки 10 мм (ФД-24 К). Образец перемещался перпендикулярно лучу с помощью микрометрической подвижки. Отметим, что при численном эксперименте учитывалась экспериментально измеренная зависимость отклика фотоприемника от угла падения пучка. В табл. 3.4 представлены оптические параметры металлополимерных композиций, определенные по измеренным значениям R и T . В таблице величина длины свободного пробега фотона Λ определяется как $\Lambda = 1/(\mu'_s + \mu_\alpha)$.

Таблица 3.4

Оптические параметры порошковых композиций

Смесь	Состав	μ'_s/μ'_t	$\Lambda, \text{мм}$	$\mu'_s, \text{мм}^{-1}$	$\mu_\alpha, \text{мм}^{-1}$
ПГСР4 : П12	1 : 1	0,93	0,034	23,8	5,6
ПГСР4 : П12	10 : 1	0,80	0,076	11,7	1,5

На рис. 3.5, 3.6 приведены расчетные зависимости распределения плотности поглотенной энергии излучения внутри рассеивающей среды вдоль координаты z

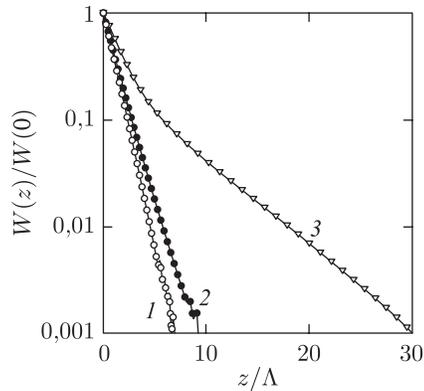


Рис. 3.5. Нормированные распределения плотности поглотенной энергии $W(z)/W(0)$ по глубине для различных значений транспортного альбеда μ'_s/μ'_t : 1 — 0,7, 2 — 0,92, 3 — 0,99

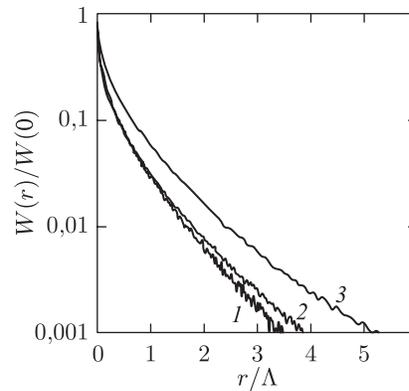


Рис. 3.6. Радиальное распределение плотности поглотенной энергии $W(r)/W(0)$ на поверхности среды для различных значений транспортного альбеда μ'_s/μ'_t : 1 — 0,7, 2 — 0,92, 3 — 0,99

и на поверхности в зависимости от радиуса от центра пятна для различных значений μ_a/μ'_s . Расчеты производились для точечного источника. Поскольку на этих зависимостях параметры с размерностью длины входят безразмерным образом (в единицах длины свободного пробега), то их можно рассматривать как универсальное средство для оценки пространственного распределения в порошковой среде.

Таким образом, картину взаимодействия излучения Nd:YAG-лазера с металлополимерными композициями (МПК) можно представить следующим образом. Чистые полимерные порошки обладают очень слабым поглощением. Об этом свидетельствует близость к единице коэффициентов диффузного отражения. Поглощение света в металл полимерной порошковой среде обусловлено практически только поверхностным поглощением частиц металла. Они же дают и основной вклад в рассеяние фотонов на большие углы. Исходя из этих представлений, длина рассеяния может быть оценена как среднее расстояние между металлическими поверхностями в порошковой среде. Эта величина возрастает с добавлением в металлический порошок полимерных частиц.

Отношение коэффициентов поглощения и рассеяния в чисто металлических порошках можно трактовать как вероятность поглощения фотона на один акт рассеяния. Эта величина есть не что иное, как коэффициент поглощения света металлической поверхностью. Данные, приведенные в табл. 3.3, коррелируют с поглощением бронзы и никеля (0,1 и 0,25 соответственно). Эти соображения позволяют оценивать значения транспортного альбеда для чисто металлических порошков. Добавление к металлическому порошку слабо поглощающего полимерного сопровождается ростом транспортного альбеда вплоть до значений, близких к 1. Линейная аппроксимация по содержанию полиамида позволяет оценивать транспортное альбеда для произвольных составов. Например, для композиции 1 : 1 (см. табл. 3.4) оцененные из

линейной аппроксимации значения составляют 0,9 и 0,955 для ПГ-СР4 и ПГ-19М-01, соответственно.

Пространственное распределение поглощенной энергии можно оценивать с помощью универсальных зависимостей (рис. 3.5 и 3.6). Так, например, для $\mu'_s/\mu'_t = 0,92$ глубина проникновения света по уровню 0,1 порядка двух длин свободного пробега, и поперечное размытие составляет примерно половину длины свободного пробега.

В лазерной технологии [156] объемный характер поглощения ЛИ принято определять из сопоставления величины зоны термического влияния ($\sim \sqrt{a}t$, где a — температуропроводность материала, t — время воздействия) с глубиной проникновения ЛИ. Например, в литом железе $\alpha \sim 2 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ (см. [156]), что означает, что на глубине ~ 50 мкм ЛИ практически полностью поглощается и в этом случае ЛИ есть «поверхностный тепловой источник». Этими измерениями было показано для изучаемых порошковых композиций, что $\alpha \sim 10^0\text{--}10^2 \text{ м}^{-1}$ и объемность поглощения очевидна.

Подводя итоги, отметим, что путем сопоставления экспериментально измеренных интегральных коэффициентов поглощения и отражения с результатами численного моделирования были определены коэффициент поглощения и транспортный коэффициент рассеяния ЛИ в используемых порошковых МПК в ближней ИК-области (табл. 3.3, 3.4). Выше представлены расчетные зависимости распределения светового излучения по поверхности и в глубь порошковой среды, анализ которых позволяет оценить область взаимодействия ЛИ с подобными средами.

Также в настоящем разделе (работа [174], 1998 г.) было показано, что поглощение ЛИ на длине волны $\lambda = 1,064$ мкм при СЛС имеет существенно объемный характер, что принципиально важно для теплофизических расчетов. Зарубежные исследователи стали обращать внимание на этот момент сравнительно недавно (см. работы Fischer и др. [18], 2003 г., Kruth и др. [82], 2002 г.). Поэтому фактически все известные аналитические модели по распределению тепловых полей в зоне лазерного спекания у зарубежных исследователей (Kandis [41], Zhang [44, 71, 90, 91, 93], Dai и др. [48, 49], Kolossov и др. [92], Will и др. [88]) предполагают в постановочной части уравнения теплопроводности лазерный энергоклад как поверхностный тепловой источник. То есть лазерный энергоклад учитывается не как объемный член в правой части уравнения теплопроводности, а в виде граничного условия второго рода на поверхности, что справедливо для твердых тел, но приводит к ошибкам в расчетах тепла в пористых средах (см. также замечание в конце разд. 3.3). Интересно отметить, что практически в каждой из упомянутых работ [44, 48, 49, 71, 88, 90–93, 201] авторы считают необходимым учитывать радиационный отток тепла со спекаемой поверхности $\sim \sigma T^4$ по закону Стефана–Больцмана. Между тем простые оценки показывают, что при температурах спекания (и даже плавления) его величина столь мала, что он заведомо может быть отброшен.

3.5. Теплофизические свойства металлополимерных порошковых композиций

3.5.1. Эксперимент. Исследования показывают, что выбор оптимальных режимов для технологии СЛС, т. е. режимов при которых создание изделия происходит без расслоения, деформации и т. д. требует, в том числе, знания теплофизических

характеристик используемых порошковых материалов. Предложенные МПК, как и порошки, их составляющие, являются новым объектом исследования и представляют самостоятельный интерес с точки зрения теплофизики ЛВ на порошковые среды. Моделированию распределения тепла по системе поры–частицы в зависимости от степени укладки и формы частиц, в том числе и для целей расчета температур в зоне спекания при СЛС, посвящено несколько работ [60, 68]. При этом прямой теоретический расчет теплофизических характеристик материала при СЛС наталкивается на значительные трудности.

По этой причине была разработана собственная методика и проводились экспериментальные исследования тепловых полей при ЛВ по глубине в используемых порошковых композициях [179]. Из решения обратной тепловой задачи рассчитывался коэффициент теплопроводности в порошковой среде, что крайне полезно для последующего использования этих данных при оптимизации режимов СЛС.

Заметим, что модификацией методики, описанной в данном разделе, может быть развернутая схема измерения (см. описание ее в разд. 2.5 [326, 394], а результаты в разд. 3.10) или определение яркостной температуры поверхности с помощью пирометрии во время лазерного спекания (разд. 2.7 [47, 414, 415]). Однако в последнем случае удается получить распределение температур лишь на обрабатываемой поверхности.

Данные, необходимые для теплофизического анализа процесса спекания по температурам плавления, теплопроводностям и плотностям металлов, из которых изготовлены порошки и их смеси, были заимствованы из литературных источников [134, 180, 181] и представлены в графах (4, 7, 8) табл. 3.5. Размер фракций, насыпная плотность и пористость (графы 3, 5, 6) определялись в работе [182].

Сведения по коэффициентам теплопроводности для порошковых МПК в литературе отсутствуют. Поэтому были предприняты специальные эксперименты, которые позволили оценить значения коэффициентов теплопроводности для исследуемых смесей.

Эксперименты проводились по следующей оригинальной методике (см. рис. 3.7). Лазерный луч 2 от технологической лазерной установки 1 (Квант-60, $\lambda = 1,06$ мкм) с помощью отклоняющих дефлекторов 3 направляется через штатную фокусирующую линзу 4 ($f = 147$ мм, $d_{\text{л}} = 50$ мкм) в зону обработки на разровненную поверхность

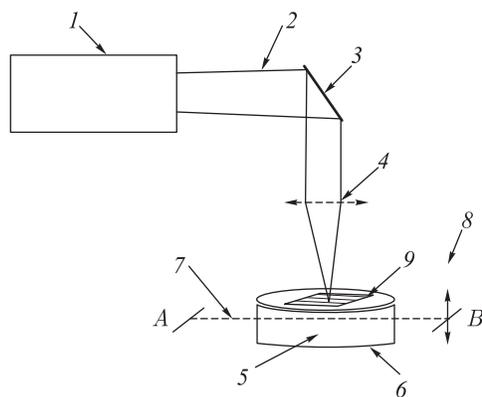


Рис. 3.7. Схема экспериментальной установки

Таблица 3.5
Теплофизические характеристики используемых порошковых материалов

№/№	Наименование порошка	Размер фракции, мкм	Плотность материала порошка $\rho_M, \text{г/см}^3$	Насыпная плотность порошка $\rho_n, \text{г/см}^3$	Пористость $\theta = 1 - \rho_n/\rho_M$	Температура плавления материала $T_{пл}, \text{°C}$	Теплопроводность материала $\lambda_M, \text{Вт/(см} \cdot \text{град)}$	Теплопроводность порошка * $\lambda_n, \text{Вт/(см} \cdot \text{град)}$
1	Порошок никелевый – ПН типа ПГСР3,4	50–160	~8,9	4,7 ± 0,4	0,47	~1200 – 1400	~(6,7–7,4) · 10 ⁻¹	(5,4–11,2) · 10 ⁻³
2	Порошок латунный – ПЛ типа ПГ-19М-01	50–100	8,4–8,7	3,5 ± 0,3	0,59	885–1020	(8–15) · 10 ⁻¹	(3,8–4,6) · 10 ⁻³
3	Порошок алюминиевый – типа АСД4	10–50	2,7	1,25 ± 0,05	0,54	660	2,21–1,84	(6,0–10,3) · 10 ⁻⁴
4	Поликарбонат – ПК типа ЛЭТ-7,0	30–100	1,19	0,65 ± 0,05	0,45	250–300	2,8 · 10 ⁻³	8 · 10 ⁻⁴
5	Полиамид – ПА типа П12	60–80	1,02	0,48 ± 0,05	0,53	180–220	2,5 · 10 ⁻³	(7,6–18,6) · 10 ⁻⁴

* Рассчитано нами в работе [179].

свободно насыпанной (т.е. без уплотнения) в большом объеме порошковой композиции 5. Толщина слоя порошковой композиции выбиралась заведомо больше, чем размер пятна ЛИ. Объем с порошковой смесью 5 находится на массивном металлическом основании 6 для осуществления эффективного теплоотвода из порошковой среды. Температура измерялась с помощью проволочной хромель-копелевой термопары 7, края которой были закреплены в натяжении вне объема порошка в точках *A* и *B*. Нить термопары могла свободно перемещаться внутри порошковой среды вверх и вниз по оси *Z* посредством микрометрической подвижки 8. Электрический сигнал с термопары регистрировался микровольтметром Щ-300. Погрешность измерения термо-ЭДС для данного типа термопары $\sim 0,2$ мВ [180, 184]. Положение спая термопары относительно поверхности измерялось микрометром. Спай термопары располагался непосредственно в центре пятна ЛВ и его размер был $\sim 0,3$ мм. Лазерная установка работала в непрерывном режиме.

Измерения проводились по двум схемам. В первом случае использовался неподвижный расфокусированный лазерный пучок, т.е. без линзы 4. В этом случае диаметр пятна ЛИ на поверхности порошка был равен $d_n \sim 10$ мм. Изучалось распределение температуры по глубине порошка при различных значениях мощности ЛВ и составах порошковой смеси. При этом замеры начинали производить спустя ~ 3 – 5 мин после включения ЛИ, т.е. когда в объеме порошка устанавливалось относительно стационарное тепловое поле. Во втором случае (см. рис. 3.7) сфокусированный линзой 4 лазерный пучок зачерчивал по меандру 9 на поверхности свободно насыпанного порошка квадрат, размером 10×10 мм, аналогично тому, как это происходит непосредственно в процессе СЛС модели. Изменялась на фиксированной глубине величина максимальной температуры, которая может быть достигнута в данной точке при различной мощности ЛВ.

Тепловая чувствительность используемых в работе хромель-копелевых термопар тестировалась относительно известных справочных данных [184] путем простого нагрева. По-видимому, основная ошибка измерений в данной методике связана с точностью позиционирования спая термопары относительно поверхности. Эта ошибка обусловлена существованием конечной величины ($\sim 0,5$ мм) прогиба в натяжении проволочной термопары между концами *A* и *B* из-за сопротивления порошковой среды при перемещении относительно нее термопары.

Измерения тепловых полей проводились как для чистых порошков, так и для их смесей, которые непосредственно используются при СЛС объемных изделий. Список порошков и некоторые их теплофизические характеристики представлены в табл. 3.5. В случае наплавочного порошка типа ПГСР значения ρ и λ (графы 4, 8) были взяты для основного компонента порошка — Ni.

На рис. 3.8 представлены измерения стационарного распределения температур от расфокусированного неподвижного пятна ЛИ по глубине от поверхности порошковых материалов для некоторых значений мощности ЛВ. Из рисунков видно, что температура возрастает почти экспоненциально при перемещении термопары из глубины порошкового материала к поверхности, достигая там своего максимального значения. Следует отметить, что во всех случаях, представленных на рис. 3.8, не наблюдалось каких-либо признаков сплавления или спекания порошковых материалов. Однако для режимов 3, 4 (рис. 3.8, а), 3 (рис. 3.8, б), 3, 4 (рис. 3.8, в), 2, 3 (рис. 3.8, г) было замечено незначительное изменение цвета поверхности порошковой среды, при этом характерный размер этого участка поверхности был сопоставим с величиной пятна

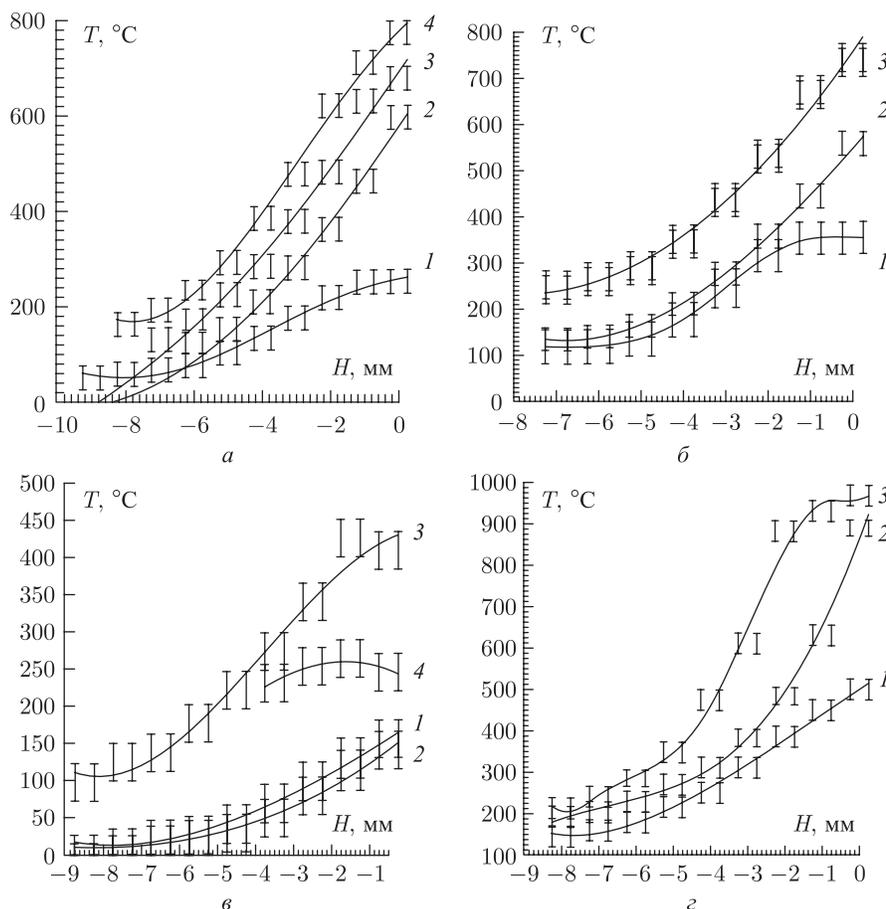


Рис. 3.8. Экспериментальное распределение температур T по глубине H от поверхности свободно насыпанной порошковой среды: *a* — никелевый порошок; $P = 8,1$ Вт, ПГ-СР3 (1); $P = 9,2$ Вт, ПГ-СР4 (2); $P = 13,6$ Вт, ПГ-СР3 (3); $P = 13$ Вт, ПГ-СР4 (4); *б* — алюминиевый порошок; $P = 0,7$ Вт (1); $P = 1,6$ Вт (2); $P = 2,6$ Вт (3); *в* — поликарбонат, полиамид, смесь ПА + ПН = 1 : 6; $P = 8,1$ Вт, ПК (1); $P = 8,1$ Вт, ПА (2); $P = 8,6$ Вт, ПА (3); $P = 8,1$ Вт, ПА + ПН = 1 : 6 (4); *г* — латунный порошок; $P = 8,6$ Вт (1); $P = 13$ Вт (2); $P = 13,6$ Вт (3)

ЛИ. Анализ экспериментальных результатов (рис. 3.8) показывает существование в поверхностных слоях порошковых материалов значительных температур, во многих случаях сравнимых с $T_{пл}$ литого материала (ср. табл. 3.5, графа 7).

Измерение значения температур по второй схеме представлено на рис. 3.9. Он показывает величину максимальной температуры, зарегистрированную на определенной глубине залегания (от поверхности) на спае термопары в процессе СЛС. Видно, что при уменьшении скорости сканирования лазерного луча в три раза, температура на глубине 2 мм от поверхности возрастает не более чем на 100–150 °С. При этом характерные глубины спекания в свободно насыпанном объеме на тех же режимах ЛВ при СЛС этого же материала показаны на рис. 3.10.

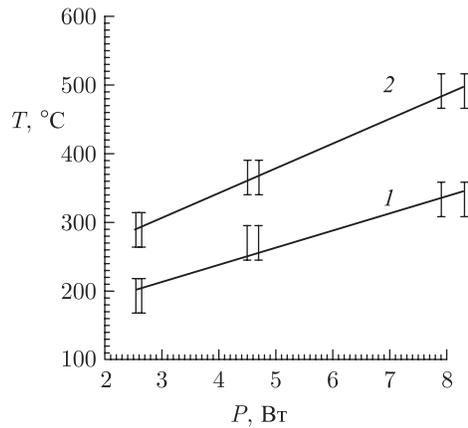


Рис. 3.9. Изменение максимальной температуры T на фиксированной глубине (≈ 2 мм) от мощности P сфокусированного ЛИ (порошок Al, скорости сканирования лазерного пучка: 1 — $V_{\text{л}} = 33$ мм/с; 2 — $V_{\text{л}} = 11$ мм/с)

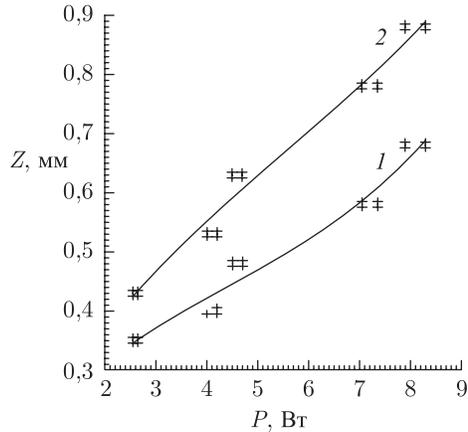


Рис. 3.10. Зависимость глубины спекания в объеме Z от мощности ЛИ P (порошок Al, $d_{\text{л}} = 50$ мкм, коэффициент перекрытия полос ЛИ $K = 0,5$, скорости сканирования лазерного пучка: 1 — $V_{\text{л}} = 33$ мм/с, 2 — $V_{\text{л}} = 11$ мм/с)

Сопоставление рис. 3.9 и 3.10 показывает, что процесс лазерного спекания происходит на заведомо меньших глубинах, чем была расположена термопара для регистрации температуры. Это подтверждает работоспособность такой методики измерения.

Таким образом, в настоящем разделе описаны оригинальные методики и представлены результаты экспериментальных измерений температур по глубине порошка, численный обсчет которых будет осуществлен в следующем параграфе.

3.5.2. Теоретический анализ. Представляет особый интерес, используя измеренные в разд. 3.5.1 распределения температур, решить обратную задачу теплопроводности. Очевидно, зная мощность теплового источника и значения температур на разных глубинах, можно оценить некоторые теплофизические характеристики обрабатываемой ЛИ порошковой среды. Расчет тепловых полей в изотропных монолитных

материалах при ЛВ достаточно полно представлен в литературе [156, 183, 193, 228, 229]. Например, в [156] методом интегральных преобразований Лапласа и Ханкеля решена точно нестационарная осесимметричная задача о нагреве полубесконечного тела объемным тепловым источником, когда плотность потока уменьшается вглубь от поверхности материала по закону Бугера. Сложность постановки краевой задачи для лазерной обработки порошковых материалов связана, в основном, с необходимостью моделирования процесса поглощения ЛИ сильно неоднородной порошковой средой, что само по себе представляет отдельную научную задачу. Для квазистационарного случая (см. эксперимент в разд. 3.5.1) нагрева порошковой среды неподвижным источником ЛВ (т. е. режимы ЛВ, соответствующие рис. 3.8) в первом приближении постановка задачи может быть записана в таком виде [179]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\alpha AI \theta}{\lambda} \exp\left(-\frac{r^2}{r_n^2} - \alpha z\right) &= 0, \\ -\lambda \frac{\partial T(z=0)}{\partial z} &= AI(1 - \theta) \exp\left(-\frac{r^2}{r_n^2}\right), \quad T(r, z \rightarrow \infty) = 0, \end{aligned} \quad (3.10)$$

где λ — коэффициент теплопроводности; I , r_n — плотность мощности и радиус пятна ЛВ; A , α , θ — коэффициенты поверхностного, объемного поглощения и пористость среды. В данной постановке мы сознательно «учли» лазерный энерговклад в двух местах (в качестве объемного члена уравнения теплопроводности и в граничном условии — см. критику в конце разд. 3.4). Параметр $\theta = 0$ «включает» модель лазерной обработки твердого тела (поверхностный тепловой источник), а $\theta = 1$ придает лазерному источнику чисто объемный вид. Такая преемственность позволяет показать связь (или различие) получаемых решений. С помощью интегрального преобразования Ханкеля было найдено точное решение этой краевой задачи (3.10):

$$T(r, z) = \frac{\alpha AI \theta r_n^2}{2\lambda} \int_0^\infty J_0(\delta r) d\delta \exp\left(-\frac{\delta^2 r_n^2}{4}\right) \left[\frac{\delta \exp(-\alpha z) - \alpha \exp(-\delta z)}{\delta^2 - \alpha^2} - \frac{\theta - 1}{\theta} \exp(-\delta z) \right], \quad (3.11)$$

где J_0 — функция Бесселя нулевого порядка. Тогда в центре пятна ЛВ температура может быть определена так:

$$T(r, z=0) = \frac{\alpha AI r_n^2}{2\lambda} \int_0^\infty d\delta \exp\left(-\frac{\delta^2 r_n^2}{4}\right) \left[\frac{\theta}{\delta + \alpha} - \frac{\theta - 1}{\alpha} \right]. \quad (3.12)$$

При $\theta = 0$ (твердое тело) решение (3.11), (3.12) совпадает с решением [183, 193], а при $\theta = 1$ (полностью пористое тело или аэрозоль) с асимптотическим видом решения [156]. Порошковые смеси характеризуются $0 < \theta < 1$. Из (3.11), (3.12) видно, что функция температуры определяется лишь тремя неизвестными параметрами порошковой среды — A , α и λ , так как значения T , I , θ и r_n определяются из эксперимента. В работе [174] (см. также разд. 3.4) были измерены коэффициенты поверхностного отражения металлических и полимерных порошков на подобных длинах волн ЛИ ($R_m \approx 35-50\%$ и $R_n \approx 90\%$ соответственно, где $A = 1 - R$). Тогда численный анализ поведения функции $T = T(\alpha, \lambda)$ из уравнения (3.12) показывает, что функция T обратно пропорциональна теплопроводности среды λ и стремится к своему асимптотическому значению при возрастании коэффициента объемного поглощения α . При этом оказывается, что результат T практически не зависит от θ .

В качестве примера на рис. 3.11 в логарифмическом масштабе представлена проекция 3-мерного графика зависимости функции температуры (3.12) от α и λ на

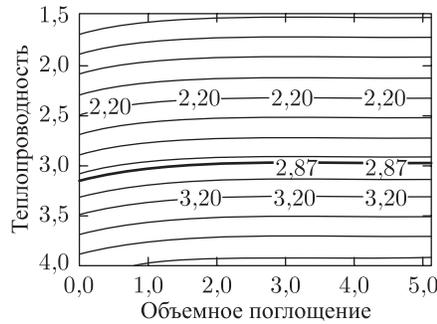


Рис. 3.11. Проекция на плоскость в логарифмических координатах 3-мерного графика расчетной зависимости температуры на поверхности порошковой среды от коэффициентов теплопроводности и объемного поглощения (режим ЛВ соответствует рис. 3.8, б (3), показаны сечения изотермами с постоянной температурой)

плоскость для случая нагрева неподвижным лазерным пучком порошка Al (режим ЛВ соответствует рис. 3.8, б, $P = 2,6$ Вт, $T(r, z = 0) = 740$ °С). Жирной линией выделено, как ведет себя изотерма $\lg(T(r, z = 0) = 740$ °С) $\approx 2,87$ в плоскости координат $Y - \lg(\lambda)$ и $X - \lg(\alpha)$. Как видно, уже при $\alpha > 10^2 - 10^3$ см⁻¹ для Al функция $T(\lg(\alpha), \lg(\lambda))$ стремится к своему асимптотическому пределу, соответствующему максимальной температуре на поверхности порошка. Одновременно с этим значение коэффициента теплопроводности практически перестает изменяться и стремится к величине $\sim 1,03 \cdot 10^{-3}$ Вт/(см · град) или $\lg(1,03 \cdot 10^{-3}) \approx -2,92$ (см. рис. 3.11).

Оценки глубины проникновения света [18, 82, 174, 178] в исследованных порошках дали значения, сравнимые по порядку с приведенными выше α . Таким образом, предлагаемая методика расчета позволяет оценить значение коэффициента теплопроводности в этих порошках при скоростном ЛВ. Результаты таких расчетов представлены в графе 9 табл. 3.5. Как видно, рассчитанная теплопроводность порошков значительно отличается от теплопроводности соответствующих однородных материалов, из которых они произведены. Причем, если у металлических порошков теплопроводность на несколько порядков меньше соответствующих значений для монолитных материалов (графа 8), то для полимеров значения различаются в несколько раз. В работах [12, 28, 63] приведены результаты экспериментальных измерений коэффициента теплопроводности, теплоемкости и глубины спекания чистого порошка поликарбоната (бисфенол А). Сопоставление этих результатов с приведенными выше показывает полное соответствие. Следует отметить значительное отличие величины λ порошка от монолита для Al, что связано, по-видимому, с высокой дисперсностью исследуемой фракции (менее 10 мкм!). Сравнение показывает также, что отличие в теплопроводностях металлов и полимеров для порошковых материалов незначительно. Расчет по предлагаемой методике коэффициента теплопроводности для технологической МПК ПА + ПН = 1 : 6 (режим ЛВ соответствует рис. 3.8, г) дает значение $1,1 \cdot 10^{-3}$ Вт/(см · град). Если теперь попытаться оценить это же зна-

чение $\lambda_{\text{мпк}}$, используя известные соотношения (3.13) из [172], то

$$\lambda_{\text{см}} = \frac{V_1 \lambda_1 + V_2 \lambda_2}{V_1 + V_2}, \quad (3.13)$$

$$\lambda_{\text{мпк}} = \theta \lambda_a + \lambda_{\text{см}}(1 - \theta),$$

где V_1 , λ_1 и V_2 , λ_2 — объемные доли компонентов МПК и их теплопроводности, а $\lambda_a \approx 3,4 \cdot 10^{-4}$ Вт/(см · град) — теплопроводность воздуха и использовать полученные значения коэффициентов теплопроводности для чистых порошков, то получим $\lambda_{\text{мпк}} = 1,35 \cdot 10^{-3}$ Вт/(см · град), что также показывает не плохое соответствие с учетом ошибки эксперимента. Тогда полученные выше значения теплопроводности из табл. 3.5 и соотношение (3.13) позволяют рассчитывать $\lambda_{\text{мпк}}$ и для любых других композиций.

Заметим, что необходимость учета слабой тепловой проводимости воздуха в порошковых смесях отмечалась и в более ранних работах. Так Ягуи и Куни в [189] считали, что теплопроводность порошка λ_p равняется:

$$\lambda_p = \frac{(1 - \theta)\lambda_s}{1 + \phi\lambda_s/\lambda_a}. \quad (3.14)$$

Здесь λ_s — теплопроводность твердого тела, из которого сделан порошок, а величина ϕ — некоторый эмпирический сомножитель, который, например, в [68] определялся как $\phi = 0,02 \cdot 10^{2(0,7-\theta)}$. Важно подчеркнуть, что во всех тепловых модельных постановках по СЛС порошковых композиций у зарубежных исследователей (Kandis [41], Zhang [44, 71, 90, 91, 93], Dai и др. [48, 49], Kolossov и др. [92], Will и др. [88]), Рагуля [201] используют соотношение (3.14) или его модификации, не только для определения теплопроводности, но и плотности, теплоемкости, температуропроводности. Представляется разумным использование для этих целей более простого соотношения (3.13), которое не включает эмпирических сомножителей и показало свою работоспособность.

Таким образом, знание о распределении температур по глубине позволяет оценить численно из решения обратной тепловой задачи для ЛВ на порошковую среду значения коэффициентов теплопроводности в этих порошковых средах (см. табл. 3.5). Показано, они на порядок и более отличаются от соответствующих значений для однородных материалов их составляющих. Этот подход было предложено использовать в дальнейшем при расчетах теплопроводности более сложных порошковых смесей (3.13) и при численной оптимизации режимов СЛС.

3.6. Физическая модель СЛС. Квазистационарная реодинамика процесса СЛС порошковых композиций

Поскольку объектом исследования являются многокомпонентные порошковые композиции, то при высоких температурах, инициируемых ЛВ, в них наблюдается известный процесс ЖФС. Заметим, что в однокомпонентной порошковой среде всегда имеет место разброс в размерах частиц и раннее плавление мелкодисперсной части фракции, фактически аналогично ЖФС. ЖФС сопровождается уплотнением порошковой среды, а также развитием в ней упруго- и вязкопластических деформаций. Последние являются крайне нежелательными, так как потеря первоначальной формы синтезируемого точно объемного изделия или его значительная усадка (разбухание)

сводят на нет основной смысл технологии БП. Поэтому анализ и возможность расчетного контролирования процесса уплотнения (компактирования) при СЛС, сопровождающегося деформацией формы или объема изделия, являются актуальной задачей данной технологии. В настоящем разделе предпринята попытка на базе известных реодинамических моделей выявить определяющие параметры процесса скоростного компактирования, оценить скорости уплотнения и величины возникающих напряжений [186]. Это позволит создать предпосылки для постановки и развития в дальнейшем полной объемной реологической модели процесса СЛС с учетом напряженно-деформированного состояния порошковой среды.

Реология процесса ЖФС при традиционных методах обработки является в достаточной степени развитой областью науки [140, 148, 185, 201]. В ней предполагается, что уплотнение материала идет за счет вязкого течения в расплаве тугоплавкой несжимаемой основы по межчастичным порам. При этом интересующее нас изменение формы и объема спекаемого изделия определяются, среди прочего, поведением сдвиговой и объемной вязкостей порошковой композиции, μ и ξ соответственно, которые в свою очередь зависят от изменяющейся в процессе СЛС плотности и температуры порошковой среды.

Для первых оценок, при теоретической постановке реологической модели процесса СЛС в отдельном монослое и ее увязки с параметрами ЛВ, может быть использован подход, развитый ранее аналитически и численно в технологии горячего прессования (экструзии) тугоплавких порошковых композиций, которые в общем случае склонны даже к экзотермической реакции СВС [142–146]. Однако в отличие от условий, реализованных в [142–146], в нашем случае нагружение (уплотнение) порошковой среды осуществляется не за счет внешнего давления со стороны поршня, а в результате скоростного лазерного нагрева. Здесь анализируется воздействие точечного (диаметр пятна 50 мкм) источника ЛИ на порошковую среду с размерами частиц ~ 50 мкм и менее (см. данные табл. 3.5), т. е. фактически имеет место локальное плавление отдельной порошинки легкоплавкой фазы, лежащей на поверхности. Можно показать (см., например, в [419]), что в объеме таких размеров за время ЛВ образование расплава не приводит к каким-либо существенным конвективным течениям и процесс переноса тепла можно считать осуществляющимся лишь по теплопроводностному механизму, как в твердой, так и в жидкой фазах:

$$\text{Re } P = \frac{vl}{\nu} \frac{\nu}{a} = \text{Pe} = \frac{vl}{a} \ll 1. \quad (3.15)$$

Большие вязкости расплава и малые скорости движения (близость границы и трение о нее) приводят к малым числам Рейнольдса Re (т. е. отсутствует конвекция). Но можно оценить и само значение скорости из равенства силы тяжести $F_{\tau} = mg \approx l^3 \rho g$ и силы трения $F_{\text{f}} = \mu \frac{dv}{dr} S \approx \mu \frac{v}{l} l^2$ при движении через расплав частицы: $F_{\tau} = F_{\text{f}} \rightarrow l^3 \rho g = \mu \frac{v}{l} l^2 \rightarrow v = l^2 \rho g / \mu \rightarrow \text{Pe} = vl/a = l^3 \rho \frac{g}{\mu a} \ll 1$. Тогда $l = 50$ мкм, $\rho(\text{Al}) = 2,7$ г/см³, $g = 9,8$ Н/м²; $\mu(\text{Al}_{\text{ж}}) = 1,2 \cdot 10^2$ г/(см · с); $a(\text{Al}) = \lambda/(c\rho) = 221/(896 \cdot 2,7 \cdot 10^3) = 9,1 \cdot 10^{-5}$ м²/с $\rightarrow \text{Pe} \approx 3 \cdot 10^{-6}$, т. е. $\ll 1$.

Воспользуемся при этом широко известным упрощающим подходом (модель теплового удара), применяемым в сопряженных задачах термоупругости (см., например, [183, 193] и цитируемую там литературу). Характер нагрева и реологического течения порошковой среды зависит, очевидно, от того, как соотносятся времена

воздействия ЛИ $\tau_{\text{им}}$, выравнивания температуры в объеме смеси $\tau_{\text{т}}$ и времени $\tau_{\text{в}}$, в течение которого наблюдается вязкопластическое течение спекаемого порошка. Глубина распространения теплового потока может быть оценена как $\delta_{\text{т}} \sim \sqrt{a\tau_{\text{им}}}$ и составляет $\sim 10^{-5}$ м, тогда как $\delta_{\text{в}} \sim \sqrt{\xi\tau_{\text{им}}/\rho}$ на два и более порядка больше, где a , ρ — температуропроводность и плотность среды. Таким образом, вязкопластическое течение уплотняемого порошка (его усадка) по времени в *каждый отдельный момент* опережает тепловой фронт, и процесс распространения тепла можно рассматривать на фоне уже перераспределенной плотности (пористости θ) порошковой смеси. Другими словами нас интересуют не начальная *инерционная неравновесная стадия* совместно идущих процессов, а установившийся спустя некоторое время баланс между этими процессами. Речь идет о квазистатической задаче, т. е. задаче статической на некотором временном интервале. Величина этого интервала определяется временем статичности одного процесса относительно другого. Если два процесса по времени разделены — в данном случае процесс усадки (течения) среды идет быстрее, чем процесс переноса тепла — на два порядка, то тепло можно анализировать как бы отдельно, на фоне установившегося (уже свершившегося) течения (усадки). Можно сказать: усадка «мгновенно» реагирует на изменение температуры. При этом, поскольку речь идет о локальном во времени стационаре (квазистационаре), в первом приближении неважно, что было раньше на этом участке времени — усадка или перенос тепла. Важно, что совместная термомеханическая задача может быть развязана и получено решение, пусть и в упрощенной форме. Цель такого рассмотрения — качественно феноменологически представить физическую картину процесса СЛС отдельного монослоя при лазерном ЖФС инертных порошков. На рис. 3.12

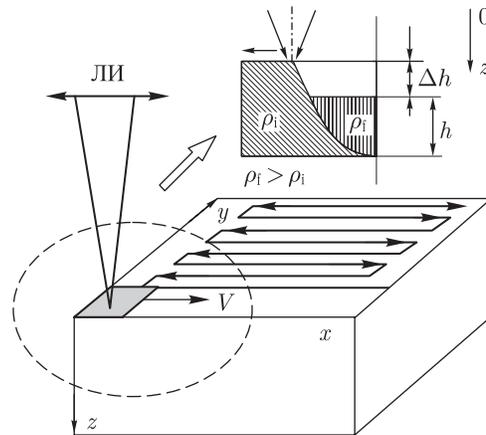


Рис. 3.12. Схема СЛС в объеме

изображена зона ЛВ и отдельно вынесена область уплотнения. Предполагается, что в отдельном монослое за время ЛВ образование расплава не приводит к каким-либо существенным конвективным течениям и процесс переноса тепла можно считать осуществляющимся лишь по теплопроводностному механизму, как в твердой, так и в жидкой фазах [156]. При этом теплофизические свойства обеих фаз мы для простоты считаем одинаковыми. Другими словами, мы считаем, что из-за малого объема жидкой фазы тугоплавкие частицы сохраняют исходный размер и форму,

но подвергаются перегруппировке без значительного растворения в жидкости [149, 212]. Следовательно, систему уравнений неразрывности, совместно с уравнением теплопроводности и реологическими соотношениями, можно решать независимо, а сама она запишется так:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (\rho V) &= 0, \\ \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} &= 0, \\ \sigma_{zz} &= \left(\frac{4}{3} \mu + \xi \right) \frac{\partial V}{\partial z} - \frac{\alpha_T \Delta T E}{1 - 2\nu}, \\ \sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} &= \left(-\frac{2}{3} \mu + \xi \right) \frac{\partial V}{\partial z} - \frac{\alpha_T \Delta T E}{1 - 2\nu}, \\ c \left[\frac{\partial(\rho T)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho VT)}{\partial z} \right] &= \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda(\rho) \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Здесь σ_{zz} , σ_{rr} , $\sigma_{\theta\theta}$ — нормальные, радиальные и тангенциальные напряжения, возникающие в результате усадки порошкового объема, α_T — коэффициент термического расширения, E , ν — модуль Юнга и коэффициент Пуассона, c , λ — теплоемкость и теплопроводность среды. Так как основным направлением действия ЛИ при СЛС является прогрев порошковой смеси вглубь по оси Z , будем считать в первом приближении модели, что реологическое течение среды является одномерным (использована гипотеза плоских сечений), с одной компонентой скорости V_z (далее индекс « z » опущен). Важно напомнить, что в средах с высокой пористостью ЛИ поглощается не на поверхности, а в объеме материала [174, 186]. В системе (3.16) объемный член уравнения теплопроводности описывает лазерный тепловой источник. Согласно [174, 179], его явный вид можно представить так:

$$Q = \alpha A I \theta \exp(-\alpha z) \delta(t - n \Delta t). \quad (3.17)$$

Дельта-функция Дирака характеризует в (3.17) мгновенность линейного бесконечного источника [179], так как размеры нагреваемой ЛИ зоны по осям X и Y много меньше размера по оси Z , а время одного прохода луча меньше времени тепловой релаксации. Такая модель не описывает эффекты в начале и конце хода лазерного луча и соответствует средней части спекаемого монослоя (см. рис. 3.12). Задержка времени в дельта-функции определяется скоростью сканирования лазерного луча: $\Delta t = \Delta x / V_{\text{л}}$, где Δx — расстояние между проходами, n — число проходов. Зависимости объемной и сдвиговой вязкости, модуля Юнга и коэффициента теплопроводности от изменяющейся плотности (пористости) порошковой среды взяты из [144, 146, 201]:

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_0 (1 - \theta)^2, \quad \xi = \frac{4}{3} \mu \frac{1 - \theta}{\theta}, \\ \rho &= \rho_0 (1 - \theta), \quad E = E_0 (1 - \theta)^2, \quad \lambda(\rho) = \lambda_0 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^k. \end{aligned} \quad (3.18)$$

В соотношениях (3.18) индексом «0» обозначены значения вышеозначенных физических величин для твердого состояния, $k \sim (2-3)$ — эмпирический параметр. В соответствии с условиями проведения экспериментов (см. разд. 3.4, 4.2 или [2, 5, 182]), порошковая среда предполагается свободно насыпанной в объеме, заведомо большем, чем глубина спекания одного монослоя. При сканировании ЛИ опре-

деленной мощности P поверхности порошковой среды (рис. 3.12) по меандру со скоростью $V_{\text{л}}$ наблюдается процесс СЛС этого монослоя. Граничные условия для системы уравнений (3.15) можно записать так:

$$\begin{aligned} -\lambda(p) \frac{\partial T}{\partial z}(z=0, t) &= AI(1-\theta), \quad -\lambda(p) \frac{\partial T}{\partial z}(z=h, t) = 0, \quad T(z, t=0) = 0, \\ V(z=h) &= 0, \quad \sigma_{zz}(z=0) = 0, \quad \rho(z, t=0) = \rho_i, \quad \rho(z, t=\tau_{\text{им}}) = \rho_f, \\ 0 \leq z &\leq h, \quad 0 \leq t \leq \tau_{\text{им}}. \end{aligned} \quad (3.19)$$

При $\theta = 0$ постановка тепловой задачи соответствует твердому телу, при $\theta \rightarrow 1$ имеем практически аэрозоль [179]. Будем считать физически справедливым, что на свободно насыпанной поверхности порошковой среды напряжений нет и скорость уплотнения на дне зоны спекания стремится к нулю.

Поскольку тепловая и реологическая задачи оказываются «развязанными» во времени, то при постановке задачи Коши для центральной части спекаемого монослоя уравнение теплопроводности системы (3.16) можно решать отдельно и в стационарном виде. Тогда система (3.16) с учетом (3.18) и сделанных замечаний упростится:

$$\frac{dV}{dz} = \frac{3\alpha_{\tau} \Delta T E_0 \theta}{4(1-2\nu)\mu_0}, \quad (3.20)$$

$$\frac{d^2 T}{dz^2} - \frac{c\rho V}{\lambda(\rho)} \frac{dT}{dz} + \frac{\alpha AI \theta \exp(-\alpha z)}{\lambda(\rho)} = 0. \quad (3.21)$$

Уравнение (3.20) получено с использованием граничного условия $\sigma_{zz}(z=0) = 0$. Уравнение (3.21) с граничными условиями (3.19) решается аналитически:

$$T(z) = \frac{aAI\theta}{V\lambda(\rho)} \left[1 + \frac{a\alpha}{V} - \exp(-\alpha z) - \left(\frac{a\alpha}{V} + \frac{1}{\theta} - 1 \right) \exp\left(\frac{Vz}{a}\right) \right]. \quad (3.22)$$

Подстановкой (3.22) в уравнение (3.20) мы получаем дифференциальное уравнение первого порядка относительно V , которое решалось численно (программа на MathCAD), с учетом изменения пористости спекаемого порошка в интервале от ρ_i до ρ_f . Из (3.20), (3.22) видно, что при $z = h$ в дифференциальном уравнении относительно V имеет место неопределенность, так как скорость уплотнения не может одновременно на границе спекаемой области стать равной нулю.

При расчетах использовались теплофизические и упругие константы для порошков чистого титана или алюминия (табл. 3.6), которые спекались при конкретных режимах ЛВ (см. табл. 3.7).

Таблица 3.6

Некоторые термомеханические свойства литых Ti и Al

	ρ_0 , г/(с·м ³)	E_0 , Н/м ²	ν	μ_0 , кг/(м·с)	α_{τ} , 1/К	C , Дж/(кг·К)	λ , Вт/(м·К)
Al	2,7	$6,85 \cdot 10^{10}$	0,36	$1,25 \cdot 10^9$	$23,8 \cdot 10^{-6}$	896	221
Ti	4,5	$9,2 \cdot 10^{10}$	0,34	$6,3 \cdot 10^9$	$10,1 \cdot 10^{-6}$	530	21,9

На рис. 3.13 показан расчет зависимости скорости уплотнения порошковой среды по глубине зоны лазерного влияния и по мере изменения теплофизических констант порошка (3.18) из-за усадки. Видно, что в первые моменты спекания процесс уплотнения идет наиболее быстро в верхней части монослоя, где имеет место интенсивное

Таблица 3.7

Режимы ЛВ и результаты спекания порошков Ti и Al

	ρ_i , г/см ³	ρ_f , г/см ³	P , Вт	V_l , см/с	h , мм
Al	1,22	0,96	21,6	1,43	0,87
Ti	1,67	1,6	7,2	5,5	0,3

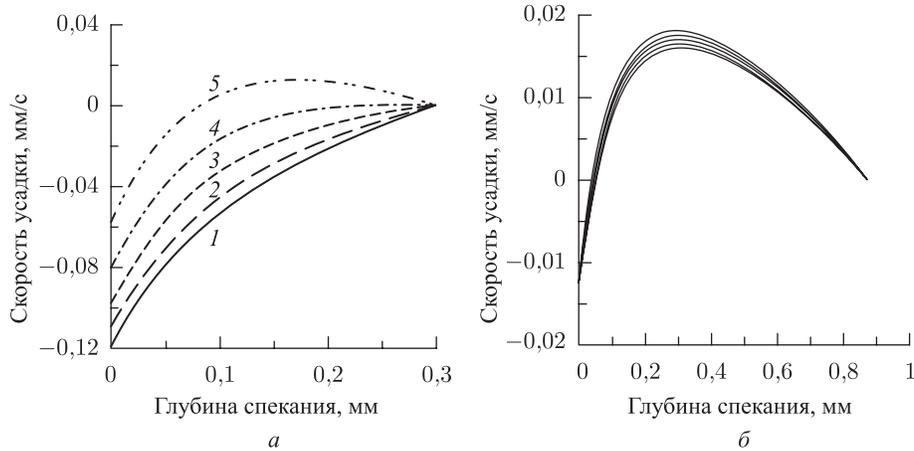


Рис. 3.13. Расчет скорости усадки в зависимости от глубины спекания. Здесь и на рис. 3.14, 3.15: *a* — алюминий; *б* — титан. Кривая 1 — при $\rho = \rho_i$, кривая 5 — $\rho = \rho_f$, кривые 2–4 — $\rho = \rho_i + d\rho$, где $d\rho = (\rho_f - \rho_i)/N$

термическое нагружение за счет лазерного источника. Нижние слои порошка на этой стадии остаются практически при исходной насыпной плотности ρ_i . Объемная вязкость среды, которая по нашим оценкам «реагирует» на термическое нагружение практически мгновенно, повышает сопротивление среды к деформированию. Поэтому заключительный участок кривой $V(z)$ (рис. 3.13, *a*) имеет более пологий характер.

Скорость усадки в порошке алюминия практически везде была отрицательна (исключение составляет кривая 5 $\rho = \rho_f$), что свидетельствует о смещении монослоя в направлении лазерного луча. Это наблюдалось визуально на эксперименте. Для порошка титана, в котором изменение плотности при СЛС от ρ_i до ρ_f незначительно, скорость усадки на всех стадиях компактирования положительна. После крутого подъема до середины монослоя ее значение падает до нуля.

Сопоставив характер поведения $V(z)$ с расчетами по распределению напряжений (рис. 3.14), можно сказать, что наиболее интенсивное изменение напряжений имеет место у спекаемой поверхности, что проявляется в виде сжимающих деформаций. На глубине $\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta}$ стремятся к нулю, либо незначительно растягивают основание спекаемого монослоя. Нормальные напряжения σ_{zz} в данной упрощенной постановке фактически остаются постоянными. Монотонный характер изменения напряжений позволяет надеяться на возможность получения изделий хорошего качества, так как припекаемость отдельных слоев друг к другу при послойном СЛС напрямую зависит от качества спеченного основания.

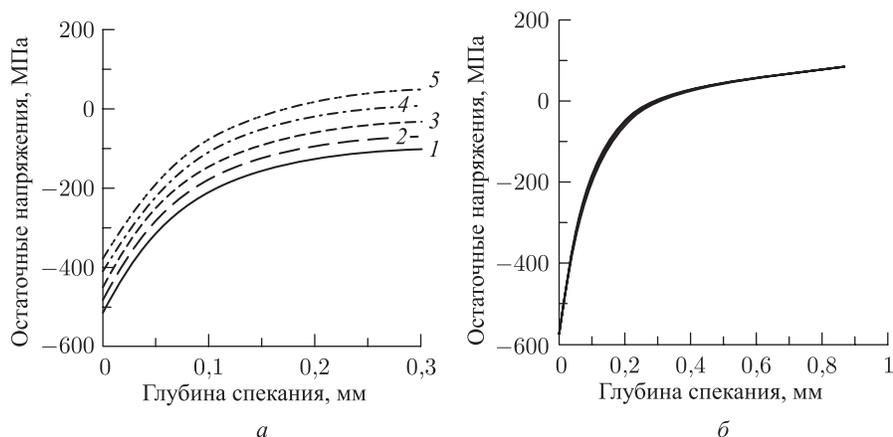


Рис. 3.14. Расчет распределения радиальной компоненты остаточных напряжений σ_{rr} по глубине спекания. Условия — рис. 3.13

На рис. 3.15 представлен расчет распределения температур по толщине спеченного монослоя и в зависимости от степени уплотнения. Для сравнения на

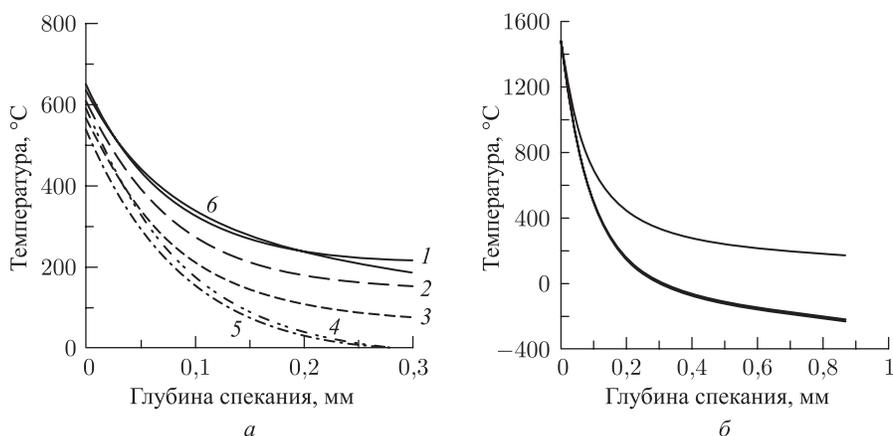


Рис. 3.15. Расчет распределения температуры по глубине спекания. Условия — рис. 3.13

кривой *б* показан расчет распределения температурного поля без учета зависимости теплофизических констант от плотности, взятый из работы [179] (решение (3.10)–(3.12)). Как видно, усадка порошкового объема существенно понижает истинную температуру среды на 200–400 °C, в основном к основанию монослоя, т. е. сбрасывать ее со счета нельзя.

Таким образом, простейшая одномерная модель, решенная в стационарном приближении, позволила оценить влияние разноплотности порошковой среды на характер усадки и распределение напряжений в монослое при ЛВ. Она включает анализ процессов поглощения и рассеяния ЛИ в порошковой среде, определение теплофизических характеристик используемых композиций и теоретическую тепловую модель процесса СЛС отдельного монослоя. Расчет по данной модели с использованием

найденных ранее оптических и теплофизических характеристик МПК позволяет определять толщины спекаемых монослоев. Сравнение расчета с экспериментом показывает хорошее соответствие. Это дает возможность предсказывать оптимальные технологические режимы СЛС и прогнозировать качество изделия уже при послойном синтезе. Заметим, что оценочная величина рассчитанных напряжений (точнее, одной компоненты напряжений, так как задача одномерная и в этом ее «слабость») довольно высока по абсолютному значению, если сравнивать ее с пределом текучести литого материала. Но, во-первых, это вязкопластические напряжения и их величина может быть более предела текучести. Во-вторых, это расчетная величина только для одной компоненты, в то время как полный тензор напряжений имеет девять компонент. Неучет остальных компонент в одномерной задаче вполне может приводить к завышению по абсолютному значению этой одной величины.

Дальнейшее развитие данной континуальной реологической модели (разд. 3.7), видимо, связано с учетом нелинейности реологических свойств порошковых сред при градиентах температур, свойственных ЛВ. Процесс синтеза новых фаз (разд. 3.12), очевидно, потребует, при более глубоком анализе, учета химических реакций и структурно-фазовых превращений, которые сопровождаются выделением (поглощением) скрытой теплоты. Синтез объемного изделия при СЛС без изменения (или с контролируемым изменением) его внешней формы требует пространственного решения означенных проблем.

3.7. Термовязкоупругость порошковой композиции при СЛС

Как отмечалось ранее, в зарубежной литературе известны попытки моделирования процесса СЛС однокомпонентных порошков методом конечных элементов [41, 43, 48, 49, 68, 92], оригинальным методом клеточных автоматов [201] и методом конечных разностей [44, 61, 71, 88, 90, 91, 93, 179]. Упругие напряжения и деформации в спекаемых изделиях рассчитывались в работах [48, 49, 57, 186, 201]. Однако специфика постановки термоупругих задач для конечно-элементного моделирования такова (речь идет о специализированных пакетах ANSYS, NASTRAN, FLUENT и т. п. — см. также рассуждения в [130]), что за широкими возможностями CAD-моделирования стоит довольно узкий ряд стандартных элементов в этих пакетах, физика которых не соответствует сложности изучаемых задач. Другими словами, такие постановки задач не позволяют проанализировать взаимосвязи тепловых, механических и реологических процессов, имеющих место в спекаемой ЛИ порошковой среде. Кроме того, и что удивительно, вязкостная составляющая тензоров напряжений и деформаций совершенно не учитывалась в перечисленных выше работах. Между тем, идеи о наличии взаимосвязи между упомянутыми процессами не новы (рис. 3.16) и обсуждались еще в конце 80-х при анализе лазерной закалки сталей [193].

На рис. 3.17 приведена для сопоставления аналогичная совокупность взаимосвязанных процессов, которую следовало бы рассматривать при СЛС. Она должна, видимо, включать: нагрев порошковой среды при ЛВ; микроструктурные и фазовые превращения в спекаемом слое порошка; сопутствующие нагреву и микроструктурным превращениям напряжения и деформации; и, наконец, реологическое течение (усадку) порошкового объема. В отличие от лазерной схемы закалки монокристаллических материалов (рис. 3.16) в модели (рис. 3.17) мы разделили напряжения (позиция 4 на рис. 3.16) на «напряжения» и «вязкие течения» (рис. 3.17),

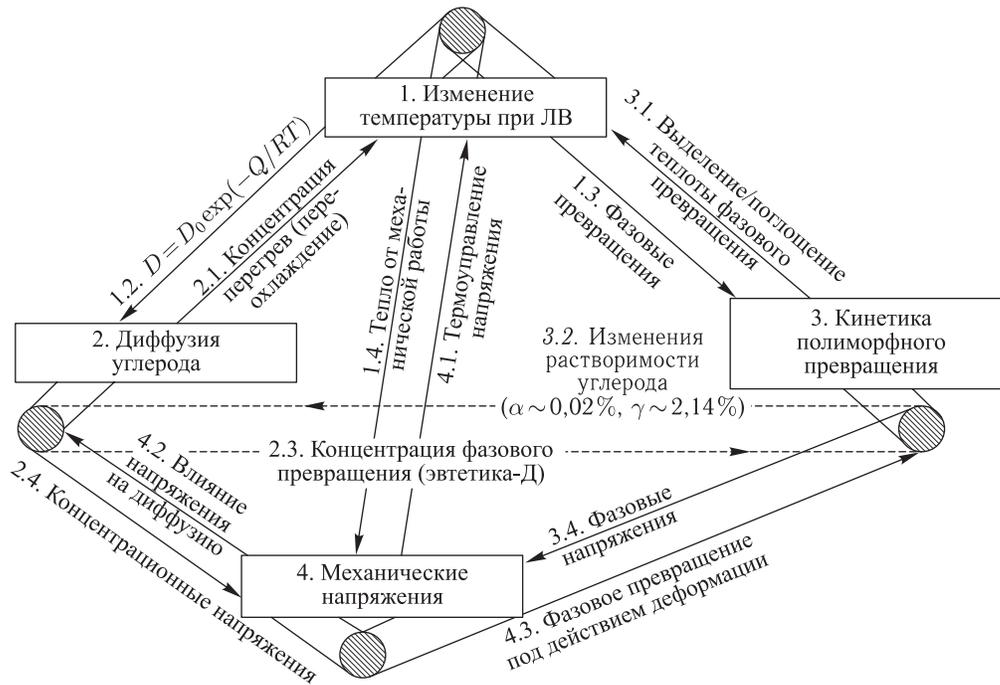


Рис. 3.16. Взаимосвязанная модель лазерной закалки материалов

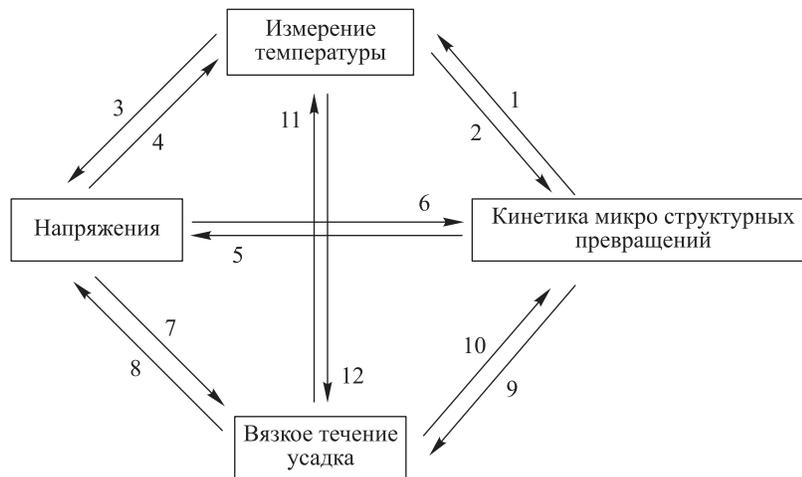


Рис. 3.17. Модель термовязкоупругого лазерного спекания

чтобы подчеркнуть важность реологических процессов для порошковой среды. Конечно, диффузионные процессы (позиция 2 на рис. 3.16) при скоростном нагреве в литом материале не менее актуальны, чем при лазерном спекании. Однако, памятуя о том, что ЖФС идет по диффузионному механизму (см. разд. 3.2), мы отнесли эти процессы к кинетическим. Заметим, что до настоящего времени, традиционно при

анализе СЛС или объемной лазерной наплавки, рассматриваются лишь термические или, в лучшем случае, термомеханические процессы.

Поэтому в настоящем разделе предпринята попытка, на базе известных реодинамических моделей, развить изложенный в разд. 3.6 квазистационарный подход и сформулировать континуальную постановку задачи о поведении пористой вязкопластичной порошковой среды (в общем случае состоящей из нескольких компонент) в объеме при скоростном лазерном нагреве, имеющем место в процессе СЛС отдельного монослоя [187].

Изменение пористости среды при лазерном спекании приводит к деформированию монослоя, в котором имеют место также и термические напряжения. Зависимость основных реологических параметров от пористости θ будем описывать с помощью соотношений для μ , ξ , λ , ρ , предложенных ранее в работах [144, 146, 148] и (3.18), а также

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_0(1-\theta)} + \frac{3}{4E_0} \frac{\theta}{(1-\theta)^3}, \quad (3.23)$$

где K — модуль объемного расширения среды. В соотношении (3.23), как и ранее, индексом «0» обозначены значения вышеозначенных физических величин в твердом состоянии. Изменение объема спекаемого изделия происходит за счет усадки в результате вязкого течения расплава легкоплавкого компонента по межчастичным порам тугоплавкой несжимаемой основы:

$$\frac{\dot{V}}{V} = \frac{\dot{\theta}}{1-\theta}. \quad (3.24)$$

Здесь и далее точка над символом соответствует полной производной по времени. При этом интересно отметить, что изменение формы и объема спекаемого изделия определяются, среди прочего, поведением сдвиговой — μ и объемной — ξ вязкостей порошковой композиции. Они в свою очередь зависят от изменяющейся в процессе СЛС плотности (ρ_i и ρ_f — исходная и конечная плотности порошковой среды) и температуры порошковой среды (рис. 3.12).

Упругое и вязкое поведение порошковой среды при лазерном нагреве можно описать, вслед за [146], так:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} - p\delta_{ij} &= 2G(\varepsilon_{ij} - \varepsilon\delta_{ij}/3); \\ p &= K\varepsilon - 3K\alpha_T(T - T_0), \end{aligned} \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} - p\delta_{ij} &= 2\mu(e_{ij} - e\delta_{ij}/3); \\ p &= \xi e; \quad e = \dot{e} = \frac{\dot{\theta}}{1-\theta}, \end{aligned} \quad (3.26)$$

где σ_{ij} , ε_{ij} — тензоры напряжений и деформаций, δ_{ij} — символ Кронекера, e_{ij} — тензор скоростей деформаций, G — модуль сдвига, T , T_0 — текущая и начальная температура, α_T — коэффициент термического расширения среды, $p = \sigma_{ii}/3$, $\varepsilon = \varepsilon_{ii}$. Соотношения (3.25) записаны для упругой, а (3.26) для вязкой деформаций, которые затем мы будем складывать по правилу Максвелла. Заметим, что это наиболее простой подход к описанию вязкоупругих напряжений по сравнению с подходами Фойхта, Бенгама, и т. д. [190]. Систему уравнений (3.25)–(3.26) необходимо допол-

нить уравнениями неразрывности и теплопроводности, которые запишутся так:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho V) &= 0, \\ c \left[\frac{\partial(\rho T)}{\partial t} + \nabla(\rho VT) \right] &= \nabla(\lambda(\rho)\nabla T) + Q. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Здесь V — скорость уплотнения порошковой среды, а Q — объемный член уравнения теплопроводности, который описывает лазерный тепловой источник. Если речь идет об использовании реакционноспособных порошковых композиций, то объемный член должен включать, кроме лазерного источника, приход тепла за счет экзотермической реакции горения (см. разд. 3.12 и описанную там систему уравнений нагрева-горения). Согласно [174, 179, 186] и (3.17) его явный вид для осесимметричной тепловой задачи можно представить так:

$$Q = \alpha_1 AI\theta \exp(-\alpha_1 z) \exp\left(-\frac{r^2}{r_d^2}\right) \delta(t - n\Delta t). \quad (3.28)$$

Граничные условия для системы уравнений (3.25)–(3.28) аналогично разд. 3.6 можно записать в виде (3.19). В силу цилиндрической симметрии все угловые компоненты тензоров напряжений и деформаций также равны нулю. При $\theta = 0$ постановка тепловой задачи соответствует твердому телу, при $\theta \rightarrow 1$ имеем практически аэрозоль [179, 186]. Снова будем считать физически справедливым, что на свободно насыпанной поверхности порошковой среды напряжений нет и скорость уплотнения на дне зоны спекания стремится к нулю.

Данная система уравнений (3.25)–(3.28) плюс (3.19) (с учетом полубесконечности задачи на всех остальных границах можно считать температуру равной исходной) представляет собой связанную задачу термовязкопластичности порошковой среды при СЛС. Пластичность в поведении среды будет проявляться после достижения предела упругости хотя бы для одной из компонент тензора напряжений порошковой композиции. В случае СЛС металлополимерных композиций [182] речь, видимо, будет идти о термовязкопластическом течении полимерной связки по отношению к металлическому каркасу. Понятно, что без знания экспериментально определяемой функции пластичности, связывающей интенсивности деформаций и напряжений в пластической области, проанализировать полностью эту систему затруднительно. При лазерном спекании биметаллов [191], у которых участок пластичности не так велик (см. также результаты механических испытаний в разд. 4.10, 5.6.3), задача формулируется уже в термовязкоупругом виде, что удобнее исследовать. Заметим, что в случае спекания интерметаллидов [192] процесс СВС сопровождается выделением тепла и формированием новых фаз. Это существенно усложняет постановку задачи (3.19), (3.25)–(3.28), из-за необходимости учета экзотермичности СВ-реакции в уравнении теплопроводности и дополнительных фазовых напряжений [183, 193]. Подходы к решению таких задач будут изложены ниже в разд. 3.12.

Не менее существенно усложняет постановку задачи многокомпонентность порошковых сред, традиционно используемых для СЛС. Даже в предположении эквивалентности теплофизических характеристик расплава и твердого тела необходимо учитывать наличие порового пространства. Например, для теплопроводности, плотности, теплоемкости двухкомпонентной порошковой смеси следует записать соотношения вида (3.13) или (3.14). Поскольку сама плотность (пористость) подчиняются

соотношению (3.24), задача становится нелинейной. Между тем, существуют пути упрощения данной общей модели. Оценив скорости изменения деформаций и распространения теплового фронта (аналогично разд. 3.6), термомеханическую задачу можно попытаться «развязать».

В последнем случае решение вязкоупругой системы уравнений (3.23)–(3.28) при постоянных коэффициентах можно считать полученным. Для этого достаточно использовать результаты работ [146, 194], где аналитически система (3.25)–(3.26) была сведена к эквивалентным уравнениям Ламе (здесь они не приводятся из-за громоздкости). При этом на каждом временном шаге вместо постоянного температурного градиента следует подставлять решение уравнения теплопроводности (3.27–3.28) из [194, 195]. Далее методом расщепления общая система решается численно. Заметим при этом, что зависимости (3.18), (3.23) делают даже численное решение крайне сложным. Само уравнение теплопроводности с подобным объемным членом в цилиндрической системе координат, но опять же с постоянными теплофизическими коэффициентами, методами интегральных преобразований Ханкеля и Фурье было решено в работе [195] для монолитного материала. Тогда компиляция решений, приведенных в работах [146, 194, 195, 201], с учетом отмеченной порошковой специфики (3.18), (3.23) видимо и будет ответом на основной вопрос данного параграфа.

Таким образом, в настоящем разделе разработана, на базе известных реологических подходов, континуальная модель поведения пористой вязкопластичной порошковой среды (в общем случае состоящей из нескольких компонентов) при скоростном лазерном нагреве, имеющем место в процессе СЛС отдельного монослоя, которая полностью замыкает теоретическую модель процесса СЛС.

3.8. Численный анализ параметров объемной лазерной наплавки ультрадисперсной порошковой смеси в потоке газа

Как отмечалось в разд. 3.6 наряду с традиционной схемой, процесс послойного нанесения порошка при СЛС или при трехмерной лазерной наплавке может быть реализован технически при помощи дозатора, путем подачи порошка в поле ЛИ в струе сопутствующего газа как соосно (рис. 2.11, *а*), так и сбоку (рис. 2.11, *б*). Такие схемы известны в методике лазерной наплавки [159–169] и имеют ряд преимуществ. Во-первых, возможна подача в зону обработки ультрадисперсных порошковых композиций, увлекаемых потоком буферного газа, что перспективно в плане миниатюризации синтезируемых изделий. Нанесение же ультрадисперсных порошков правильной машиной (как это реализовано у нас, см. разд. 2.2–2.4) трудно осуществимо из-за аэрозольных эффектов. Во-вторых, существует возможность подачи порошка на наклонную (и даже вертикальную) поверхность. Как отмечалось ранее (см. разд. 1.4.7), такой послойный лазерный синтез трехмерных изделий напоминает работу скульптора и известен за рубежом как технология трехмерной наплавки [120–128]. Далее ЛИ, подаваемое по оптоволокну и управляемое многокоординатным роботом, расплавляет доставленные дозатором частицы порошка более мелких фракций (в случае однокомпонентного порошка с большим разбросом размеров частиц его составляющих) или легкоплавкую составляющую сложной порошковой композиции — ЖФС, связывая ее тем самым с основанием. При проектировании установки для послойной селективной лазерной наплавки (СЛН) в струе газа необхо-

димо оценить пределы возможностей работы дозирующего устройства с порошками ультрадисперсных размеров, рассчитать скорость подачи газа, размер частиц и интенсивность излучения, достаточные для реализации поставленных задач объемного синтеза.

Поэтому в настоящем разделе представлена теоретическая модель [200], позволяющая рассчитать траектории и скорости движения микрочастиц при совместном истечении газа с частицами в поле силы тяжести в зависимости от угла подачи, совместно с решением уравнений их нагрева и расплавления в поле ЛИ за время пролета от трубки до столкновения с поверхностью.

Расчет траекторий и скоростей движения сферических частиц при совместном истечении газа с частицами. Поля скоростей рассчитывались путем решения уравнений газовой динамики в вязком приближении. Моделируемая область, в которой искалось решение, для осесимметричного вдува (рис. 3.18, а), либо при боковом

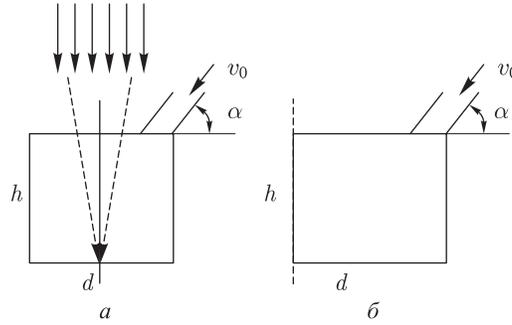


Рис. 3.18. Схема моделируемой области: а — осесимметричная задача; б — боковой вдув

вдуве (рис. 3.18, б), представляла собой цилиндр высотой h и диаметром d . Предполагалась симметрия относительно оси сопла. Истечение буферного газа с порошком из сопла моделировалось заданием соответствующих граничных условий — начальных скоростей потока V_0 с учетом угла раскрытия сопла α .

Уравнение движения частички имеет вид

$$m \frac{d\mathbf{V}}{dt} = \frac{1}{2} \rho C_i \pi R^2 |\mathbf{V} - \mathbf{U}| (\mathbf{V} - \mathbf{U}) + m\mathbf{g}. \quad (3.29)$$

Уравнение (3.29) в безразмерной форме примет вид

$$\frac{d\mathbf{w}}{d\tau} = -A_0 C (\text{Re}) \mathbf{w} - A_2 \mathbf{e}_z, \quad (3.30)$$

где безразмерные переменные $w = (\mathbf{V} - \mathbf{U})/V_0$, $z = z/Z_0$, $x = x/X_0$, $\tau = t/t_0$, а

$$A_0 = \frac{3\rho\nu Z_0}{16\rho_0 r_0^2 V_0}, \quad A_2 = \frac{gZ_0}{V_0^2}, \quad t_0 = \frac{V_0}{Z_0}, \quad (3.31)$$

$$C(R) = 0,4 \frac{R^2 + 160R + 360}{R + 6}, \quad \text{Re} = \text{Re}_0 w, \quad \text{Re}_0 = \frac{2r_0 V_0}{\nu}.$$

Таким образом, траектории движения частиц и время пролета от трубки к поверхности определяются набором безразмерных параметров Re_0 , A_0 , A_2 .

Проецируя уравнение (3.30) на оси координат, получим систему уравнений для численного определения зависимостей координат и скоростей от времени:

$$\begin{aligned}\frac{dw_z}{d\tau} &= -A_0 C(\text{Re}) w_z - A_2, \\ \frac{d\tilde{z}}{d\tau} &= w_z, \\ \frac{dw_x}{d\tau} &= -A_0 C(\text{Re}) w_x, \\ \frac{d\tilde{x}}{d\tau} &= w_x.\end{aligned}\tag{3.32}$$

Решение (3.32) искалось численно методом конечных элементов. На рис. 3.19 представлены результаты расчета с использованием пакета ANSYS Flotran [420]. Стрелками показано направление потока частиц из сопла в сторону подложки. Сбоку цифрами обозначены характерные скорости.

Расчет нагрева частицы в поле ЛИ. Оценим время выравнивания профиля температуры, например для железной частицы радиуса $R = 5 \cdot 10^{-6}$ м. Для материала частицы: $\rho_i = 7,8 \cdot 10^3$ кг/м³; $C_i = 460$ Дж/(кг·К); $\lambda_i = 58,7$ Вт/(м·К); $L_i = 2,7 \times 10^5$ Дж/кг; $k_p = 1$ (усредненный коэффициент поглощения на поверхности частицы). Для воздуха имеем: $\rho_b = 1,2$ кг/м³; $C_b = 1000$ Дж/(кг·К); при комнатной температуре $\lambda_b = 0,024$ Вт/(м·К). Для коэффициентов температуропроводности будем иметь:

$$a_i = \frac{\lambda_i}{\rho_i C_i} \cong 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}, \quad a_b = \frac{\lambda_{b0}}{\rho_b C_b} \cong 2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}.\tag{3.33}$$

Тогда выравнивание температуры будет происходить очень быстро за времена порядка $\tau \approx R^2/a \approx 10^{-6}$ с, что позволяет решать задачу в квазистационарном приближении для средней температуры частицы, которую в дальнейшем будем обозначать за T .

Уравнение теплового состояния частицы в случае однородного нагрева без учета плавления и испарения запишем в форме

$$\frac{4}{3} \pi \rho_i C_i R^3 \frac{dT}{dt} = I(x, z) \pi R^2 k_p - E.\tag{3.34}$$

Оценим время нагрева $\Delta\tau$ частицы на величину ΔT (пренебрегая теплоотводом). Имеем

$$\Delta\tau \cong \frac{4\rho_i C_i R \Delta T}{3Ik_p}.\tag{3.35}$$

Это время должно быть меньше, чем время полета частицы к поверхности (из решения системы (3.32)), которое по порядку величины равно t_0 . Таким образом, для успешного нагрева частицы должно выполняться неравенство $\Delta\tau$, или

$$\frac{4\rho_i C_i R \Delta T V_0}{3Ik_p Z_0} \leq 1.\tag{3.36}$$

Теплоотвод и возможное оплавление частицы значительно осложняют процесс.

Для расчета теплоотвода примем в соответствие с приведенными выше оценками, что профиль температуры в воздухе вокруг частицы квазистационарный, т. е. является решением уравнения (3.37) с граничными условиями (3.38):

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial T}{\partial r} = 0,\tag{3.37}$$

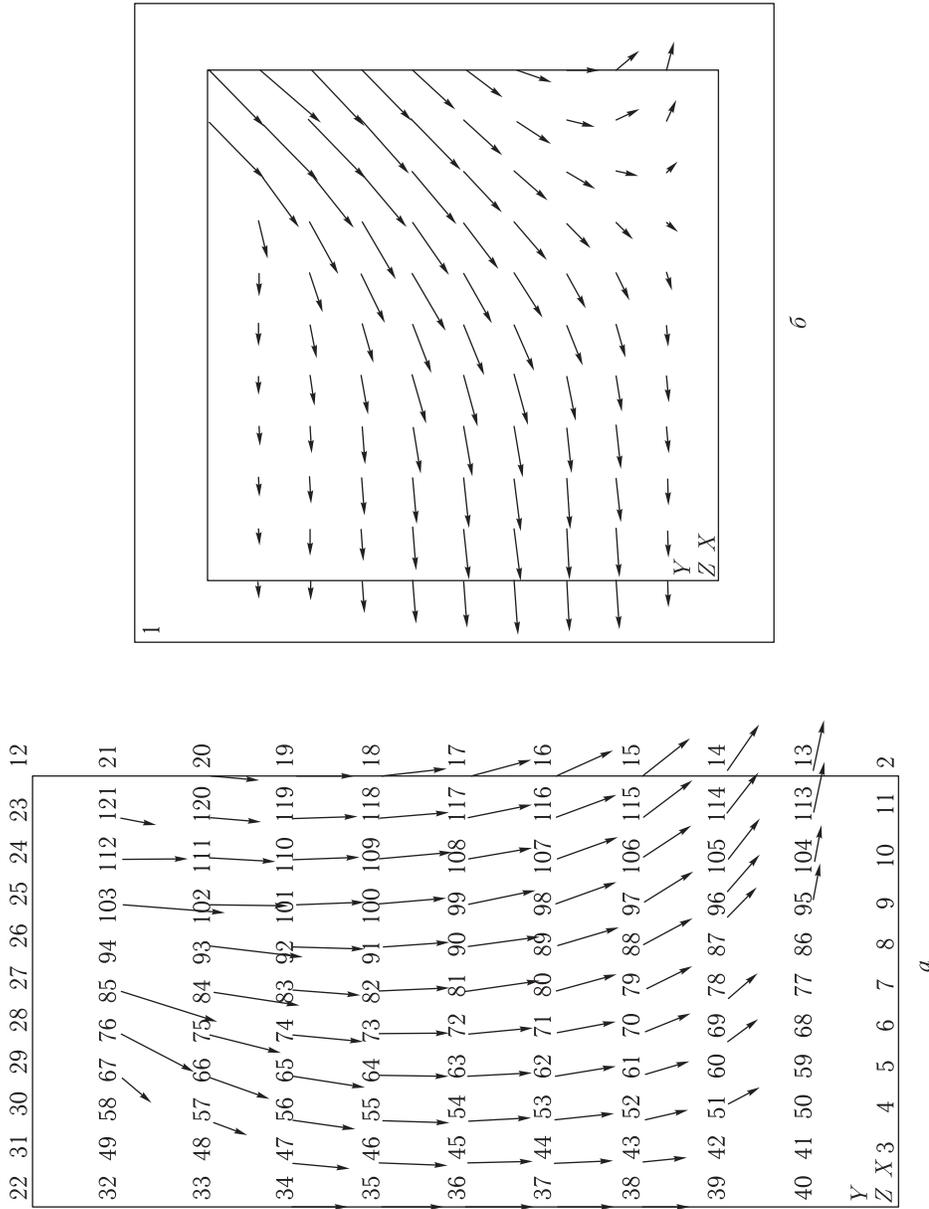


Рис. 3.19. Распределения по скоростям для случаев а и б на рис. 3.18

$$T(R) = T_i, \quad T(\infty) = T_0. \quad (3.38)$$

С учетом примерной зависимости λ_b от температуры (для воздуха $\omega = 0,75$)

$$\lambda(T) = \lambda_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^\omega, \quad (3.39)$$

решение (3.37), (3.38) имеет вид

$$Z^{\omega+1} = 1 + \frac{E(\omega+1)}{4\pi\lambda_0 T_0 r}, \quad (3.40)$$

где

$$Z = \frac{T}{T_0}, \quad Z_i = \frac{T_i}{T_0}. \quad (3.41)$$

Для величины теплоотода E имеем тогда выражение

$$E = 4\pi\lambda(R) R^2 \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} = \frac{4\pi R \lambda_0 T_0}{\omega+1} (Z_i^{\omega+1} - 1). \quad (3.42)$$

Уравнение (3.34) для температуры частицы в безразмерном виде запишется теперь в форме

$$\frac{dZ_i}{d\tau} = A_3 (I/I_0) - A_4 (Z_i^{\omega+1} - 1), \quad (3.43)$$

где

$$A_3 = \frac{3k_p I_0 t_0}{4R\rho_i C_i T_0}, \quad A_4 = \frac{3\lambda_{b0} t_0}{(\omega+1) R^2 \rho_i C_i}. \quad (3.44)$$

Уравнение (3.43) справедливо в условиях отсутствия плавления. В момент наступления плавления ($T = T_{пл}$) энергия излучения будет расходоваться на процесс плавления.

Уравнение теплового баланса при наличии плавления запишем в форме

$$4\pi R^2 \rho_i L_i \frac{dR_{пл}}{dt} = I(x, z) \pi R^2 k_p - E. \quad (3.45)$$

В безразмерном виде (3.45) запишется как:

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{A_5 (I/I_0) - A_6}{y^2}, \quad (3.46)$$

$$A_5 = \frac{k_p I_0 t_0}{4R\rho_i L_i}, \quad A_6 = \frac{\lambda_{b0} T_0 t_0 (Z_i^{\omega+1} - 1)}{(\omega+1) R^2 \rho_i L_i}. \quad (3.47)$$

После завершения расплава частицы ($y = 0$) процесс нагрева частицы продолжится согласно уравнению (3.43).

Оценим время остывания частицы после окончания действия излучения. Согласно (3.43) это время приближенно равно

$$\Delta t_{ост} \approx \frac{t_0}{A_4} = \frac{(\omega+1) R^2 \rho_i C_i}{3\lambda_0 T_0}. \quad (3.48)$$

Как показали расчеты, время нагрева и остывания частиц на несколько порядков меньше времени пролета частицы до подложки. В этих условиях температура частицы определяется только интенсивностью излучения. Для равновесной температуры частицы T из (3.46) найдем выражение

$$\frac{T}{T_0} = \left(1 + \frac{(\omega+1) I k_p R}{4\lambda_0 T_0} \right)^{\frac{1}{\omega+1}}. \quad (3.49)$$

Последнее выражение удобнее представить в виде зависимости необходимой интенсивности излучения для нагрева частицы до температуры T . Имеем

$$k_p I = \frac{4\lambda_0 T_0}{(\omega + 1)R} \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{\omega+1} - 1 \right). \quad (3.50)$$

Таким образом, вся модель включает в себя определение поля скоростей с помощью пакета ANSYS/FLOTTRAN и совместное решение уравнений движения (3.32) с уравнениями нагрева и расплавления частицы (3.43) и (3.46). Последние включаются попеременно. Сначала, до достижения температуры $T = T_{\text{пл}}$, работает уравнение (3.43), затем — уравнение (3.46) и после полного расплава — опять уравнение (3.46). Описанная процедура расчета была реализована в виде программы на MathCAD, при этом данные счета из ANSYS автоматически заводились в качестве исходных. В упрощенном варианте, с учетом сделанных оценок, вместо решения уравнений для нагрева и расплавления частицы достаточно вычислить интенсивность (3.50), необходимую для достижения расплавленного состояния.

На рис. 3.20, *a* представлены результаты расчета времени, в течение которого стальная частица размером 5 мкм (см. модель по рис. 2.11, *a*, 3.18а) достигнет

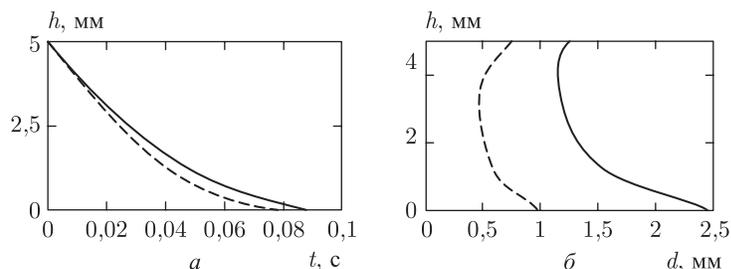


Рис. 3.20. Расстояние от стенки h в зависимости от времени t (*a*); траектории движения частиц $y(x)$, в мм от оси, для угла наклона сопла 15° (*б*); радиус частиц 5 мкм, высота от сопла до зоны обработки $h = 5$ мм (ось y)

подложки. При начальной скорости истечения $V_0 = 0,1$ м/с, размерах расчетной области $h \times d = 5 \times 5$ мм и угле разворота сопла от вертикальной оси в 15° это время составило 0,085 с. Траектории движения частиц, с учетом осевой симметрии рассчитанного распределения скоростей (рис. 3.18, *a*), показаны на рис. 3.20, *б*. Внутренний и внешний диаметры кольцевого сопла на выходе принимались равными 1,4 и 2,5 мм, соответственно. На рис. 3.20 и далее две кривые соответствуют частицам, стартующим из кольцевого сопла по двум его поверхностям (сплошная — внешнее, пунктирная — внутренняя). Видно, что линии тока распределены так, что в центр ЛВ мелкие частицы просто не попадают. Расстояние от оси при столкновении частички с подложкой составляет от 1 до 2,5 мм.

Изменение в два раза угла раскрытия сопла (30° рис. 3.21, *a*) или приближение сопла к краю подложки ($h = 2,5$ мм, рис. 3.21, *б*) практически не меняет ситуацию. С другой стороны, увеличение размеров частиц до 10 мкм сокращает время достижения подложки ($\sim 0,03$ с), однако частицы и этой фракции в центр пятна не попадают. Только если размеры частиц достаточно велики (более 20–30 мкм), осесимметричное сопло позволяет получить такое распределение (рис. 3.21, *в*), при котором массивные частицы окажутся в центре пятна ЛВ. Действительно, в процессе лазерной наплавки

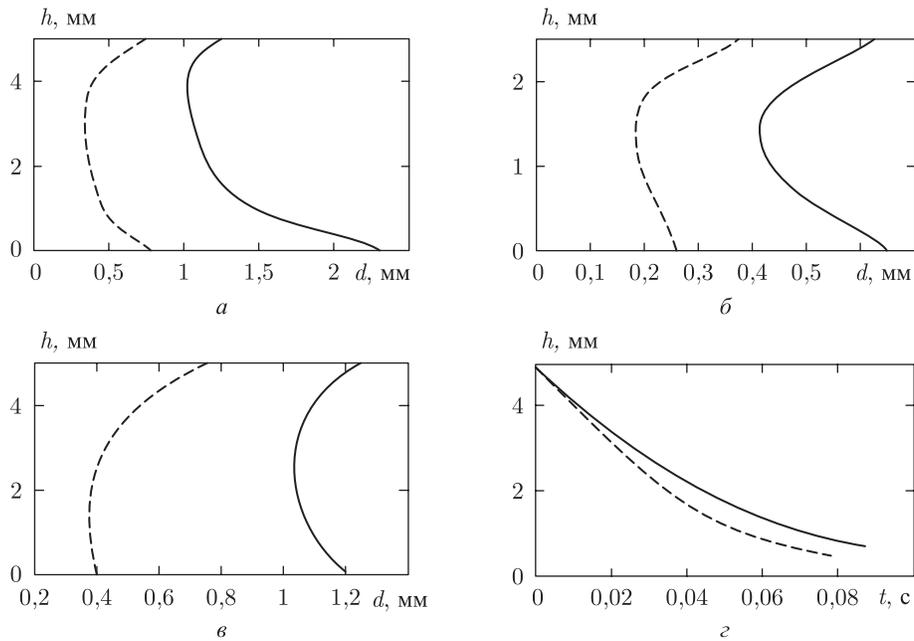


Рис. 3.21. Траектории движения частиц $y(x)$, в мм от оси, для угла наклона сопла 30° (а); то же, при угле наклона сопла 15° (б); радиус частиц 5 мкм, высота от сопла до зоны обработки $h = 2,5$ мм (ось y); траектории движения крупных частиц (30 мкм, угол 15° , $h \times d = 5 \times 5$ мм) (в); расстояние от стенки h в зависимости от времени t для мелких частиц (3 мкм, усл. см. рис. 3.20) (з)

традиционно используются порошки крупных фракций ($\sim 50\text{--}200$ мкм). Для частиц же очень мелких фракций (менее 3 мкм) можно показать, что газодинамический поток просто не в состоянии доставить их к поверхности (см. рис. 3.21, з — время доставки не определено) и они будут «парить» над ней, образуя аэросмесь.

Изменение во времени температуры отдельной частицы радиуса 5 мкм для вышеназванных условий эксперимента (см. рис. 3.20, а) представлено на рис. 3.22, а. Интенсивность поглощенного излучения равна 10^8 Вт/м². На рис. 3.22, б показана зависимость относительного радиуса частицы от времени для тех же условий. Из расчета видно, что за время $5 \cdot 10^{-4}$ с частица достигает расплавленного состояния, начиная с которого радиус частицы резко уменьшается. На временах ~ 1 мс такие мелкие частицы практически испаряются, что нежелательно для процесса лазерной наплавки. Интенсивность поглощенного излучения (3.50) для достижения расплавленного состояния (~ 1800 К) составляет $72,5$ МВт/м². Уточнение коэффициента поглощения k_p здесь может изменить эту оценку не более чем на порядок. При мощности излучения 10 Вт радиус пятна излучения составит 0,2 мм. При таких размерах зоны обработки, согласно рис. 3.20, б ультрамелких частиц в ней не будет. С другой стороны, чем меньше размер пятна, тем более прецизионную наплавку можно осуществлять. В рамках такой осесимметричной схемы подачи порошка это противоречие трудноразрешимо.

В связи с вышеизложенным было предложено оценить условия подачи мелких частиц при боковом вдуве. На рис. 3.23, а представлен характер изменения во времени

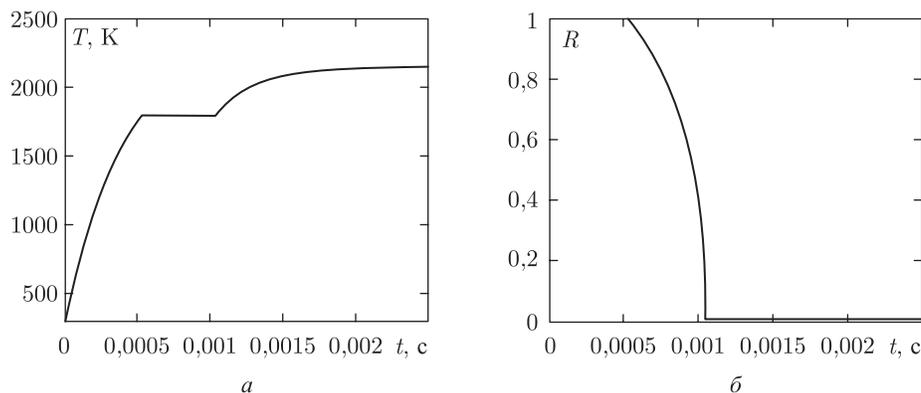


Рис. 3.22. Температура T частицы радиуса 5 мкм в зависимости от времени для угла подачи 15° , интенсивность поглощенного излучения 10^8 Вт/м² (а); зависимость относительного радиуса от времени для условий рис. 3.20 (б)

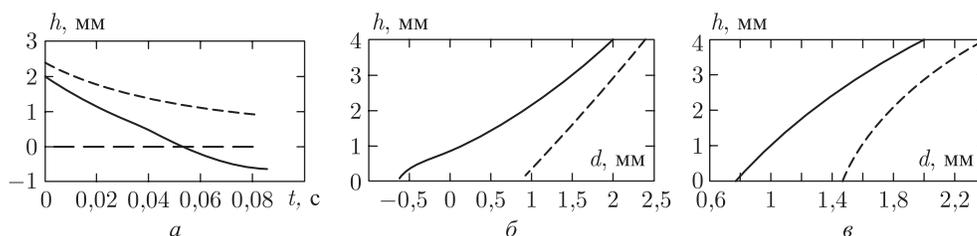


Рис. 3.23. Расстояние от стенки h в зависимости от времени t (а); траектории движения частиц $y(x)$, в мм от оси, для угла наклона сопла 30° (б); частицы 5 мкм; частицы 30 мкм (в)

расстояния от оси в этом случае, крупным пунктиром обозначено место подложки. Расчет проводился для схемы (рис. 2.11, б, 3.186) при распределении скоростей (рис. 3.19, б) в области $d \times h = 4 \times 4$ мм и с углом вдува 30° . Из рис. 3.23, б видно, что в центр фокусировки (0 мм по горизонтальной оси) заведомо попадают частицы даже мелкой фракции 5 мкм. Интересно отметить, что «массивные» частицы при таком способе доставки порошковой смеси не следуют линиям тока (рис. 3.19, б), а просыпаются под соплом (рис. 3.23, в). Увеличение угла подачи до 45° , в этих условиях изменяет время достижения частицами подложки с 0,08 с до 0,1 с. С другой стороны, траектории движения ультрадисперсных частиц таковы, что становится возможным организовать обработку порошка над подложкой.

Таким образом, в настоящем разделе изложена теоретическая модель, позволяющая рассчитать траектории и скорости движения ультрадисперсных частиц при совместном истечении газа с частицами в поле сил тяжести в зависимости от угла подачи, совместно с решением уравнений их нагрева и расплавления в поле ЛИ. Показано, что для организации процесса СЛН и доставки в зону обработки ультрамелких частиц оптимальным является боковой вдув. Интенсивность излучения, необходимая для расплавления таких частиц и прецизионной наплавки, должна иметь достаточно низкий уровень и быть остро сфокусирована до определенного предела (3.50), чтобы за время полета к подложке частицы успевали лишь расплавиться, но не испариться.

3.9. Объемная лазерная наплавка и легирование

3.9.1. Моделирование процесса 3-мерной лазерной наплавки на подложке.

В разд. 3.3 представлен краткий обзор работ по лазерному легированию и наплавке как технологической операции по упрочнению и/или восстановлению поверхностей деталей машин. Однако процесс трехмерной лазерной наплавки (3D-сварки) ставит перед собою несколько другие задачи, а именно, создание функциональных изделий (лопаток турбин, частей двигателя внутреннего сгорания, МЕМ-устройств и проч.). Машины и способы реализации этого технологического процесса описаны в разд. 1.4.7 и 2.6 соответственно. Моделирование доставки порошкового материала в зону наплавки (сварки) было осуществлено в разд. 3.8. Поэтому в настоящем разделе вслед за [413, 425–435] мы сформулируем базовые уравнения для описания самого процесса переплавления порошковой композиции на подложке-платформе.

Поскольку 3D-лазерная наплавка является термическим процессом, известное уравнение теплопроводности играет центральную роль в его физическом моделировании. Уравнение теплопроводности (3.51) описывает энергетический баланс в выбранном объеме: правая часть включает диффузионные и конвективные потоки тепла, в том числе и все возможные источники тепла Q ; а левая — изменение количества тепла в единицу времени в единице объема. Оно должно быть дополнено уравнениями сохранения импульса и непрерывности (3.52). В случае анализа термомеханических процессов (см. по схеме рис. 3.16, 3.17) (можно сравнить с разд. 3.7 и (3.27)) связанная система будет состоять из уравнения теплопроводности (3.51)–(3.54), плюс уравнение состояния (3.56) по типу (3.25), для напряжений и деформаций. Заметим, что здесь (3.56) становится значимым только с началом процесса кристаллизации расплава [183, 187, 193]. Скорость перемещения лазерного пучка по наплавляемой поверхности обозначим U . Будем считать, что поглощенная энергия ЛИ приводит к нагреву поверхности не более чем до температуры кипения $T_{исп}$ материала. Тогда тепловыми потерями за счет конвекции и тепловым излучением можно пренебречь в сравнении с поглощенной плотностью мощности Q :

$$\frac{\partial(\rho c T_L)}{\partial t} + \nabla(\rho c U T_L) = \nabla(\lambda \nabla T_L) + Q. \quad (3.51)$$

Уравнения сохранения:

$$\frac{\partial(\rho U)}{\partial t} + (\rho U \nabla) U = \rho g - \nabla p + \mu \nabla(\nabla U), \quad \nabla U = 0. \quad (3.52)$$

В уравнениях также есть μ — вязкость расплава, g — ускорение свободного падения, c , λ — теплофизические константы материала расплава. При наплавке реакционноспособных порошковых композиций явный вид Q включает еще тепло за счет экзотермической реакции горения (например, как в разд. 3.12). Если порошковая смесь является многокомпонентной, следует воспользоваться уравнениями типа (3.13), (3.14). На поверхности ванны расплава (3.53) действует сила Марангони [156, 436], обусловленная обратнопропорциональной зависимостью поверхностного натяжения расплава от температуры и приводящая к образованию вихревых потоков (перемешиванию) расплава от центра к краям ванны [419]:

$$\begin{aligned} \nabla p + \rho g z &= \left(2\mu \frac{\partial V}{\partial n} n \right) + \gamma R, \\ V n &= 0, \end{aligned} \quad (3.53)$$

где z — направлено в глубь ванны расплава, γ — поверхностное натяжение, R — кривизна поверхности расплава. На границе расплав — твердое тело также должно выполняться несколько условий:

$$\begin{aligned} -\lambda_S \frac{\partial T_S(z = s(t) - 0)}{\partial z} &= -\lambda_L \frac{\partial T_L(z = s(t) + 0)}{\partial z} \pm \rho L \frac{\partial s}{\partial t} \left(1 + \left(\frac{\partial s}{\partial t} \right)^2 \right)^{-1}, \\ T_S(t, z = s(t, r), r) &= T_L(t, z = s(t, r), r) = T_{пл}, \\ V_Z &= V_R = V_\varphi = 0. \end{aligned} \quad (3.54)$$

То есть, компоненты конвективных потоков на границе расплав — твердое тело (solid–liquid) стремятся к нулю (известное условие «прилипания»), температура границы равна температуре кристаллизации, а на перемещающемся по закону $s = s(t, r)$ фронте кристаллизации имеет место теплообмен и выделение скрытой теплоты фазового перехода. Уравнение теплопроводности для закристаллизовавшейся фазы, очевидно, должно также быть записано здесь для полноты системы. Однако мы не раз это уже делали (см., например, (3.27)) и поэтому сейчас лишь упомянем его.

При этом форма изотермы $T_{пл} - S(t, z, r)$ ванны расплава находится методом последовательных приближений из решения трансцендентного уравнения. Например, ее первое приближение на стадии нагрева (3.55) может быть представлено в виде [436–439]

$$s(\zeta, 0) = s(t, 0) \frac{\zeta - t_L}{t - t_L}, \quad t_{LD} \leq t, \quad (3.55)$$

где t_L , t_{LD} — время появления расплава и длительность ЛВ соответственно.

Вязкопластическое (реологическое) поведение после переплава порошка при затвердевании приобретает упруго-пластический характер. Поэтому в отличие от подхода разд. 3.7 достаточно записать упругую задачу в цилиндрической системе координат:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{rr}}{dr} + \frac{d\sigma_{rz}}{dz} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\varphi\varphi}}{r} &= 0, \\ \frac{d\sigma_{rz}}{dr} + \frac{d\sigma_{zz}}{dz} + \frac{\sigma_{rz}}{r} &= 0. \end{aligned} \quad (3.56)$$

Уравнения (3.56) дополняется системой уравнений Максвелла, связывающих напряжения, деформации и перемещения с учетом термоупругого вклада, т.е. на свободной границе (поверхность расплава) принято считать напряжения равными нулю, а решается такая система, например, методом термоупругих потенциалов (метод функций Гудьера) [183, 193]. В [183, 193] также описан подход по расчету пластических напряжений даже при достижении предела текучести материала.

Интенсивность лазерного источника в цилиндрической системе координат описывается уравнением (3.28), а граничные условия имеют вид типа (3.19). На остальных границах будем использовать условия равенства нулю температуры для полубесконечной тепловой задачи или, если речь идет о наплавке слоев конечной величины, считать, что на границах слоя имеет место теплообмен по закону Ньютона (граничные условия третьего рода).

Таким образом, для задач синтеза объемных изделий методом СЛН (аналог DMD, LENSTM, 3D Welding методик) в разд. разд. 3.8, 3.9, 3.9.1 была построена замкнутая теоретическая модель. Сформулированная выше термоупругая задача должна решаться численными методами. Например, в [426] это реализуется в пакете ANSYS, а в [419] используется программный продукт FemLAB (Comsol Ltd.) [474]. Однако

эти решения, в общем традиционные для эпохи моделирования поверхностной лазерной наплавки и легирования в 80-х годах прошлого столетия, но пользующиеся теперь современными программными средствами, не дают ответов на некоторые важные вопросы. Какова же будет структура материала после скоростной кристаллизации? Как будут распределены легирующие элементы? Какие фазы будут получены (металловедческие аспекты, рис. 4.24, 4.25), а в результате, о каких механических свойствах наплавленного слоя может идти речь? В настоящий момент эти вопросы решаются экспериментальными методами. Между тем, в следующем разделе будут изложены модельные подходы, позволяющие отвечать на такие вопросы практики.

3.9.2. Кинетические и диффузионные процессы скоростной кристаллизации при трехмерной лазерной наплавке и легировании. При лазерной наплавке легирующие элементы (ЛЭ) могут изначально присутствовать в твердой фазе поверхностного слоя подложки в связанном состоянии (например, в карбидах и т. д.), либо могут быть внесены потоком порошка (см., например, рис. 4.55, 4.56). В результате скоростного затвердевания удается получить широкий спектр неоднородных твердых растворов, часто не соответствующих равновесной фазовой диаграмме (РФД) для обрабатываемого материала. Именно возможность удержания в решетке твердого тела большого количества легированных примесей за счет высоких скоростей охлаждения является наиболее интересной особенностью лазерной наплавки разнородных материалов (синтез ФГ слоев и изделий, гл. 6). Толщина одного наплавленного слоя может изменяться от десятков мкм до 1 мм, в зависимости от обрабатываемого материала и параметров ЛВ (диаметра пятна ЛВ d_n , мощности P и скорости перемещения источника v в непрерывном случае, энергии E и времени воздействия τ в импульсном режиме, степени перекрытия зон ЛВ K). Структурное состояние фаз и их комбинация во многом будут определять последующие механические свойства наплавленных слоев. Эти свойства будут также зависеть от: диаграммы состояния соответствующего соединения (см. об этом также в разд. 4.6, рис. 4.24, 4.25); количества введенных ЛЭ; степени взаимной растворимости легирующего и легируемого элементов в твердой и жидких фазах; от диффузионной подвижности ЛЭ в этих фазах и на границе раздела фаз (расплава — твердое тело); способа «перехода» этой границы; скорости движения этой границы при остывании расплава (т. е. от скорости охлаждения обработанного материала); путях диффузии в твердой фазе и т. д.

Таким образом, теоретическая модель перераспределения ЛЭ при наплавке (см. по схеме рис. 3.16, 3.17) могла бы дать ответы на пути прохождения этих процессов и облегчить оптимизацию режимов 3D-лазерной наплавки (DMD). Очевидно, что поскольку наиболее принципиальным является конечное состояние материала после операции наплавки (это состояние и изучается в большинстве случаев экспериментально), то наибольший интерес представляет процесс именно скоростной кристаллизации легированного расплава. Предполагается, что в самом расплаве перераспределение ЛЭ уже произошло, а все не растворившиеся за время ЛВ фазы (крупные частицы легирующей фазы, фазы с высокими температурами плавления, крупные «кусочки» внесенных порошков и т. п.) инкорпорируются в твердую фазу непосредственно в том виде, как они существовали в расплаве. Действительно, уже первые исследования по 3D-лазерной наплавке показали [427, 428, 433, 524], что времени ЛВ $\sim 0,1-1$ мс достаточно для эффективного перемешивания ЛЭ в ванне расплава (рис. 4.56) за счет существующих там конвективных потоков, так как характерные

скорости конвекции составляют $\sim 1-10$ м/с. Динамика жидкости (расплава) и ЛЭ в нем достаточно подробно анализировались ранее в многочисленных исследованиях (см., например, [156, 271, 440, 441] и цитированную там литературу). Задача диффузионного перераспределения ЛЭ (углерода) в твердой фазе сталей при ЛВ без оплавления поверхности также была решена ранее (см., например, работы [229, 442, 443]). Там моделировалась в линейном приближении структура фаз стали (феррита, аустенита, карбида, перлита) в количестве, соответствующем ее РФД. Далее численно и/или аналитически исследовался процесс диффузии свободного и высвободившегося при нагреве из карбидов углерода между этими фазами, с учетом тепловой задачи для лазерного цикла нагрев–охлаждение, кинетики (α – γ) превращения и перехода (распада) фаз из одной в другую. Это позволило, в частности, уточнить понятие глубины лазерной закалки с точки зрения не только теплофизики распространения фронта аустенитизации (α – γ -превращение) в поверхностном слое стали, но и степени завершенности на этих глубинах кинетических и диффузионных процессов [228, 442]. Сопряжение тепловой и диффузионной задачи с уравнением механического равновесия [183, 193] обнаружило важную роль диффузии углерода в характере распределения напряжений (в том числе и остаточных) при ЛВ.

Исходя из вышеизложенного, задача конвективного перемешивания ЛЭ в расплаве не рассматривается в данном исследовании, а далее предполагается проанализировать теоретически и численно диффузионное и кинетическое перераспределение ЛЭ на заключительной стадии процесса ЛПЛ, т. е. при скоростном охлаждении ванны расплава, процессы на фронте кристаллизации и в остывающей твердой фазе.

Для определенности будем полагать состав порошка бинарным (система Fe–C), а ЛЭ — углеродом, так как легирование этим элементом является самым известным и достаточно экспериментально проанализированным случаем лазерного легирования и наплавки. Очевидно, что легирование каким-либо другим элементом может быть проанализировано в рамках этой задачи соответствующей заменой исходных данных, относящихся к углероду на другой ЛЭ. Разумно считать, что в исходных данных известны: температура по зоне лазерного легирования на момент окончания ЛВ — $T(x_i, t)$, где $i = 1, \dots, 3$, из решения системы типа (3.51)–(3.55); количество равномерно перемешанного по объему свободного углерода $C_L = C_0 + C_{ad} + C_k$ (в соответствии с РФД — C_0 плюс дополнительно привнесенного из легирующей обмазки C_{ad} , плюс из расплавившихся во время ЛВ карбидов C_k); количество нерастворившихся карбидов (если таковые существуют) и сама РФД.

Процесс скоростной кристаллизации расплава и кинетика движения фронта фазового превращения также довольно подробно анализировалась в литературе (см. монографии [445, 446]). Если трактовать процесс фазового превращения I рода классически, т. е. как осуществляемый путем термофлуктуационного поатомного перехода границы раздела фаз, то скорость роста новой фазы (закристаллизованного расплава) описывается как

$$\frac{\partial r}{\partial t} = a\nu \exp\left(-\frac{U}{kT(t)}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT(t)}\right)\right], \quad (3.57)$$

где ν — характеристическая частота Дебая, U — энергия активации перехода атомов через границу раздела фаз, ΔF — изменение удельной свободной энергии при появлении зародыша новой фазы (обычно ограничивается учетом объемного $\Delta F_v = \Delta h[T_{пл} - T(t)]/T(t)$ и поверхностного $\Delta F_s = \phi\sigma n^{2/3}$ членов [333]), a — параметр решетки. Однако, если скорость охлаждения велика, то фазовую границу

атомы начинают преодолевать кооперативно [447] и флуктуационно-диффузионный характер перехода теряет смысл. В работе [333] из аналитического решения для функции распределения числа частиц новой фазы $Z(n, t)$ было тоже показано, что при большой скорости охлаждения расплав кристаллизуется кластерами с числом частиц от нескольких десятков до нескольких сотен, в зависимости от скорости охлаждения $V_{\text{охл}}$ и термодинамических свойств материала, а при $V_{\text{охл}} > V_{\text{кр}}$ вообще начинает аморфизоваться.

Далее мы будем использовать выводы [333], в частности найденный там явно для зародышей пластинчатой формы вид функции распределения:

$$Z(\alpha, \beta, n) = \sqrt{\frac{n}{\alpha}} \int_0^{\infty} d\xi Z_{\text{in}} \left(\frac{\xi^2 e^{\beta}}{4} \right) \exp \left(-\frac{4n + \xi^2}{4\alpha} \right) I_1 \left(\xi \frac{\sqrt{n}}{\alpha} \right), \quad (3.58)$$

где Z_{in} — начальная функция распределения, I_1 — модифицированная функция Бесселя I рода, T_0 — температура фазового перехода, α и β — параметры задачи, зависящие от темпа изменения температуры $T(\tau)$:

$$\alpha(t) = \nu \exp(-\beta(t)) \int_0^t \exp \left(\beta(\tau) - \frac{U}{kT(\tau)} \right) d\tau, \quad (3.59)$$

$$\beta(t) = -\frac{\Delta h\nu}{kT_0} \int_0^t \frac{T_0 - T(\tau)}{T(\tau)} \exp \left(-\frac{U}{kT(\tau)} \right) d\tau.$$

Тогда относительный объем новой закристаллизованной фазы можно определить как

$$\frac{\Delta V}{V} = 1 - \exp(\beta(t)), \quad (3.60)$$

а число частиц в кристаллите

$$\langle n \rangle = \frac{3\alpha(t)}{2} \left[\alpha(t) - 1 - \frac{1}{\alpha(t)} \ln \left(1 - \frac{\alpha(t)}{3} \right) \right]. \quad (3.61)$$

В [333] был исследован лишь асимптотический характер α и β при $t \rightarrow \infty$ для простейших законов охлаждения (линейного, степенного и экспоненциального). Здесь же, будем считать, что из решения температурной задачи (3.51)–(3.55), относительный объем новой фазы и размер кристаллита мы можем оценить через эти параметры точно.

Знание температурных полей $T(t, z, r)$ в жидкой и твердой фазах, формы и скорости перемещения фронта фазового перехода (L \rightarrow S) $S(t, z, r)$ — уравнение (3.55), объема и размера кристаллизующейся фазы (3.60)–(3.61) — позволяет математически адекватно описать процесс диффузионного перераспределения углерода при скоростном охлаждении из ванны расплава в процессе наплавки и легирования. Полученное уравнение (3.60) по физическому смыслу соответствует известному в теории фазовых переходов первого рода уравнению Колмогорова–Авраами [445, 446]. Следует учитывать, что на движущей границе раздела фаз происходит скачкообразное изменение концентрации ЛЭ: $k_e = C_S/C_L$, где k_e — кинетический коэффициент эвтектики (см. рис. 4.24, а), C_S — концентрация ЛЭ, определяемая по РФД линией солидуса, а C_L — линией ликвидуса [448, 449]. В условиях, близких к равновесным, концентрация растворенных в твердом теле атомов не может превысить максимальную рас-

творимость в твердой фазе, поэтому концентрация примесей более равновесной после ЛВ в зоне обработки свидетельствует о преобладающей роли кинетических эффектов на межфазной границе (3.60)–(3.61). Фазовая перестройка сопровождается не только уменьшением удельной свободной энергии системы $\Delta F_{(L \rightarrow S)}$, выделением скрытой теплоты, но и уменьшением объема атомов в концентрационном пространстве [450]. Этот процесс отличается от обычной диффузии и описывается специфическим набором уравнений [448–450]. Например, модели Джиндалса и Тиллера работают для очень высоких скоростей движения фронта фазового перехода, но не работают для низких скоростей, в то время как у Бейкера и Канны используется термодинамический подход, модель Вуда базируется на кинетических уравнениях в предположении очень «толстой» граничной зоны, а модель Джексона–Азиза — на кинетических закономерностях. Не вдаваясь в суть этих моделей, укажем их основные выводы. Так для пошагового продвижения фронта фазового перехода зависимость кинетического коэффициента от скорости движения фронта ($L \rightarrow S$) представима как

$$k(v) = k_e + (1 - k_e) \exp\left(-\frac{v_D}{v}\right), \quad (3.62)$$

где $v_D = D_L/a$, D_L — коэффициент диффузии ЛЭ в жидкой фазе, a — размер зоны перестройки (\sim параметра решетки). В модели непрерывного продвижения фронта ($L \rightarrow S$):

$$k(v) = \frac{v/v_D + k_e}{v/v_D + 1}. \quad (3.63)$$

В модели Бейкера–Кана

$$k(v) = \frac{v/v_D + \ln(k_e)}{v/v_D + 1/k_e \ln(k_e) \exp(-v/v_D)}. \quad (3.64)$$

Рассмотрим полубесконечную среду, где координатные оси соответствуют поставленной ранее в разд. 3.9.1 тепловой задаче. Обозначим концентрацию углерода в жидкой фазе $C_L(t, z, r)$ и в твердой $C_S(t, z, r)$. Предположим, что конвекция в жидкой фазе заканчивается на расстоянии l от межфазной границы $S(t, z, r)$, т. е. l — толщина пограничного слоя. Тогда при скорости движения границы $u = dS/dt$ диффузионная задача может быть поставлена так:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{S,L}}{\partial t} &= D_{S,L}(T_{S,L}) \left(\frac{\partial^2 C_{S,L}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{S,L}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{S,L}}{\partial z^2} \right) + u \nabla C_{S,L}; \\ 0 \leq r \rightarrow \infty, \quad 0 \leq z \rightarrow \infty; \quad C_L(t=0, r, z) &= C_L(t, z, r \in L) = C_L, \end{aligned} \quad (3.65)$$

$$C_S(t, r, z \rightarrow \infty) = C_S.$$

$$-D_L(T_L) \frac{\partial C_L(z=s(t)-0)}{\partial z} = -D_S(T_S) \frac{\partial C_S(z=s(t)+0)}{\partial z} + \frac{\Delta V_{(L \rightarrow S)}}{V} (C_S(t) - C_L(t)) \frac{\partial s}{\partial t}. \quad (3.66)$$

Уравнения (3.65) описывают перераспределение углерода в приграничной области жидкой и твердой фаз (L, S) и на границе раздела (3.66). Причем в (3.66) разность $(C_S - C_L)$ на фронте фазового перехода может быть представлена как $C_L[k(v) - 1]$, где $k(v)$ определены в (3.62)–(3.64). Выбор конкретного вида $k(v)$ позволяет реализовать различные ситуации на фронте ($L \rightarrow S$), когда граница раздела: 1) удерживает ЛЭ в расплаве и приводит к избыточному его содержанию у поверхности, 2) формирует равновесное перераспределение, 3) приводит к выделению ЛЭ во вторую фазу.

Температурная зависимость коэффициента диффузии в соответствующей фазе может быть представлена как

$$D_{S,L} = D_{S,L0} \exp(-(E/k)T_{S,L}(t, z, r)).$$

Получить решение этой системы возможно численными методами. Поскольку скорость движения фронта будет известна из решения тепловой задачи (3.51)–(3.55), то это облегчает поиск решения системы (3.62)–(3.66). Следует учесть, что в данной постановке удастся рассчитать среднюю концентрацию ЛЭ в твердой фазе. Распределение углерода по структурным составляющим (аустенит, карбид и т. д.) требует усложнения постановки (3.62)–(3.66). Как отмечалось ранее, часть карбидов может не раствориться полностью в расплаве за время ЛВ, однако при этом уменьшится в размерах и выделит в расплав часть содержавшегося в них углерода. Далее, при прохождении границы раздела фаз нерастворившиеся карбиды будут «продавливаться» в твердую фазу, изменяя при этом форму поверхности $S(t, z, r)$ и создавая дополнительные каналы для проникновения диффундирующего углерода из жидкой в твердую фазу. В работе [451] рассмотрена подобная задача. Наконец, если в результате скоростного охлаждения в соответствии с РФД должно наблюдаться выделение нескольких фаз (аустенит–карбид, аустенит– δ -фаза и т. п.) то очевидно, что постановка (3.62)–(3.66) должна быть скорректирована.

Таким образом, развитые выше модельные подходы по описанию кинетических и диффузионных закономерностей скоростной кристаллизации из расплава при лазерной наплавке полностью замыкают описанную выше модельную схему рис. 3.17. Действительно, сформулированная в разд. 3.9 континуальная термоупруго-пластическая задача о перераспределении ЛЭ при наплавке (см. по схеме рис. 3.16, 3.17) может быть решена численными методами (программные пакеты ANSYS, FemLAB–Comsol Ltd.) и позволяет дать ответы на пути прохождения термомеханических процессов, а также облегчить оптимизацию режимов 3D-лазерной наплавки (метод DMD, разд. 1.4.7). Дополнение этой модели подходами по описанию кинетических и диффузионных закономерностей скоростной кристаллизации из расплава при лазерной наплавке полностью замыкают описанную выше модельную схему рис. 3.17. Это позволяет выйти на структурно чувствительные параметры технологического процесса 3D-лазерной наплавки, т. е. предсказывать до опыта: структуру и фазовый состав материала после скоростной кристаллизации; распределение легирующих элементов в случае использования многокомпонентных порошковых композиций и создания ФГ-слоев и/или изделий; механические характеристики наплавленного слоя. В настоящий же момент эти вопросы решаются только экспериментальными методами.

3.10. Температурное исследование условий экзотермической реакции горения порошковых композиций, контролируемой в пятне ЛИ

Очевидно, что определение оптимальных режимов ЛВ (мощность, скорость сканирования, диаметр пятна ЛИ и т. д.), позволяющих реализовать реакцию горения (синтеза соответствующих соединений) диффузионного типа (т. е. контролируемым образом точно в пятне лазерного источника) является актуальной задачей СЛС реакционноспособных порошковых композиций.

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 [421–423]. 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 [214, 406, 424].

Ранее была разработана и апробирована схема для исследования электротермических явлений, возникающих на фронте волны горения, с обработкой пространственно-временных данных через АЦП на компьютере [393]. В настоящем разделе содержатся данные по измерениям температур, возникающих при СЛС как инертных, так и реакционноспособных порошковых композиций.

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 реакционноспособных порошковых композиций (системы типа Ni–Ti, Ni–Al, Ti–Al, горение титана на воздухе), так и для инертных (порошок железа ПЖ РНЛ-А, металлополимерная порошковая композиция типа никелевый порошок (марка ПГСР4) + полиамид (марка П12) в пропорции 4 : 1). Дисперсность всех порошков была < 63 мкм, кроме порошка железа ~ 100 – 200 мкм. Порошки предварительно просушивались. Спекание интерметаллидных систем и порошка железа осуществляли в аргоне.

На рис. 3.24, 3.25 показано, как размещались термопары перед ЛО в кювете-платформе с порошком (рис. 2.7) и как фиксировалось их место положение. Данные по геометрическому месту расположения термопар относительно спекаемого монослоя (a_i , b_i), варьируемые условия ЛВ и наименования порошковых композициях занесены в табл. 3.8. В последних трех графах таблицы представлены размеры зоны спекания и ее толщина для тех режимов, когда спекание было успешным.

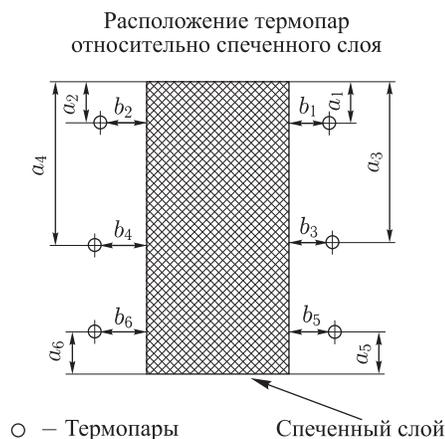


Рис. 3.24. Схема расположения шести термопар ($i = 1, \dots, 6$, a_i , b_i — расстояния), относительно зоны спекания (обозначена штриховкой)

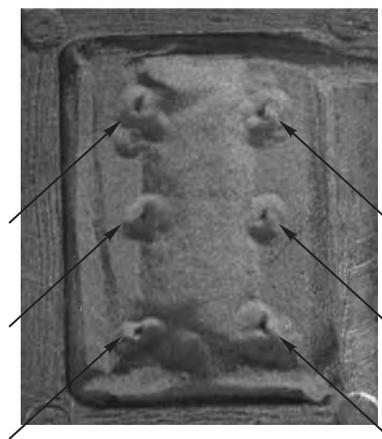


Рис. 3.25. Внешний вид (сверху) кюветы для спекания с порошковой композицией, стрелками обозначены места расположения термопар

Таблица 3.8
Условия и геометрические характеристики зоны ЛВ при термомпарных измерениях

Наименование	Время спекания слоя (sinter), с	Скорость v , см/с	P , Вт	№ образца/конец обработки (LCard), с	№ 1		№ 2		№ 3		№ 4		№ 5		№ 6		Длина, мм	Ширина, мм	Толщина, мм
					a1	b1	a2	b2	a3	b3	a4	b4	a5	b5	a5	b6			
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
				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	8,8	1,4	
Fe (336)	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
				2, 3/45, 44,5	2	1,1	3,6	13,2	1	13,1	3,6	5,3	0,9	4,5	4,3				
NiTi (336)	29,95	11,4	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
				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	8,8	1,6	
ПН + ПА (149 + 20 мм)	34,24	15,6	6,6	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
				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
				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			
Ni3Al (336)	29,95	11,4	30,3	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	30,3	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
				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	—

Примечание. В графе 1 в скобках указано фокусное расстояние. Для ПН + ПА имело место смещение из фокуса на 20 мм.

Также в табл. 3.8 представлены соответствующие режимы ЛВ, при которых осуществлялось спекание, и время, затраченное на этот процесс, измеренное программой управления движением лазерного луча (программа «SINTER», разд. 2.3). В реальности процесс оцифровки проходил гораздо дольше (см. графу 5 табл. 3.8) времени самого спекания, для того чтобы изучить характер остывания порошковой среды. Однако, при сопоставлении показаний по программе управления лазерным лучом SINTER (графа 2) и по программе оцифровки L-Card (графа 5) видно, что 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, согласующий эти показатели (в нашем случае он был $\sim 1,14$). Вид сверху после ЛО представлен на рис. 3.40–3.42.

На рис. 3.26–3.36 представлены результаты измерений и оцифровки распределения температур по термопарам в процессе ЛО для различных порошковых композиций.

На рис. 3.26, 3.27 показано лазерное спекание монослоя металлополимерной композиции ПГСР4+полиамид в пропорции 4 : 1. Скорость сканирования ЛИ $V = 15,6$ см/с, диаметр пятна $d > 50$ мкм. Цифрами указаны номера термопар (см. рис. 2.7 и 3.24).

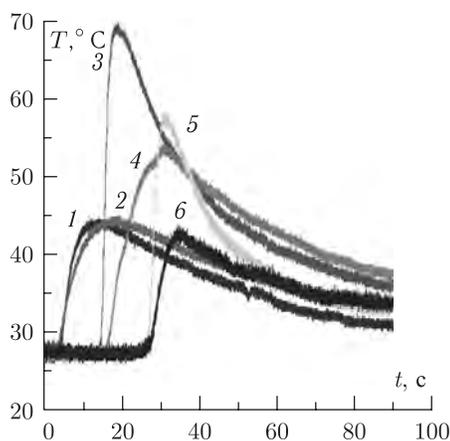


Рис. 3.26. Изменение температуры на термопаре во время лазерного спекания: мощность ЛИ $P = 6,6$ Вт

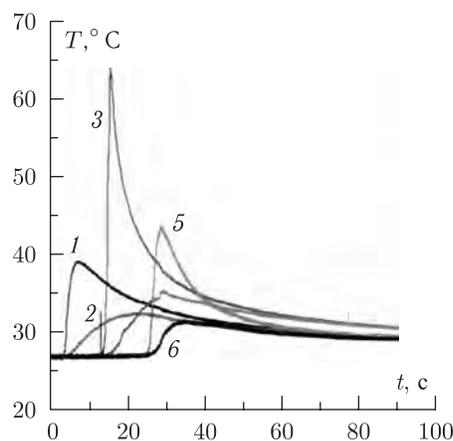


Рис. 3.27. Изменение температуры на термопаре во время лазерного спекания: мощность ЛИ $P = 10,7$ Вт

В действительности диаметр пятна ЛИ при СЛС металлополимерной 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 он был определен ранее в [5].

На рис. 3.28, 3.29 показано лазерное спекание порошка железа марки ПЖ РНЛ-А. Скорость сканирования ЛИ $V = 5,7$ см/с, диаметр пятна $d = 50$ мкм.

Рис. 3.26–3.31 описывают пространственно-временное распределение температур в инертных порошковых композициях. Рис. 3.32–3.39 описывают характер распределения температур в реакционноспособных порошковых композициях.

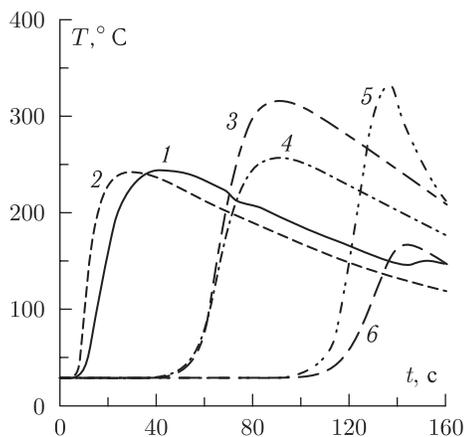


Рис. 3.28. Изменение температуры на термопаре во время лазерного спекания: мощность ЛИ $P = 23,5$ Вт

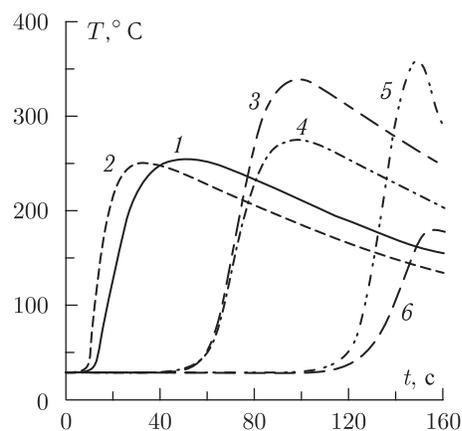


Рис. 3.29. Изменение температуры на термопаре во время лазерного спекания: мощность ЛИ $P = 29,5$ Вт

На рис. 3.30, 3.31 показано лазерное спекание порошка железа марки ПЖ РНЛ-А. Скорость сканирования ЛИ $V = 5,7$ см/с, диаметр пятна $d = 100$ мкм.

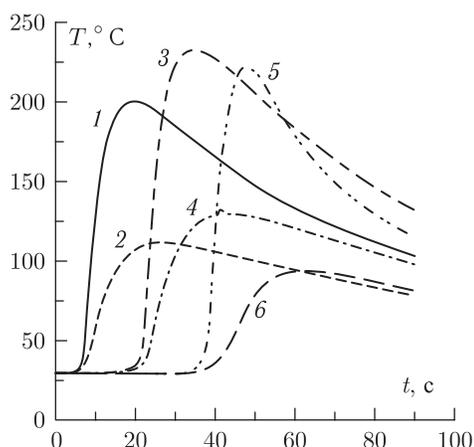


Рис. 3.30. Изменение температуры на термопаре во время лазерного спекания: мощность ЛИ $P = 23,9$ Вт

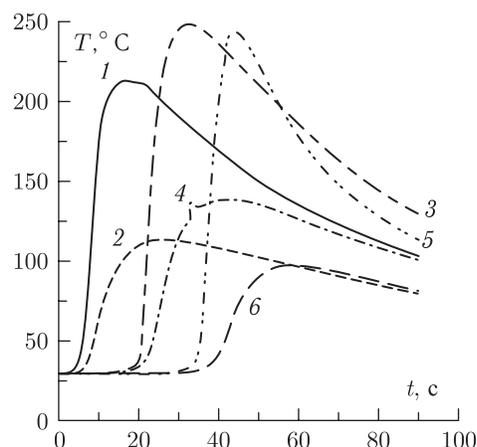


Рис. 3.31. Изменение температуры на термопаре во время лазерного спекания: мощность ЛИ $P = 30,3$ Вт

При этом режимы ЛО на рисунках 3.32–3.35, 3.37 соответствуют экспериментально определенным условиям контролируемого совмещения процессов СЛС и СВС, а на рис. 3.36, 3.38, 3.39 — развитию СВС взрывного типа.

На рис. 3.32, 3.33 показано лазерное спекание порошковой композиции Ni (ПГСР4) + Al (АСД4) = 3 : 1. Скорость сканирования ЛИ $V = 11,4$ см/с, диаметр пятна $d = 100$ мкм.

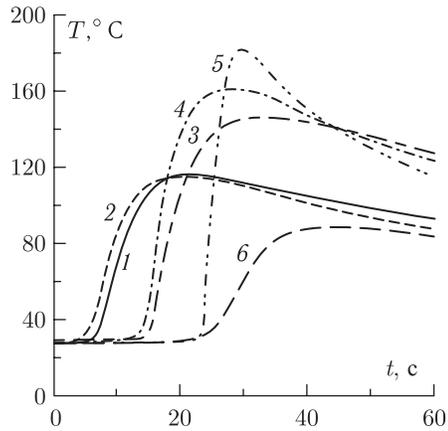


Рис. 3.32. Изменение температуры на термопаре во время лазерного спекания: мощность ЛИ $P = 23,9$ Вт

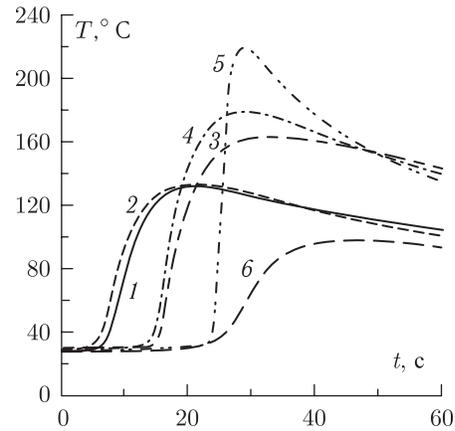


Рис. 3.33. Изменение температуры на термопаре во время лазерного спекания: мощность ЛИ $P = 30,3$ Вт

В тех случаях, когда спекание было успешным (режимы на рис. 3.26–3.35, 3.37) в табл. 3.8 (последняя графа) приведены значения соответствующих толщин спеченных слоев.

На рис. 3.34, 3.35 показано лазерное спекание порошковой композиции Ni (ПГСР4) + Ti (ПТОМ) = 1 : 1. Скорость сканирования ЛИ $V = 11,4$ см/с, диаметр пятна $d = 100$ мкм.

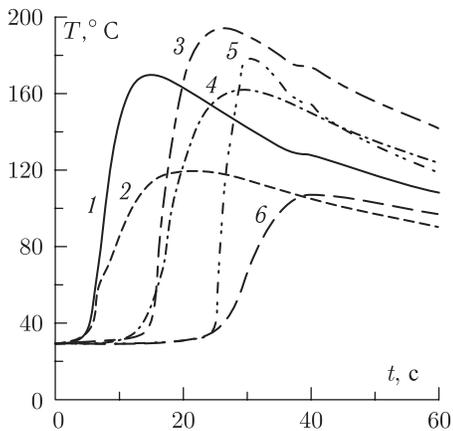


Рис. 3.34. Изменение температуры на термопаре во время лазерного спекания: мощность ЛИ $P = 23,9$ Вт

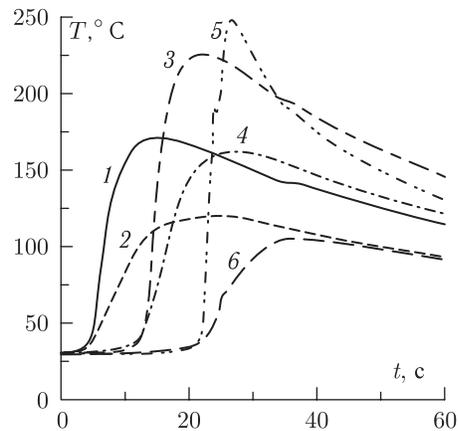


Рис. 3.35. Изменение температуры на термопаре во время лазерного спекания: мощность ЛИ $P = 30,3$ Вт

В случае синтеза в режиме теплового взрыва весь порошковый объем (~ 12 см³) прогорал полностью, однако контакты в точке спая термопар ни в одном из экспериментов не нарушались, по-видимому за счет скоростного компактирования порошковой смеси при тепловом взрыве. Это позволило прописать временную зависимость температур полностью.

На рис. 3.36, 3.37 показано лазерное спекание порошковой композиции Ni + Al (АСД4) = 1 : 1, диаметр пятна $d = 100$ мкм.

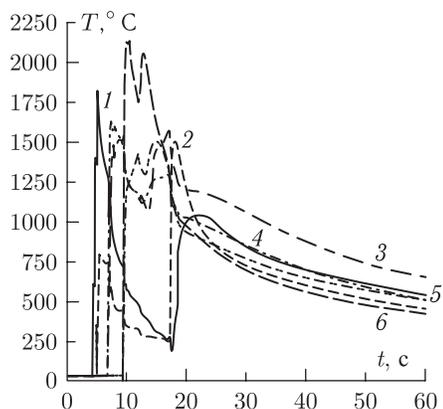


Рис. 3.36. Изменение температуры на термопаре во время лазерного спекания: мощность ЛИ $P = 8$ Вт, $V_{\text{л}} = 11,4$ см/с, чистый никель (ПНК)

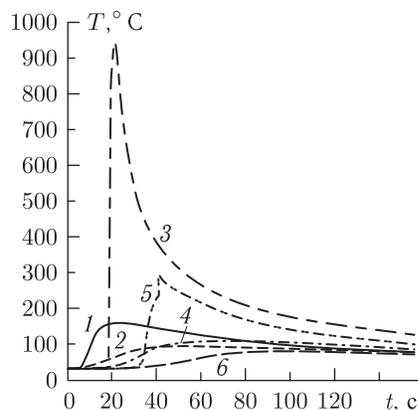


Рис. 3.37. Изменение температуры на термопаре во время лазерного спекания: мощность ЛИ $P = 30,2$ Вт, $V_{\text{л}} = 2,9$ см/с, никелевый порошок ПГСР4

Характер поведения температурных профилей при всех режимах измерений (рис. 3.26–3.39) в целом имел понятную последовательность. Сначала отклик дает

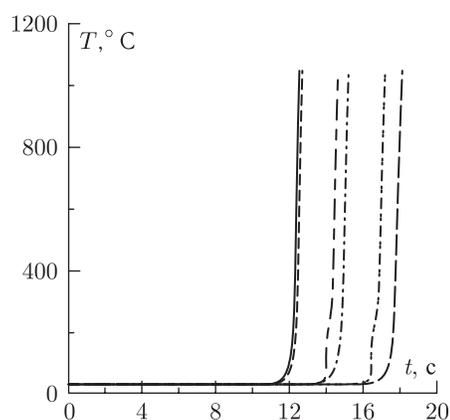


Рис. 3.38. Мощность ЛИ $P = 30,3$ Вт. Хромель-копелевые термопары. Лазерное спекание порошка титана на воздухе. Скорость сканирования ЛИ $V = 5,7$ см/с, диаметр пятна $d = 100$ мкм

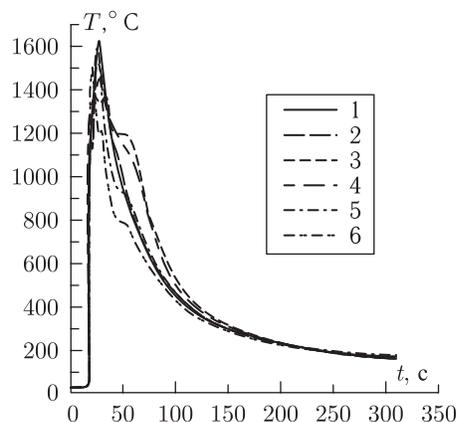


Рис. 3.39. Спекание титана на воздухе. Лазерный луч расфокусирован ($d_{\text{л}} \sim 5$ мм) неподвижен, расположен в центре. Мощность ЛИ $P = 5,8$ Вт

первая термопара, которая находится в начальной точке спекаемого монослоя. Вторая (противоположная) термопара обычно за фронтом реакции (сканирующим ЛИ) не успевает отреагировать. Зато показания на 3-й и 4-й термопарах сопоставимы с пер-

вой и даже их превышают. Это связано с тем, что когда фронт реакции достигает середины спеченного монослоя (см. рис. 3.25), порошковый объем уже достаточно прогрет. Если к тому же контроль над реакцией синтеза потерян, температурный всплеск на 3-й и 4-й термопарах 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 и четных.

На рис. 3.40–3.42 приведены результаты спекания монослоев, когда и были измерены температурные поля. Рис. 3.40 соответствует спеканию полностью инерт-

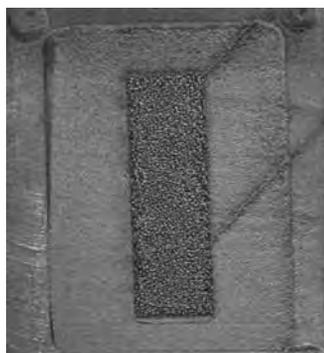


Рис. 3.40. Результат лазерного спекания МПК (монослой в объеме порошковой композиции). Вид сверху, ЛИ просканирован по меандру параллелепипед, видны места входа и выхода ЛИ. Условия ЛО см. рис. 3.27



Рис. 3.41. Внешний вид спеченного монослоя порошковой композиции Ni-Ti = 1 : 1. Условия обработки соответствуют рис. 3.35



Рис. 3.42. Внешний вид СЛС при отсутствии контроля. В центре отчетливо виден квадрат, который предназначался к обработке. Условия ЛО см. рис. 3.38

ной МПК. Из рис. 3.41 видно, что область сканирования, подвергнутая ЛВ, вначале (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 и СВС было достигнуто. Наконец,

рис. 3.42 представляет фото спека, полученного в реакции синтеза не контролируемого, взрывного типа.

В работах [214, 406, 424] (см. ниже разд. 3.12) была разработана и численно реализована двумерная нестационарная теоретическая модель лазерного спекания реакционноспособных порошковых композиций с учетом кинетики химической реакции. Полученные выше экспериментальные данные являются хорошей основой для сопоставления теории и эксперимента.

На основании проведенных измерений, можно сделать выводы о характере и механизмах протекания процесса синтеза с целью использования данных закономерностей для послойного создания ФГ материалов (объемных изделий) методом СЛС. Теоретическое обобщение полученных 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.

3.11. Измерения ЭДС, возникающих на фронте волны горения при совмещении процессов СЛС и СВС

Измерения ЭДС в зоны лазерного синтеза (один монослой в объеме порошковой смеси) в зависимости от режимов ЛВ (мощность, скорость сканирования, диаметр пятна) проводились для реакционноспособных систем (типа Ni-Ti, Ni-Al, Ti-Al). Интерметаллидные системы обрабатывались в защитной среде аргона. Режимы обработки в точности соответствовали оптимизированным ранее параметрам синтеза интерметаллидов при совмещении процессов СЛС и СВС (см. разд. 5.2–5.4), а также тем условиям, при которых были промерены температуры в зоне лазерного спекания (разд. 3.10 или [421–423]).

В гл. 5 обсуждается вопрос о том, что внешнее электромагнитное поле ЛИ не только является дополнительным источником нагрева (джоулева тепла) при СВС, но также влияет на механизмы взаимодействия, структуру и химическую композицию конечного продукта [215, 320]. Атермический эффект от внешнего электромагнитного поля при СВС обуславливает специфические условия для перемещения дефектов и «плазмподобных» ионов в расплаве на фронте горения.

Различные экспериментальные исследования обнаружили, что высокая температура на фронте горения в процессе синтеза материалов генерирует электрическое напряжение и остаточную намагниченность вплоть до 1,5 В и 10 мТ соответственно [451–461]. До настоящего времени механизм этих явлений не установлен; предполагается, что имеет место генерация переменных электрических полей и спонтанного намагничивания в процессе горения как ферромагнитных, так и неферромагнитных материалов. Чтобы расширить понимание этих явлений, мы поставили задачу изучить возникновение и изменение во времени электродвижущей силы (ЭДС) горения. В разд. 2.5 описана схема для измерения электротермических явлений непосредственно в волне горения СВС на переднем фронте ее распространения. Обработка экспериментальных данных была реализована посредством аналого-цифрового преобразователя [5, 393]. Цель этого исследования состояла в том, чтобы определить наличие электрических полей в твердофазной или ЖФ реакции синтеза

интерметаллидов, а также основные характеристики, как например, их величина и длительность [400, 462]. Сравнительные результаты структурно-фазовых преобразований, сопутствующие этим измерениям, при контролируемой ЛИ СВС будут представлены ниже в гл. 5.

На рис. 3.43 показано, как размещались электрические зонды перед ЛО в кювете-платформе с порошком и как фиксировалось их местоположение. Темная рамка соответствует краям зоны лазерного спекания.

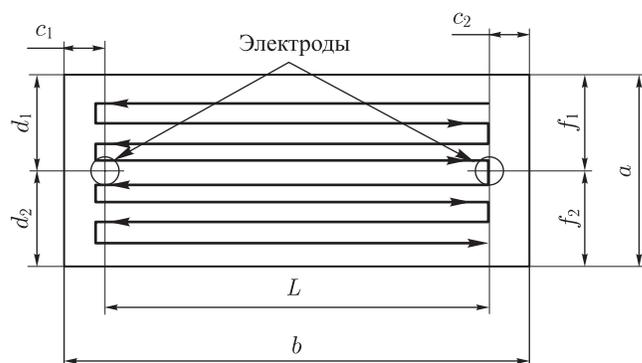


Рис. 3.43. Схема расположения пары электрических зондов (a_i , b_i , c_i , d_i , f_i — расстояния, $i = 1, 2$), относительно зоны спекания (обозначена штриховкой), $L = 12$ мм

Данные по геометрическому месту расположения термопар относительно спекаемого монослоя (a_i , b_i , c_i , d_i , f_i), варьируемые в условиях ЛВ, и наименования порошковых композиций занесены в табл. 3.9, где также представлены измеренные размеры зоны спекания.

Таблица 3.9

Условия и геометрические характеристики зоны ЛВ при измерениях ЭДС

	P , Вт	Скорость v , см/с	Время спекания слоя (SINTER), с	a , мм	b , мм	s , мм	L , мм	c_1 , мм	c_2 , мм	d_1 , мм	d_2 , мм	f_1 , мм	f_2 , мм
NiTi	14,7	3	47,7	7	17,5	2,2	12	1,2	4,3	4	3	4	3
	11,7			6,9	17,3	1,8		1,1	4,2	4	2,9	4	2,9
Ni ₃ Al	14,7	3	47,7	7	17,4	1,2		1,2	4,2	4	3	4	3
	11,7			6,9	17,3	1,1		1,2	4,1	4	2,9	4	2,9
NiAl	14,7	3											
	11,7												

На рис. 3.44 показаны результаты ранее проведенных измерений (разд. 3.10, [421–423]) температурного распределения по схеме (рис. 2.7–2.9) для лазерного спекания порошковой композиции Ni + Al (АСД4) = 1 : 1 при следующих параметрах

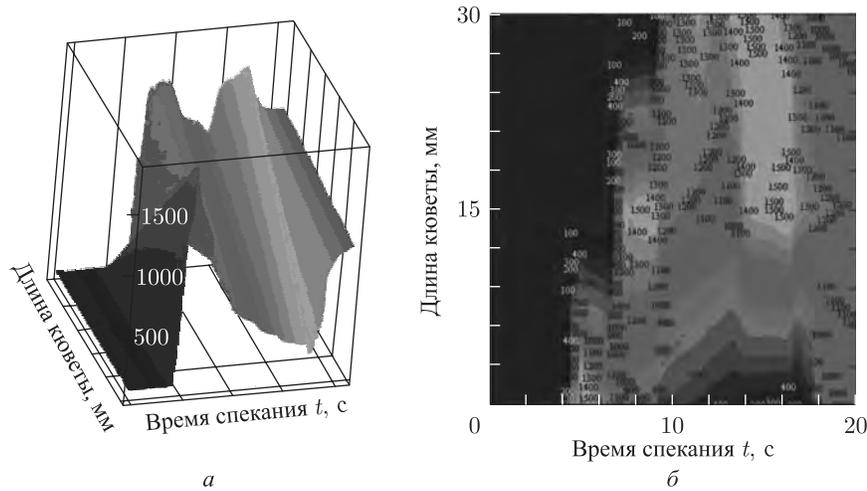


Рис. 3.44. 3-мерное температурное поле (а) и расположение фронта горения относительно кюветы (б) при СЛС

ЛВ: диаметр лазерного пучка $d = 100$ мкм, $P = 8$ Вт, $V_l = 114$ мм/с. Как видно, существует некая задержка (~ 4 с) между началом лазерного сканирования по порошковой поверхности и измеряемым повышением температуры. Эти измерения коррелируют с расчетами по численной модели разд. 3.12 [424].

Следует сказать, что в настоящее время нет ясного понимания причин, не говоря уже о способности предсказывать время возникновения ЭДС горения экзотермических порошковых соединений. Кроме того, нет возможности предсказывать влияние этой ЭДС на фазообразование. Таким образом, существует потребность в дополнительной экспериментальной информации, описывающей это явление с тем, чтобы разработать его теорию, которая служила бы критическим тестом для достоверности любого предлагаемого объяснения [457, 458].

На рис. 3.45–3.47 показаны временные зависимости потенциала, сгенерированного фронтом волны горения. Ясный электрический сигнал появлялся на 12-й секунде для системы NiAl (рис. 3.46), когда температура там достигала 1200–1300 °С (рис. 3.44, б). Получено максимальное напряжение около 0,15 В для системы Ni₃Al, 2–3 мВ для NiAl и 6 мВ для NiTi. Время повышения потенциала, с некоторыми осцилляциями, было ~ 5 с для системы NiAl и ~ 7 с для NiTi, а время спада потенциала в этих системах ~ 30 и 10 с соответственно. Эти времена сравнимы или ниже времени лазерного спекания (табл. 3.9). Для системы Ni₃Al осцилляции были очень интенсивны, так что различить характерные времена невозможно. Максимальная интенсивность электрического поля составила ~ 125 мВ/см для системы Ni₃Al.

Во всех экспериментах наблюдалась небольшая температурная и временная задержка перед формированием электрического сигнала, что отмечалось и в [453, 454]. Начальное увеличение температуры за счет теплоотдачи при зажигании не было достаточным, чтобы скомпенсировать завершение внешнего лазерного нагрева, и проводило к кратковременному падению температуры. Тем не менее, высокая термо-ЭДС сплава термпары и взаимодействие с носителями зарядов не позволили провести однозначную интерпретацию. Например, замена измерительных электродов

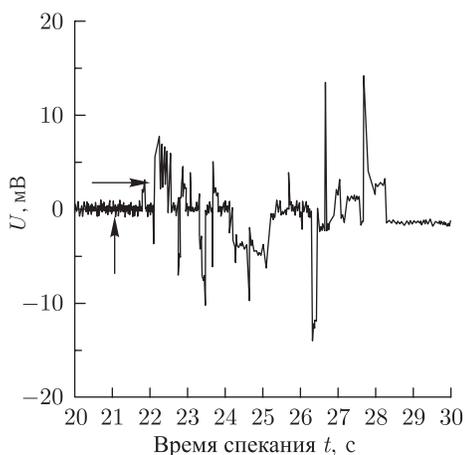


Рис. 3.45. Лазерное спекание порошковой композиции Ni (ПГСП4) + Al (АСД4) = 3 : 1. Скорость сканирования ЛИ $V_l = 11,4$ см/с, диаметр пятна $d = 100$ мкм. Мощность ЛИ $P = 23,9$ Вт

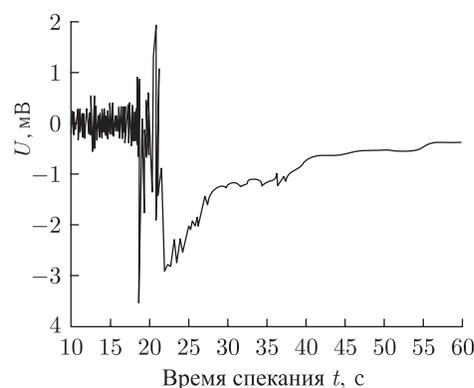


Рис. 3.46. Лазерное спекание порошковой композиции Ni (ПНК) + Al (АСД4) = 1 : 1, диаметр пятна $d = 100$ мкм, Мощность ЛИ $P = 8$ Вт, $V_l = 11,4$ см/с

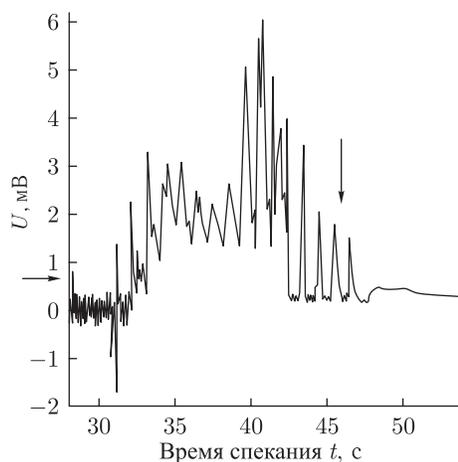


Рис. 3.47. Лазерное спекание порошковой композиции Ni (ПГСП4) + Ti (ПТОМ) = 1 : 1. Скорость сканирования ЛИ $V_l = 11,4$ см/с, диаметр пятна $d = 100$ мкм. Мощность ЛИ $P = 23,9$ Вт

из никеля на Ni–Сг-электроды привела к уменьшению амплитуды сигнала в несколько раз.

Нужно сказать, что в начальный период времени как положительные, так и отрицательные носители заряда зарождаются на поверхности частиц [456]. Общая концентрация поверхностных положительных и отрицательных зарядов очень небольшая из-за низкой температуры горения интерметаллидов. Также небольшая разность потенциалов существует между поверхностью и внутренними частицами. По мере того как частица нагревается, внутренняя скорость реакции и концентрация движу-

щихся зарядов увеличивается быстро и медленная скорость диффузии ионов металла становится лимитирующим фактором реакционного процесса на оболочке. Разная скорость диффузии носителей заряда через растущую оболочку интерметаллида создает двойной электрический слой. Электрическое напряжение, его полярность и амплитуда зависят от разности скорости диффузии носителя заряда.

Реакционная система для синтеза интерметаллидов (например, см. сигналы на рис. 3.45) состоит из смесей порошковых частиц различных металлов, точнее, в случае рис. 3.45, из трех атомов Ni и одного атома Al с размерами частиц меньше 60 мкм. Хорошо смешанную и распределенную по поверхности смесь можно рассматривать в виде линии шаров, где каждый алюминиевый шар в идеальной реакционной ячейке окружен тремя шарами никеля. В начальный момент система на своей поверхности является гомогенной и не обладает хорошей удельной электропроводностью вдоль выбранного направления. Система имеет слабую удельную электропроводность в целом, так что промежуток между электрическими зондами электрически не шунтирован.

Горение насыпной смеси реализуется после введения ЛИ в пятне диаметром ~ 100 мкм, которое может перемещаться по поверхности монослоя по меандру (или растру), а края зоны обхода составляют границы образца. Таким образом, между объединяющимися частицами начинается горение (реакция СВС). Они формируют электропроводящую цепь с толщиной, приблизительно равной диаметру элементарной ячейки, из исходных частиц (хотя здесь возможно принимать во внимание и глубину спекания). Такая ячейка расположена нормально к направлению распространения фронта горения. Концы цепей объединяются, и в целом форма продукта горения при оптимальном режиме ЛВ похожа на меандр (растр). Этот процесс идет с линейной скоростью (цепочка частиц), не превышающей 114 мкм/мс.

Как это можно увидеть на сигнальных изображениях (рис. 3.45–3.47), увеличив разрешение изображения на осциллографе, длительность единичного импульса составляет приблизительно 8 с. Оценки показывают, что такая длительность импульса соответствует времени прохождения нульмерной волны фронта горения. Под ней будем понимать размер цепочки из четырех частиц разнородных металлов, которая является одной реакционной ячейкой с общим диаметром не менее 120 мкм. Сигнал ЭДС сначала появляется в результате горения последней элементарной ячейки (перед регистрирующим зондом) в этой цепочке. Амплитуда сигнала квантуется по величине контактной термо-ЭДС между другими металлами в ячейке (приблизительно 3 мВ от максимальной температуры горения, смотри рис. 3.46). После скачкообразного движения проводящая частица становится готовым продуктом, а сигнал стремится к нулю. Сигнал также может стремиться к нулю после обрыва проводящей цепи. Отрицательный сигнал появляется при повторной осцилляции на поверхности регистрирующего зонда, когда происходит его соприкосновение с частицами другого металла.

При этом существенным эффектом является скручивание проводящей цепочки частиц у поверхности измерительного зонда. После прогорания последней реакционной ячейки перед регистрационным зондом из-за высокой температуры (особенно при ЛВ), тонкая цепочка пытается оторваться от поверхности зонда в месте контакта. В это время идет горение следующей ячейки в цепи контура, и может произойти электрический контакт с поверхностью зонда в период формирования нового электрического импульса. Если механическое отключение первой ячейки происходит

быстрее, чем электрическое отключение сигнала, то форма общего сигнала будет характеризоваться увеличением амплитуды. Разные знаки сигналов при сложении в общий сигнал могут дать и нулевой эффект. Сигнал исчезает также после полного соприкосновения реакционной частицы с поверхностью регистрирующего зонда (интерметаллиды имеют металлическую удельную электропроводность). Такие частицы дают короткое замыкание в пространстве между измерительными зондами. Кроме того, известно, что размер частицы исходного порошка определяет форму импульса электрического сигнала при прочих равных условиях (см. например [421–423]).

Для системы рис. 3.47 недостаточная энергия ЛВ уменьшает роль эффекта скручивания. Скорость зарядового сигнала в этих условиях уменьшается, хотя амплитуда ЭДС остается приблизительно такой же, как в ранее рассмотренной системе.

Для случая рис. 3.47 длительность пакета импульса составляет ~ 1 с. Это обусловлено лучшими механическими характеристиками интерметаллидов системы Ni–Ti. Из-за эффекта обрыва электрической цепи пространство между регистрирующими зондами здесь работает как цепь, много большая чем в системе Ni–Al. Постоянство длительности макроимпульсов также указывает на роль механического контакта в цепи этого интерметаллида. Кванты изменения амплитуды здесь меньше (так как определяющую роль играет другая пара металлов). Общее повышение уровня фона при этом может быть связано с низким разрешением системы регистрации. Другой причиной может быть отсутствие возможностей для быстрого стока электронов на входном сопротивлении регистрирующего прибора (~ 1 МОм) за счет большой величины константы времени.

Таким образом, в настоящем разделе представлены экспериментальные результаты прямых измерений ЭДС в пространстве и времени при лазерном спекании порошковых композиций, склонных к СВС. Разработанный в настоящем разделе подход является еще одним инструментом (в работе [150] он назван *динамической ионографией*) по изучению процессов структуро- и фазообразования на фронте горения, в том числе при послыном синтезе изделий методом совмещения СЛС- и СВС-процессов (гл. 5).

3.12. Численное моделирование контролируемого лазерным излучением нагрева реакционноспособных порошковых композиций

Задача оптимизации процесса управления лазерным источником при послыном спекании порошковой СВС-композиции подразумевает поиск таких параметров ЛВ (мощность P , скорость сканирования $V_{\text{л}}$, диаметр пятна $d_{\text{п}}$ или обобщенного параметра $A = Pr_{\text{п}}/(r_{\text{п}}V_{\text{л}}\Delta)$ — лазерного энергоклада [Дж/м²]; об использовании этого параметра см. также разд. 4.2, 5.4, 5.7, 5.9), при которых реакция горения идет в диффузионном режиме. Важно понять, как скорость сканирования ЛИ $V_{\text{л}}$ должна соотноситься со скоростью U продвижения фронта реакции горения СВС. Разумеется, теплофизические свойства порошковой композиции, ее реакционноспособность, также нельзя сбрасывать со счетов. Следует подчеркнуть, что в отличие от макрокинетики СВС нас интересовала не специфика выхода на квазистационарные модельные режимы (их устойчивость, скорость самораспространения и т. д.) [199], а условия сохранения в качестве доминанты управляемости рассматриваемого процесса за счет соответствующих модификаций параметров ЛИ [214, 215, 399, 406, 424].

Допустим, ЛИ движется с постоянной скоростью $V_{л}$, м/с, по поверхности порошковой смеси (пусть это ось X) из бесконечности в бесконечность. Такое предположение позволяет: 1) использовать в решении методы интегральных преобразований по данной координате X и перейти к «берущемуся» интегралу; 2) отвлечься от «краевых» эффектов при спекании детали конечных размеров (монослоев). Известна мощность лазера P , Вт, диаметр пятна лазера $d_L = 2r_n$ будем считать, что излучение поглощается не на поверхности порошка, а в его объеме (см. формулы (3.10), (3.16), (3.27) или (3.51)). Это означает, что источник тепла присутствует в правой части уравнения теплопроводности, а не в граничных условия, как это принято при решении задач обработки лазером твердых тел.

Математическая формулировка модели будет рассматриваться на двумерной пространственной области $(x, z) \in (-\infty, \infty) \times (0, \infty) = \mathbb{R} \times \mathbb{R}^+$ [214, 399, 406, 424], причем положительное направление оси Ox совпадает с направлением скорости движения лазерного луча. Согласно имеющимся экспериментальным данным [174, 179], для интересующих пространственных масштабов, тепловыделение от ЛВ происходит в объеме, убывая вглубь от поверхности по экспоненциальному закону Бугера:

$$Q_1(t, x, z) = Q_{пл} \exp\left(-\frac{(x - V_{л}t)^2}{r_n^2}\right) \exp(-\alpha z), \quad (3.67)$$

где максимальная плотность мощности ЛИ в центре $Q_{пл}$ вычисляется по формуле

$$Q_{пл} = \frac{A\alpha P}{\pi r_n^2}. \quad (3.68)$$

Тепловыделение вследствие химических превращений будет описываться в соответствии с хорошо известным в СВС-макрокинетике подходом [196, 197]: посредством введения безразмерной глубины превращения η , принимающей значения из отрезка $[0, 1]$, как

$$Q_2 = Q_{R\rho} \frac{\partial \eta}{\partial t}, \quad (3.69)$$

при этом

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = F_{\eta}(\eta) k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (3.70)$$

Следует отметить, что величины k (предэкспонент) и E (энергии активации) для реакций, протекающих в многофазных системах с большим числом промежуточных составляющих, какими и являются рассматриваемые в данном разделе, плохо выделяются при анализе экспериментальных данных и недостаточно прозрачны при численных расчетах. Их численные значения указаны в разд. 5.2 только для интерметаллидных систем. Поэтому представляется, что для химических превращений в сложных многофазных системах предпочтительней заменять их безразмерными величинами — относительной тепловой шириной реакции Δ_R , характерным временем Δ_t :

$$\Delta_R = \frac{1}{\ln k_0}, \quad \Delta_t = \frac{\exp(1/\Delta_R)}{k} = \frac{k_0}{k}, \quad (3.71)$$

и температурой реакции, при которой и выделяется тепло Q_R :

$$T_R = \Delta_R \frac{E}{R}. \quad (3.72)$$

В макрокинетике давно отмечено, что ареал применения функциональной зависимости $F_{\eta}(\eta) = 1 - \eta$ существенно шире, чем случай простейших реакций первого

порядка, для которого впервые она была установлена. Рассматривая вместо $F_\eta(\eta)$ функциональную зависимость

$$\Phi(\eta) = \frac{1}{1-\eta} \quad (3.73)$$

в указанном выше смысле, можно понять, что речь идет об обратной пропорциональности характерного времени реакции величине непрореагировавшей части системы (напомним, что величину $0 \leq \eta \leq 1$ можно понимать и как ту часть элементарного объема системы, которая уже прореагировала). Тем самым речь идет о простейшем формальном описании механизма торможения реакции по мере использования имеющегося ресурса. Итак, далее в настоящем разделе вместо (3.70) будет использоваться

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{\exp \frac{T - T_R}{\Delta_R T}}{\Delta_t \Phi(\eta)}, \quad (3.74)$$

где Δ_t — характерное время, за которое происходит превращение $(e - 1)/e \approx 0,6321$ части изначально не реагировавшего элементарного объема при температуре T_R . Отметим, что введение трех управляющих параметров Δ_t , T_R и Δ_R при описании химической кинетики процесса вместо традиционных двух k и E обусловлено спецификой рассматриваемой задачи. Исследуется ситуация, при которой химическое тепловыделение не является главным механизмом самоорганизации процесса, как например для случая СВС [197–199], а играет вспомогательную роль в сравнении с тепловым источником ЛВ, причем в условиях пространственно тонких слоев исходной смеси. В этом случае естественно рассматривать в качестве T_R — максимальную температуру, достигаемую в центре лазерного пятна, а параметр Δ_R — как характеристику его тепловой окрестности, в которой происходит интенсивное химическое превращение. Тем самым и параметр Δ_t уже не является полностью зависимой величиной от T_R и Δ_R , как это обычно полагают при анализе процессов горения конденсированных систем. С одной стороны, сам процесс СЛС вовсе не предполагает обязательно полного превращения спекаемого слоя смеси. С другой стороны, условия реакции (свободный выход из системы образующегося газа, принудительный характер температурного режима реакции) неизбежно отличаются от тех, в которых происходит самоорганизация движения теплового фронта только вследствие химического тепловыделения. Тем самым, промежуточные процессы (которые и определяют характерное время превращения) могут иметь и иную последовательность, и иной набор составляющих.

Тепловой баланс описывается уравнением теплопроводности, где система координат связана со смесью:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + Q_1 + Q_2. \quad (3.75)$$

Переход в движущуюся систему координат, связанную с лазерным пятном в совокупности с граничными условиями второго рода (см. например, (3.19)), т. е. равенство тепловых потоков на границе нулю, и дает постановку задачи Коши для уравнения теплопроводности.

На рис. 3.48 приведены графики функции Y_R (3.76), позволяющие наглядно увидеть смысл параметра Δ_R :

$$Y_R = \exp \frac{T - T_R}{\Delta_R T} = \exp \frac{\frac{T - T_R}{T_R}}{\Delta_R \left(\frac{T - T_R}{T_R} + 1 \right)} = \exp \frac{\theta}{\Delta_R (1 + \theta)}, \quad \theta \in \left[\frac{T_0 - T_R}{T_R}, 0 \right]. \quad (3.76)$$

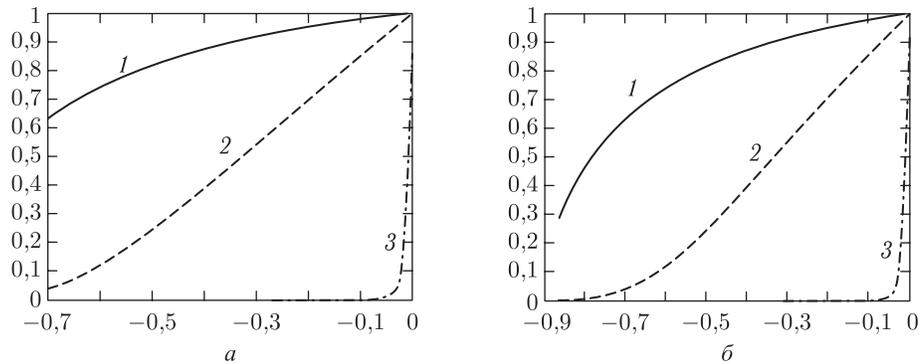


Рис. 3.48. Вид функциональной зависимости Y_R для $T_0 = 273$ К, $T_R = 900$ К (а) и $T_R = 2000$ К (б) при $\Delta_R = 5$ (1); $\Delta_R = 0,7$ (2); $\Delta_R = 0,01$ (3)

Анализ этих графиков позволяет пояснить характер процесса горения в узкой и широкой зоне реакции. Для нас кардинальную роль будут играть параметры Δ_R и Δ_t — пространственный и временной масштаб задачи. Параметр T_R в отличие от теории СВС, где он является наиглавнейшим, в данной постановке уходит на задний план. Но сбрасывать его со счетов полностью нельзя, так как он связан, вместе с тепловыми свойствами порошка, с величиной лазерного энергоклада. Величина Δ_t фактически характеризует, как соотносятся скорости перемещения лазерного источника и фронта реакции горения. Пространственный масштаб Δ_R в совокупности с величиной η отвечает за глубину спекания, т.е. экспериментально измеряемый параметр задачи. Более того, если речь идет о припекании слоев друг к другу при послойном СЛС то очевидно, что параметры Δ_R и η приобретают дополнительный смысл. Если в данном монослое исходная порошковая смесь полностью прореагировала ($\eta \rightarrow 1$), то припекания слоев не будет или оно будет незначительным за счет превышения над температурой плавления (случай ЖФС).

Физически модель по существу опирается на два «кита» — самую простейшую и потому наиболее общую модель СВС (двумерное нестационарное уравнение теплопроводности плюс уравнение химической кинетики первого порядка). В правой части уравнения теплопроводности имеются два объемных члена, отвечающие за тепловыделение за счет химической реакции горения и за счет лазерного источника. Причем по абсолютной величине и скорости подвода энергии лазерный источник превалирует над химическим. Оба источника движутся в общем случае с разными скоростями, и задача численного моделирования и оптимизации режимов по результатам численных расчетов — найти паритет, позволяющий лазерному источнику контролировать энергоклад от химического источника. В этом специфика решенной задачи. Формальное же описание тепловыделения (источниковые члены)

традиционно как для лазерных технологий, так и для моделей СВС. Тем самым задача описывает принципиальную картину (т. е. применима!) для всех тех систем, где оба эти подхода правомочны, т. е. для всех СВС-систем, для которых является приемлемым описание в рамках классической простейшей модели тепловыделения лазерного источника. А этот класс весьма широк. Однако если поставить вопрос не о принципиальной картине поведения системы, а о корректности оценок для практического использования, то класс систем значительно сужается. Так как к настоящему времени, к сожалению, два важнейших параметра предэкспонент и энергия активации для очень многих СВС-систем либо определены весьма приближенно (или даже неудовлетворительно), либо и вовсе не определены. В связи с этим необходимо отметить, что поскольку параметры лазерного источника определимы с достаточной степенью точности, модель вкуче с экспериментальными данными по глубинам спекания, может служить и методом получения (или уточнения) значений этих трудно определяемых параметров.

Далее основной интерес был сосредоточен на тепловой динамике рассматриваемого явления и его управляемости дозированной энергией ЛИ при СЛС, осложненного тепловыделением за счет химических превращений. Для упрощения формальной части модели полагается, что плотность, теплоемкость и теплопроводность смеси не изменяются в течение всего процесса СЛС. Для их определения использована аппроксимация

$$A = \frac{\rho}{\nu\rho_1 + (1-\nu)\rho_2} (\nu A_1 + (1-\nu) A_2) + \frac{\nu\rho_1 + (1-\nu)\rho_2 - \rho}{\nu\rho_1 + (1-\nu)\rho_2} A_a, \quad (3.77)$$

где A_1 , A_2 , A_a — теплоемкости, теплопроводности или температуропроводности исходных компонентов 1 и 2 и воздуха соответственно, ν — удельная доля одного компонента относительно другого, ρ — насыпная плотность смеси.

Построенная система уравнений (3.67), (3.69), (3.75), (3.77) представляет математическую модель, рассматриваемую в работе.

В качестве ее граничных условий выбраны следующие соотношения:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0} = 0, \quad T(t, x = +\infty) = T_0, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0, \quad (3.78)$$

а в качестве начальных:

$$T(0, x, y) = T_0, \quad \eta(0, x, y) = 0. \quad (3.79)$$

Переходя от системы координат, связанной со смесью, к системе координат, связанной с центром пятна ЛИ, с сохранением прежних обозначений переменных система уравнений (3.75) приобретает вид:

$$\begin{aligned} c\rho \frac{\partial T}{\partial t} - c\rho V_{\text{л}} \frac{\partial T}{\partial x} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + Q_{\text{пл}} \exp \left(- \left(2 \frac{x}{d_{\text{л}}} \right)^2 \right) \exp \left(- \frac{y}{\alpha_{\text{л}}} \right) + \\ + Q_{\text{R}} \rho \frac{\partial \eta}{\partial t} - Q_{\text{R}} \rho V_{\text{л}} \frac{\partial \eta}{\partial x}, \end{aligned} \quad (3.80)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} - V_{\text{л}} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{(1-\eta) \exp \frac{T-T_{\text{R}}}{\Delta_{\text{R}} T}}{\Delta_{\text{t}}}.$$

Переход к безразмерным переменным в (3.80) с сохранением прежних обозначений переменных осуществим по правилу

$$t \rightarrow \frac{t}{\Delta t}, \quad x \rightarrow \frac{x}{\Delta x}, \quad y \rightarrow \frac{y}{\Delta y}, \quad \text{где } \Delta t = \Delta t, \quad \Delta x = \Delta y = \sqrt{\frac{\lambda \Delta t}{c\rho}}. \quad (3.81)$$

Введем при этом новую переменную

$$\theta = \frac{T - T_R}{T_R} \quad (3.82)$$

и новые безразмерные константы:

$$v_L = \frac{V_n}{\Delta x / \Delta t}, \quad q_{\text{пл}} = \frac{Q_{\text{пл}} \Delta t}{c\rho T_R} = \frac{4P \Delta t}{\pi \alpha_L d_L^2 c\rho T_R}, \quad (3.83)$$

$$d_l = \frac{d_L}{\Delta x}, \quad \alpha_l = \frac{\alpha_L}{\Delta y}, \quad q_R = \frac{Q_R}{cT_R}, \quad \theta_0 = \frac{T_0 - T_R}{T_R}.$$

Тогда (3.80) преобразуется к виду:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - v_L \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + q_{\text{пл}} \exp\left(-\left(2 \frac{x}{d_l}\right)^2\right) \exp\left(-\frac{y}{\alpha_l}\right) + q_R (1 - \eta) \exp \frac{\theta}{\Delta_R (\theta + 1)}, \quad (3.84)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} - v_L \frac{\partial \eta}{\partial x} = (1 - \eta) \exp \frac{\theta}{\Delta_R (\theta + 1)},$$

с начальными и граничными условиями:

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial y} \right|_{y=0} = 0, \quad \theta(t, x, +\infty) = \theta_0, \quad \left. \frac{\partial \theta}{\partial x} \right|_{x \rightarrow \pm \infty} = 0, \quad (3.85)$$

$$\theta(0, x, y) = \theta_0, \quad \eta(0, x, y) = 0.$$

Система уравнений (3.84), (3.85) решалась на основе разностных схем известным методом переменных направлений с использованием метода прогонки. Процедура расчета строилась на каждом шаге $n + 1$ и шаге по времени следующим образом:

1. Вначале, опираясь на вычисленное ранее распределение глубины превращения на n -м шаге η^n , с помощью разностного представления второго уравнения системы (3.84) находилось новое распределение глубины превращения η^{n+1} . При этом использовались условия

$$\Delta \eta = \eta^{n+1} - \eta^n, \quad 0 \leq \eta^{n+1} \leq 1. \quad (3.86)$$

2. После определения η^{n+1} методом прогонки находилось решение первого уравнения системы (3.84). Для этого оно представлялось в виде

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = L_\xi + L_\zeta + Q, \quad (3.87)$$

где L_ξ , L_ζ — операторы по направлениям ξ и ζ ; Q — источниковый член, который определялся ранее полученными распределениями по температуре и глубине превращения.

Один из главных моментов анализа предложенной модели состоял в исследовании вопроса о взаимозависимости скорости ЛИ и толщины слоя полностью прореагировавшей химически активной шихты непосредственно сразу за только что прошедшим пятном лазера. С практической точки зрения, это вопрос о толщине насыпаемого слоя для проведения СЛС. Здесь прежде всего следует выделить два крайних случая.

Первый — это когда скорость ЛИ является слишком малой. В этом случае используемые СВС-шихты выделяют столь много тепла при реакции, что позволяют в рамках подхода СВС организовать самораспространяющиеся квазистационарные волны, а процесс реагирования начинает обгонять ЛИ. Это неудачный режим для технологии СЛС. Действительно, если слой шихты достаточно тонок, и не существует сильный теплоотвод из системы (например, шихта лежит на холодной массивной подложке), то тепловая волна спекания (горения) будет иметь сложный неустойчивый характер. Основная часть превращения будет происходить на ее фронте и потому в наименее благоприятном для образующегося продукта тепловом режиме. Более того, тепло от ЛИ, вкачиваемое шихту, в этом случае может оказаться настолько большим, что вместо спекания начнет происходить плавление слоя, ломающее схему структуро- и формообразования СЛС-изделия. Фактически в этом случае речь идет об утрате управления над процессом СЛС. С формальной точки зрения модельное описание этого процесса требует соответствующих изменений в построении модели. Так как именно такой режим не представлял практического интереса, то его модельное описание здесь не проводится. Для того же случая слишком медленной скорости ЛИ возможен и другой сценарий, — когда слой шихты является достаточно толстым. Этот режим поддается качественному описанию в рамках данной модели, в которой рассматривается слой бесконечной ширины. Как видно из приведенных на рис. 3.49 результатов, за короткий промежуток после времени включения лазера весь процесс становится полностью неуправляемым процессом СВС. Отметим, что на приведенных рисунках температура на фронте тепловой волны является завышенной, однако здесь описаны именно первые мгновения инициации СВС-процесса. Далее СВС-волна ведет себя в полном соответствии с макрокинетикой СВС, а ЛИ является лишь способом поджига СВС-шихты и далее вкачивает дополнительное тепло в уже прореагировавшую систему.

Другой крайний случай — слишком большой скорости ЛИ — фактически тоже приводит к потере управления процессом СЛС. В этом случае в окрестности движущегося ЛИ даже очень тонкий слой шихты не успевает полностью прореагировать (рис. 3.50), что приводит в дальнейшем к одному из двух вариантов развития ситуации. Если тепла в системе оказывается достаточно много, чтобы СВС-реагирование продолжалось и в отсутствие ЛИ, то реакция опять-таки происходит полностью бесконтрольно. В противном случае реакция быстро затухает и шихта оказывается частично непрореагировавшей. Собственно, предложенная модель и позволяет оценить ширину насыпаемого слоя с тем, чтобы поставить ей в соответствие значение скорости ЛИ, при которой он полностью реагирует непосредственно в окрестности движущегося ЛИ.

На рис. 3.51 как раз и показан подобный режим. Отметим, что мы здесь приводим стационарную часть решения системы (3.84), (3.85) в окрестности центра ЛИ, возникающую по истечении времени, достаточного для того, чтобы точка системы, в которой ЛИ начало свое движение, покинула наблюдаемую окрестность пятна лазера.

Вид изолиний по температуре на рис. 3.51, б, а также графики $T = T(x)$, $\eta = \eta(x)$ (стационарное решение системы (3.84), (3.85) при $y \equiv 0$) для случая, рассмотренного на рис. 3.51, изображенные на рис. 3.52, позволяют построить оценку скорости V_d . Действительно, согласно рис. 3.52, мы можем сформулировать задачу о глубине

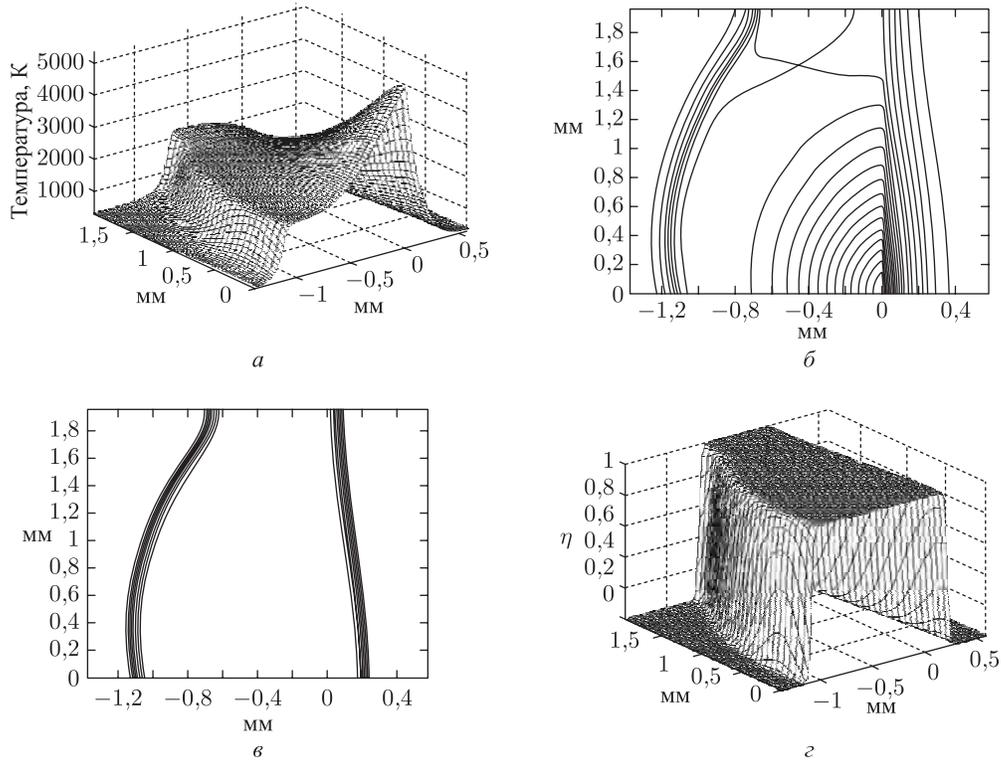


Рис. 3.49. Результаты расчетов; случай 1 — скорость ЛИ ($V_{л} = 0,003$ м/с) много меньше скорости СВС-реакции. Смесь Ti-Ni = 1 : 1: *a* — изменение температуры в безразмерных координатах; *б* — температурные изолинии (т.е. рис. 3.49, *a* — вид сверху); *в* — изолинии глубины превращения (т.е. рис. 3.49, *г* — вид сверху); *г* — степень превращения в безразмерных координатах. Мощность ЛВ $P = 16$ Вт, диаметр пятна ~ 50 мкм, коэффициент объемного поглощения смеси $\alpha = 10^2$ м⁻¹, начальная температура смеси $T_0 = 273$ К

превращения при $y \equiv 0$ в виде

$$-V_{л} \frac{d\eta}{dx} = \frac{(1 - \eta) \exp \frac{T^* - T_R}{\Delta_R T^*}}{\Delta_t}, \quad x \in [-\infty, 0], \quad (3.88)$$

$$\eta(0) = 0$$

или, поменяв направление оси Ox , в виде

$$V_{л} \frac{d\eta}{dx} = \frac{(1 - \eta) \exp \frac{T^* - T_R}{\Delta_R T^*}}{\Delta_t}, \quad x \in [0, \infty], \quad (3.89)$$

$$\eta(0) = 0.$$

Здесь мы считаем, что функция η изменяется от 0 до 1 при одной и той же температуре T^* , что достаточно хорошо описывает ситуацию, изображенную на рис. 3.52. Это связано с тем, что глубина превращения $\eta = \eta(t)$ зависит еще от времени (см. уравнение (3.89)). На рис. 3.52 (совмещение зависимостей $T(x, y = 0)$ и $\eta(x, y = 0)$ при фиксированном $V_{л}$, ось Y направлена вглубь порошка) этот

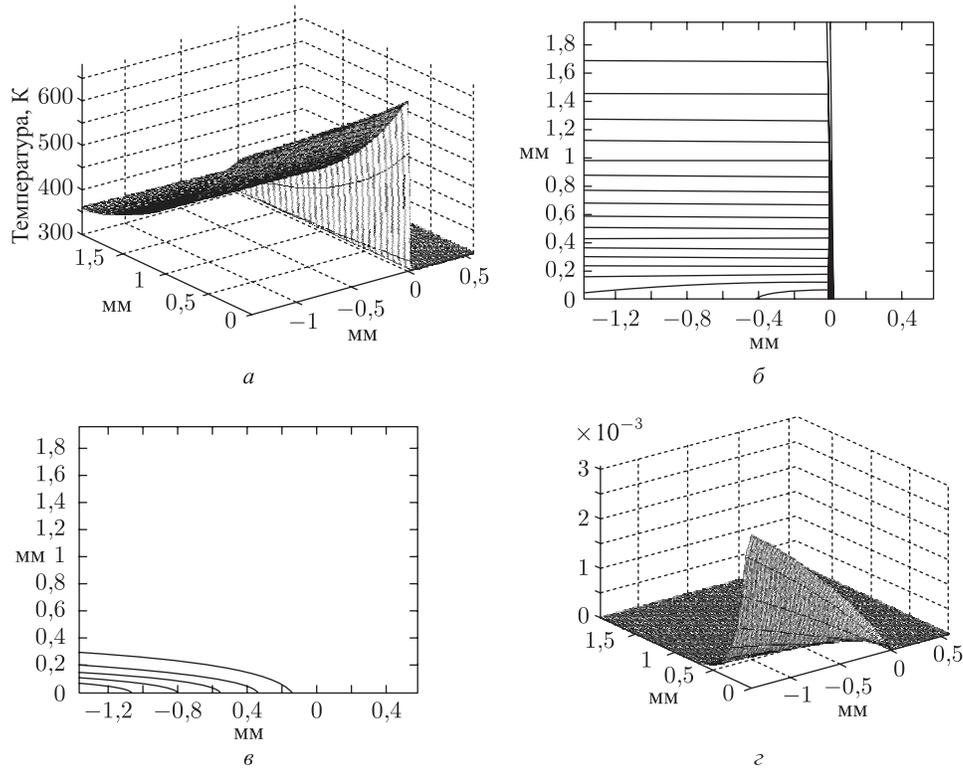


Рис. 3.50. Результаты расчетов; случай 2 — скорость ЛИ ($V_{л} = 0,05$ м/с) много больше скорости СВС реакции. Смесь Ti-Ni = 1 : 1. Описание *a-г* и режим ЛВ см. в подписи к рис. 3.49

факт четко проявляется. На поверхности порошка (т.е. при $y = 0$) температура $T(x, 0)$ (кривая 1), как видно из рис. 3.52 почти не изменяется, т.е. $T^* \approx \text{const}$ (ось абсцисс — координата X совпадает с направлением перемещения лазерного источника со скоростью $V_{л}$), а глубина превращения — $\eta(x, 0)$ (кривая 2) изменяется в интервале $[0, 1]$. Решение задачи (3.89) имеет вид

$$\eta(x) = 1 - \exp\left(-\frac{x}{V_{л}\Delta_t} \exp\frac{T^* - T_R}{\Delta_R T^*}\right). \quad (3.90)$$

Для того чтобы с помощью (3.90) оценить $V_{л}$ необходимо указать значение $\eta^* < 1$ (так как $\eta^* \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 1$), при котором можно считать, что реакция в основном уже произошла, например $\eta^* = 0,9$. Длину участка (начиная от 0), на котором и произошло изменение η от 0 до η^* , обозначим x_R и назовем по аналогии с теорией СВС шириной зоны реакции. Таким образом

$$V_{л} = \frac{x_R}{\Delta_t} \frac{\exp\frac{T^* - T_R}{\Delta_R T^*}}{\ln\frac{1}{1 - \eta^*}}. \quad (3.91)$$

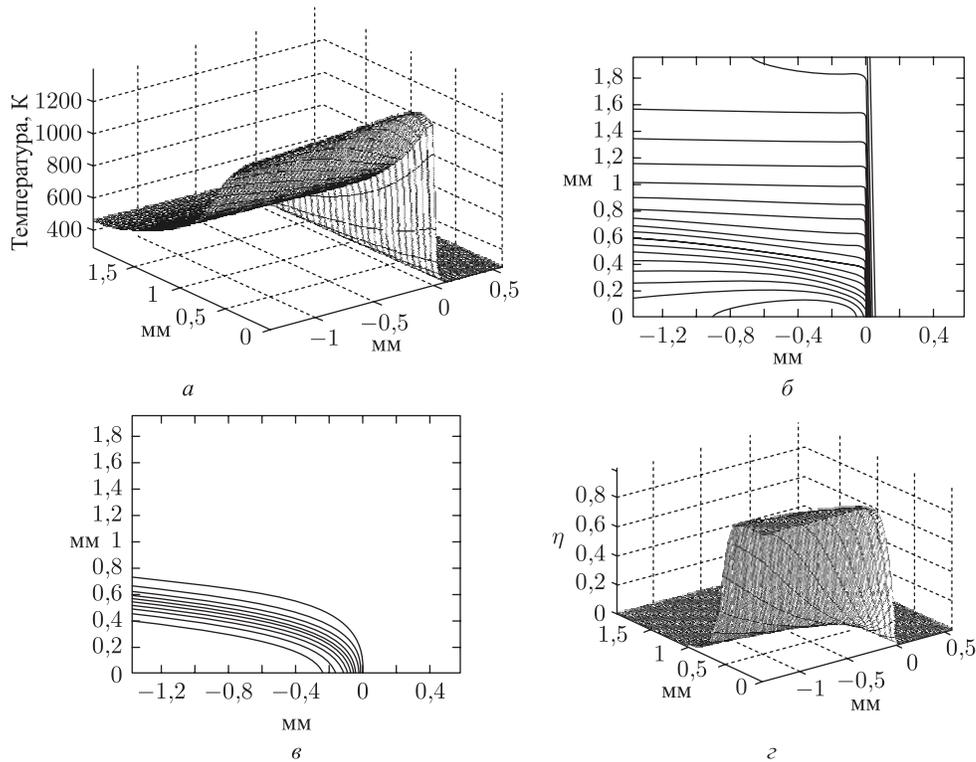


Рис. 3.51. Результаты расчетов; случай 3 — скорость ЛИ ($V_n = 0,02$ м/с) и скорость СВС-реакции соизмеримы. Смесь Ti-Ni = 1 : 1. Описание а-г и режим ЛВ см. в подписи к рис. 3.49

Отметим, что принятые упрощения при построении (3.89) фактически занижают x_R , поэтому в (3.91) необходим поправочный коэффициент a_0 :

$$V_n = a_0 \frac{x_R}{\Delta_t} \frac{\exp \frac{T^* - T_R}{\Delta_R T^*}}{\ln \frac{1}{1 - \eta^*}}. \quad (3.92)$$

Можно взять, например, $a_0 = 2,5$. Согласно рис. 3.52, полученному при значениях $\Delta_t = 0,5$ с, $\Delta_R = 0,1$, $T_R = 1000$ К, имеем $T^* = 1400$, $x_R = 0,5$ мм. Формула (3.92) дает значение $V_n = 0,0189$ м/сек, что хорошо согласуется со значением этого параметра 0,02 м/сек, которое было взято при счете.

Изменение мощности ЛВ или скорости сканирования ЛИ при прочих равных условиях практически не приводит к существенному изменению вида графиков а, б на рис. 3.49–3.51. Предварительный подогрев смеси (например, до $T_0 = 450$ К) не изменяет характера температурной зависимости, но сказывается на степени превращения (сравни, например, рис. 3.53 и рис. 3.51, в — остальные условия те же). Видно, что предварительный подогрев на ~ 200 °С является «мощным» инструментом, так как степень завершенности реакции синтеза достигает единицы. Еще более существенным является такой параметр, как коэффициент объемного поглощения смеси α , на важность которого и необходимость определения мы указывали ранее

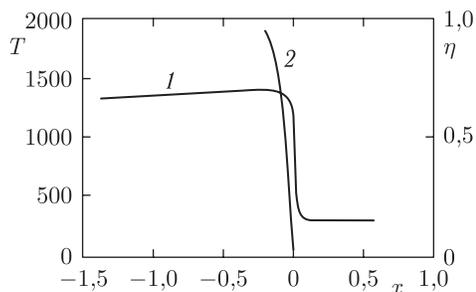


Рис. 3.52. Графики температуры $T(x, 0)$ (кривая 1) и глубины превращения $\eta(x, 0)$ (кривая 2) при фиксированном V_n

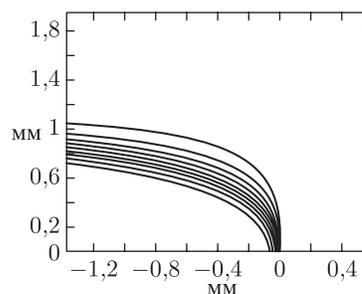


Рис. 3.53. Изменение некоторых параметров в режиме ЛВ при расчетах

(см. разд. 3.4, 3.5.2). Так, изменение на порядок величины α в большую или меньшую сторону приводит к существенным изменениям в расчетах (рис. 3.54).

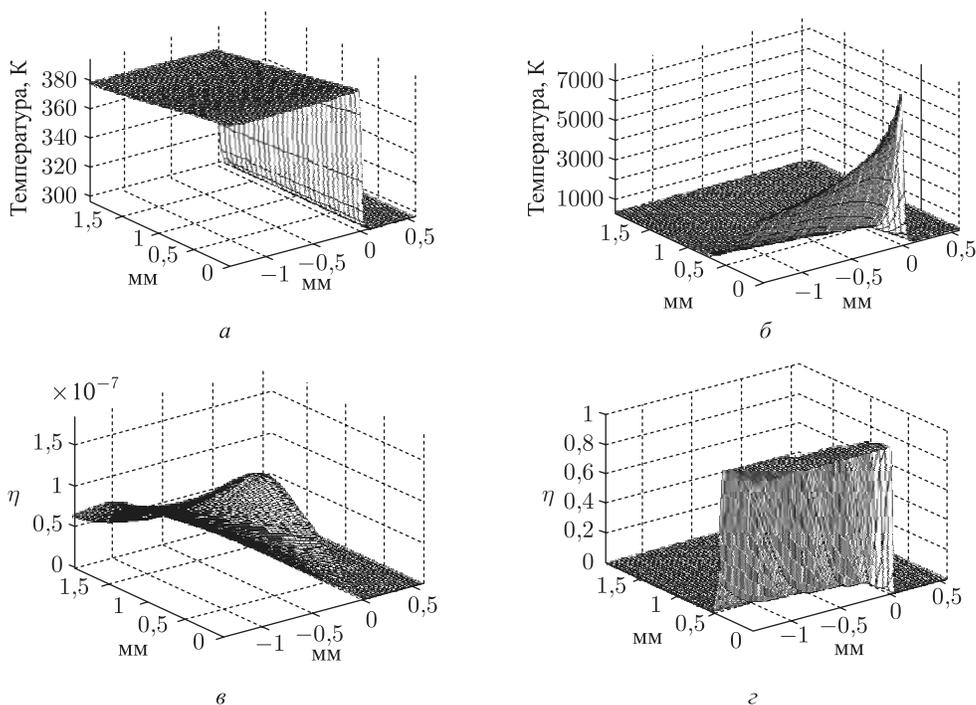


Рис. 3.54. Результаты расчетов для меси Ni-Ti = 1 : 1 при варьировании коэффициента объемного поглощения: а, в — $\alpha = 10^{-1} \text{ м}^{-1}$; б, г — $\alpha = 10^3 \text{ м}^{-1}$

При $\alpha = 10^{-1} \text{ м}^{-1}$ температура нагрева настолько мала ($T = 380 \text{ }^\circ\text{C}$), что фазообразования вообще нет. При $\alpha = 10^3 \text{ м}^{-1}$ температура в центре пятна должна достигать $\sim 7000 \text{ K}$, т.е. должно наблюдаться образование плазменного облака, что не наблюдается в эксперименте, а фазообразование должно завершиться только в тонком поверхностном слое.

Оптимальный режим для управления ЛИ реакцией синтеза интерметаллидной фазы NiTi совершенно не подходит (не оптимален) для синтеза фазы NiTi₃. На рис. 3.55 представлены результаты расчетов для смеси Ni-Ti = 1 : 3 при мощ-

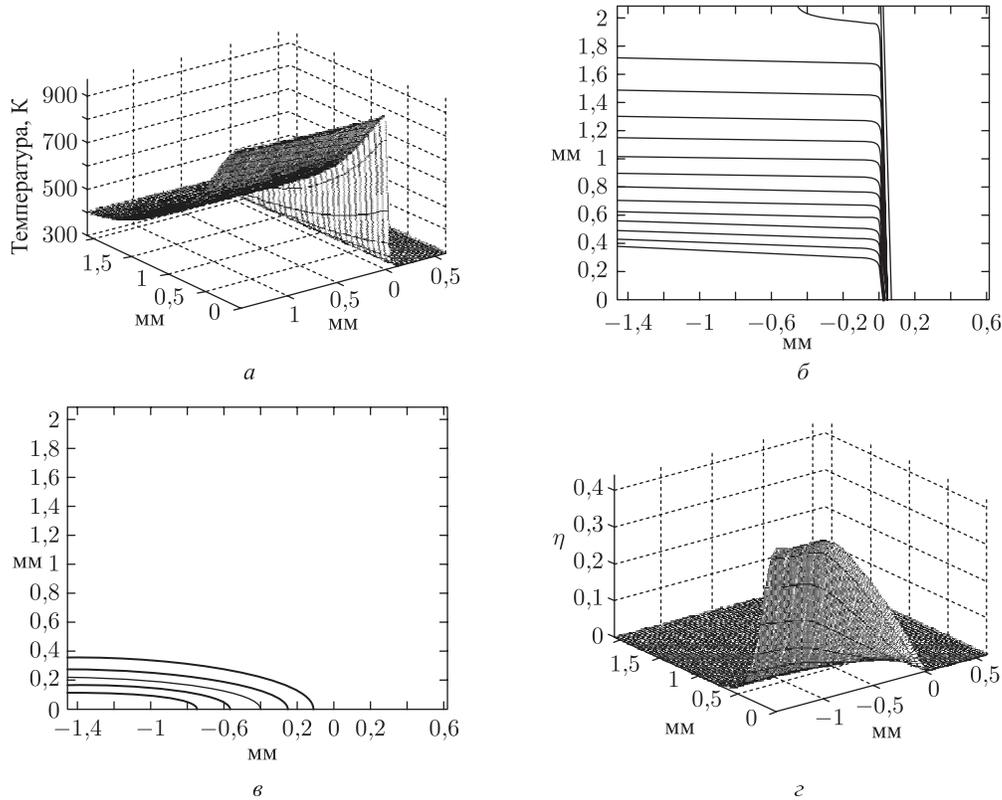


Рис. 3.55. Результаты расчетов для смеси Ni-Ti = 1 : 3

ности ЛВ $P = 16$ Вт, диаметре пятна ~ 50 мкм, начальной температуре смеси $T_0 = 293$ К и скорости лазерного пятна $V_n = 0,02$ м/с (режим синтеза фазы NiTi на рис. 3.51).

Сравнение показывает (см. рис. 3.51, в и рис. 3.54, в), что степень завершенности процесса фазообразования NiTi₃ в два раза хуже, чем фазы NiTi. Это хорошо, поскольку означает, что процесс фазообразования действительно управляем параметрами ЛВ.

Таким образом, в настоящем разделе изложена модель, позволяющая оценить соответствие геометрических характеристик системы и значений скоростей ЛИ, при которых насыпаемый слой полностью реагирует в окрестности движущегося пятна лазера. Проведенные здесь расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными [192, 267, 268, 280, 298, 421–423], представленными в четвертой главе. Более того, как будет показано в шестой главе (разд. 6.5 или [399, 463]), данная модель неплохо работает и в случае химической реакции из газовой фазы.

Можно утверждать, что впервые решена задача оптимизации процесса управления лазерным источником при послойном спекании порошковых композиций, склонных к СВС. Построена самосогласованная модель контролируемого ЛИ-совмещения СВС- и СЛС-процессов. Она позволяет для широкого класса реакционноспособных порошковых смесей рассчитать оптимальную область параметров ЛВ, при которых удастся реализовать синтез объемных изделий из СВС порошковых композиций. Выявлен физический смысл параметров Δ_R и Δ_t как пространственного и временного масштабов модели. Удалось оценить и понять, что скорость сканирования ЛИ должна находиться в динамическом равновесии со скоростью продвижения фронта реакции горения СВС. Одновременно с этим, лазерный энерговклад должен быть достаточным для эффективного спекания (припекания слоев) шихты, но не должен превышать критические значения (известные как тепловые эффекты экзотермической реакции) для каждой из синтезируемых фаз в порошковых СВС-смесях. Численные расчеты подтверждают наблюдаемые экспериментальные данные.

Глава 4

ЖИДКОФАЗНОЕ СЕЛЕКТИВНОЕ ЛАЗЕРНОЕ СПЕКАНИЕ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

4.1. Постановка задач и цели экспериментальных исследований

Приведенный в главах 1 (разд. 1.4.2), 2 (разд. 2.1–2.3) и 3 (разд. 3.1–3.1.2) литературный обзор показывает, что на момент начала наших исследований, в основном в зарубежной научной периодике, накоплен достаточно большой теоретический и экспериментальный материал по свойствам и поведению различных порошковых смесей при тех или иных режимах ЛВ, включая технологию СЛС. Напомним, что сам метод СЛС был запатентован учеными Техасского университета в 1989 г., а активная публикация первых научных результатов в этой области началась в 1992 г. со времени организации ежегодных международных Симпозиумов по БП (Solid Free Form Fabrication Symposium), известных теперь всему мировому сообществу исследователей СЛС-технологии.

Заметим, что как в начале исследований по СЛС (1993–1994 гг.), так и в настоящий момент (2007 г.), в российской научной литературе работ по изучению физико-химических основ процессов, происходящих при СЛС/СЛП порошковых материалов, практически не встречается. Работы, проводимые авторами в СФ ФИАН, являются в этом смысле исключением. Следует сказать, что исследовательские работы по СЛС в СФ ФИАН проводились в неразрывной связи с мировыми тенденциями развития технологий БП, где-то опережая, а где-то отставая (по техническим причинам) от них. В условиях интегрирования в мировое научное сообщество посредством возможностей Интернета, а также экономических и политических реалий в России последних десятилетий, наши экспериментальные результаты по СЛС есть естественное продолжение тех достижений, которых технология БП достигла к настоящему моменту. Таким образом, начав развиваться практически одновременно с технологией СЛС, как уже отмечалось в разд. 1.5, 2.8, многие общеизвестные теперь научно-технические решения мы получали самостоятельно, сообразуясь с российской спецификой. В рамках рассматриваемых задач ЛСОИ посредством направленного спекания порошковых композиций нам предстояло выяснить следующие вопросы.

- Какие отечественные порошки или порошковые композиции следует использовать при лазерном синтезе объемных изделий методом СЛС?
- Как они ведут себя при различных условиях и типах ЛВ?
- Какие режимы обработки могут обеспечить равномерную спекаемость исследуемых порошковых смесей?
- Как изменение параметров ЛО (мощность ЛВ, время и скорость сканирования ЛИ, диаметр пучка, длина волны ЛИ) сказывается на толщине спекаемого слоя при его минимальных деформациях?

— Какова минимальная достигаемая толщина спекания (это определяет возможности прецизионного изготовления деталей-макетов) и максимальная толщина (от этого зависит скорость изготовления всего изделия)?

— Как влияют параметры ЛИ на величину твердости спекаемых изделий, их прочность, предел разрушения, шероховатость поверхности и другие практические свойства, наличие напряжений, которые могут изменить форму спекаемой заготовки?

— Где могут быть использованы пористые объемные изделия, синтезируемые методом СЛС и какие методики исследования их свойств необходимо развивать?

— Наконец, как синергетизм нескольких технологических отраслей знания (лазерные технологии, порошковая металлургия, компьютерное моделирование) позволяет получать новые функциональные материалы (изделия), которые невозможно синтезировать другими физико-химическими, физико-механическими, химико-биологическими способами?

Понимание и умение регулировать процессы лазерного спекания в одном слое необходимо при последующем многослойном спекании, оптимизировании всего процесса ЛСОИ из порошковых композиций. Теоретическое моделирование физических процессов при СЛС/П в различных условиях представлено в гл. 3. Поиск ответов на поставленные выше вопросы в той или иной мере являлся целью экспериментальных исследований, результаты которых представлены в следующих двух главах.

С методологической точки зрения представляется разумным разделить весь спектр исследованных и запатентованных нами порошковых смесей на две большие группы:

— порошки и порошковые композиции, где при СЛС реализуется процесс жидкофазного спекания (гл. 4);

— реакционноспособные порошки и порошковые композиции для СЛС (гл. 5).

4.2. Условия СЛС монослоев полимерных и металлополимерных порошковых композиций

Первоначально изучались условия селективного спекания монослоев из следующих порошковых материалов: полиамид-ПА (П12), поликарбонат-ПК (ЛЭТ-7,0), полиметакрилат-ПМА, наплавочные порошки на основе никеля (ПН-ПГСР4) и латуни (ПЛ-ПР-19М-01) и их смеси [182]. В табл. 3.1, 3.2, 3.5 представлены некоторые их свойства. Были приготовлены следующие композиции: 1) ПК + ПЛ = 1 : 8; 2) П12 + ПЛ = 1 : 8; 3) ПМА + ПН = 1 : 6; 4) ПК + ПН = 1 : 6; 5) П12 + ПН = 1 : 8; 6) П12 + ПН = 1 : 12. Важно отметить, что в пионерских работах J. S. Nelson и др. [12, 212] по СЛС металлополимерных композиций (МПК) предлагалась сложная предварительная процедура подготовки подобной порошковой композиции, состоящая в обволакивании металлических частиц полимерной пленкой, с последующей ее обработкой (т. е. лазерном спеканием) в полуфабрикат (green part) трехмерного изделия. Способ приготовления МПК [202] значительно проще, поскольку без предварительной подготовки позволяет создавать объемные изделия. Вся сложность послойного синтеза переносится на оптимальный подбор режимов лазерного спекания. Диапазон размеров фракций отдельных порошков, их насыпная плотность ρ_n и пористость θ определялась с помощью оптического микроскопа МБС-9 и весов ВЛР-1. При этом (по определению) под насыпной плотностью и пористостью понимали следующие

величины: $\rho_n = m/V$; $\theta = 1 - \rho_n/\rho_m$ [129]. В смесях ρ_n и θ определялись с учетом весовых пропорций. Последовательность операций при СЛС на экспериментальной стенде Квант-60 описана в гл. 2. Порошки обрабатывались в свободно насыпанном объеме, заведомо большем, чем толщина спекаемого слоя. Сканирование лазерного луча по поверхности порошка производилось по схеме, представленной на рис. 2.4, а.

Макро- и микроструктурные исследования проводились на оптическом микроскопе НЕОРНОТ — 30 (рис. 4.1, а, б) и сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 фирмы «Carl Zeiss» (рис. 4.2), оснащенном энерго-дисперсионным рентгеновским микроанализатором (EDX) INCA Energy 300 фирмы «Oxford Instruments». Данная система позволяет без сложной пробоподготовки получать качественные и количественные данные о структуре образцов и их элементном составе. Это

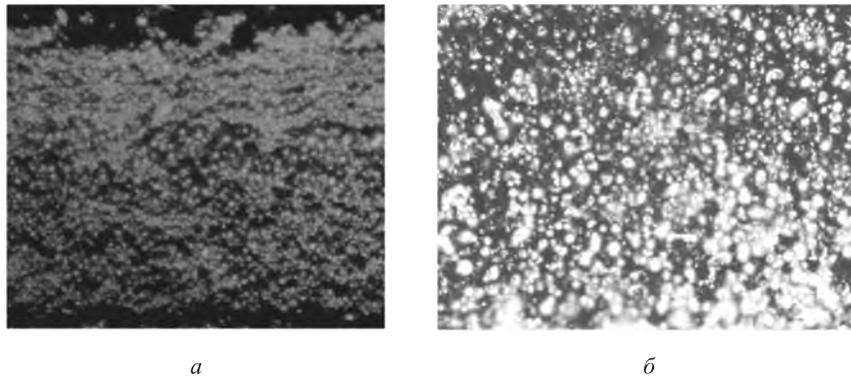


Рис. 4.1. Макроструктура спеченного поверхностного слоя (условия обработки см. на рис. 4.3, смесь № 5, $P = 13,5$ Вт), вид сверху: а — в темном поле $\times 10$; б — в светлом поле $\times 25$

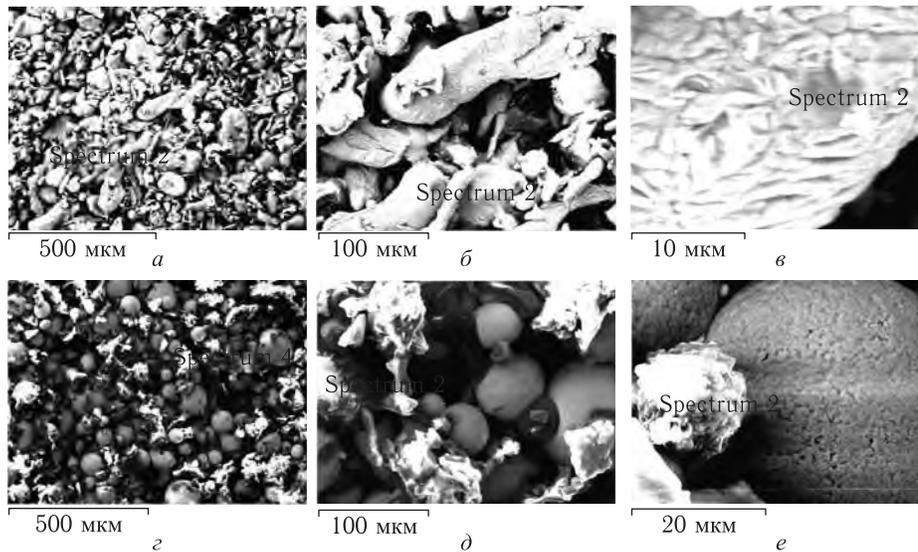


Рис. 4.2. Микроструктура спеченного поверхностного слоя (условия обработки см. на рис. 3.3), вид сверху: а-в — смесь № 1; г-е — смесь № 5

удобно, так как низкая прочность пористых изделий не позволяет подготовить качественные шлифы поверхности. Макроструктура монослоя (рис. 4.1) представляет собой однородную серую фазу, в которой присутствуют хаотично расположенные поры с размером порядка долей мм. Волнистость поверхности для ПН составляет 0,02–0,04 мм при $P \sim 9,5$ Вт и на порядок больше при $P \sim 11$ Вт; образуются сплошные борозды, в основном вдоль хода лазерного луча. На фотографии (рис. 4.1, *a*) у края спеченной полосы темным фоном видны такие борозды. При большем увеличении (рис. 4.1, *б*) можно видеть отражающие при съемке освещение крупные нерасплавленные частицы ПН из исследуемой композиции. Их размеры (~ 120 – 160 мкм) неизменны (сравни с данными табл. 3.2). Общий темный фон на рис. 4.2, *б* представляет собой матрицу из частично сплавленных частиц порошка полимера и мелких частиц ПН. При более высоком увеличении можно выявить особенности микроструктуры и процесса лазерного спекания. Так, исходные порошки латуни и никеля имеют разную внешнюю форму — округлую для ПГСР4 (рис. 4.2, *з*) и хлопьевидную для ПР-19М-01 (рис. 4.2, *a*). При СЛС поликарбонат обволакивает латунный порошок (см. рис. 4.2, *б, з*) за счет более лучшей смачиваемости ПК над ПА, в то время как полиамид в виде хлопьев скапливается в межзерненном пространстве никелевого порошка. При этом цвет поликарбоната остается белым (малая деструкция — см. об этом также в разд. 4.3), а полиамид чернеет (рис. 4.2, *з*), но незначительно (рис. 4.2, *д, е*), поскольку полный распад (обугливание) легкоплавкого связующего приводит к разрушению монослоя. Микроструктурные исследования показывают (сравни рис. 4.2, *б* и рис. 4.2, *д*), что прочностные свойства смеси № 1, по-видимому (и это будет показано в разд. 4.9), будут предпочтительней, нежели свойства смеси № 5, именно за счет лучшей текучести расплава ПК над ПА, в ПЛ и ПН соответственно. Анализ элементного состава, проводившийся параллельно с микроструктурным анализом (анализируемые точки указаны на рис. 4.2), подтвердил предположения о том, что твердоплавкая составляющая порошковой смеси практически не изменяется.

Варьировалась мощность ЛИ, время сканирования и степень перекрытия ЗЛВ. Это позволило определить интервал возможных толщин спекания за один лазерный проход при минимальных деформациях.

На рис. 4.3, *a* (кривые 1 и 2) представлены результаты лазерного спекания чистых порошков ПН и П12. При малых мощностях ЛВ глубина спеченного материала настолько мала, что полосы рассыпаются от прикосновения. С повышением мощности толщина спекаемой полосы увеличивается, однако для ПН она остается по-прежнему невелика $d \sim 0,7$ мм, а сам спеченный слой достаточно хрупок. Для П12 увеличение мощности приводит к полному перепаву и даже поверхностной деструкции порошка. Одновременно с этим наблюдается сильное коробление. Поэтому измеренные штангенциркулем толщины спекания у П12 больше, чем у ПН, который деформируется незначительно. Сопоставление температур плавления $T_{пл}$ этих порошков (табл. 3.1, 3.2) позволяет понять наблюдаемую картину. Действительно, так как $T_{пл}$ у ПН весьма велика, то достичь эффективного спекания удастся лишь для мелких порошинок из взятой фракции. Обработка же П12 на малых мощностях не приводит к какому-либо результату из-за высокой отражательной способности порошка, а с повышением мощности ЛВ весь порошок перепахляется. Резкий рост величины d (кривая 2, рис. 4.3, *a*) в районе 12 Вт соответствует взрывообразному поверхностному разложению П12 под действием ЛИ. Лазерная обработка ПК и ПМА

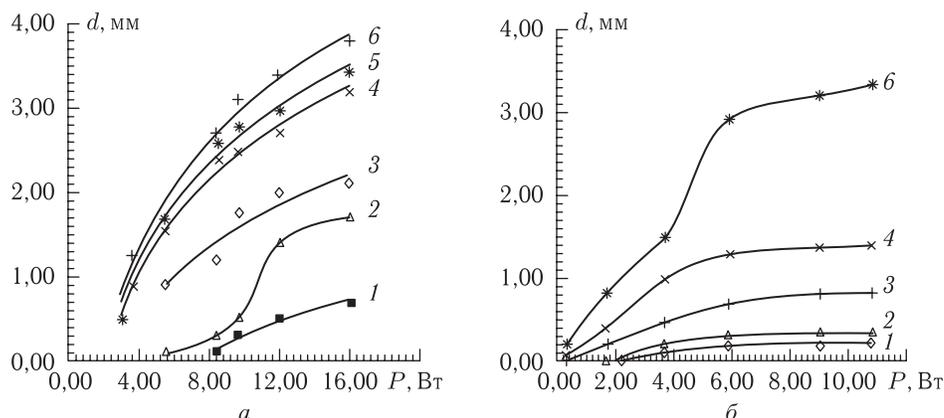


Рис. 4.3. Зависимость глубины спекания от мощности ЛВ для различных порошковых композиций (а): 1 — ПН, 2 — П12, 3 — смесь № 3, 4 — № 4, 5 — № 5, 6 — № 6 (скорость обработки $v = 46$ мм/с, $d_n = 50$ мкм); при различных скоростях сканирования лазерного луча (б): 1 — 1220, 2 — 610, 3 — 244, 4 — 122, 5 — 61 мм/с (смесь № 1)

на больших мощностях (длина волны ЛИ $\lambda = 1,06$ мкм) вообще приводит к полной деструкции этих материалов.

Добавление к полимерам металлических порошков улучшило качество спеченных слоев. С одной стороны, это позволило увеличить поглощательную способность композиции на малых мощностях ЛВ (металлы хорошо поглощают излучение $\lambda = 1,06$ мкм) и активизировать процесс спекания, а с другой — эффективно спекать приготовленную смесь на больших мощностях. В этом случае энергии ЛИ в широком диапазоне параметров установки Квант-60 оказывается достаточно, чтобы заведомо спечь или переплавить полимерный компонент композиции, играющий теперь роль связки. За счет же высокой теплопроводности наплавочных порошков в сравнении с полимерами тепло быстрее отводится в глубь порошковой композиции, не позволяя тем самым спекаемому слою существенно деформироваться или полимерному компоненту разлагаться на мономеры [202].

Результаты обработки смесей № 3–6 представлены на рис. 4.3, а (кривые 3–6). Присутствие металлического порошка в смесях «смягчает», но не прекращает полностью процесс деструкции полимера на обрабатываемой поверхности. Это выражается в виде выделения частиц сажи для смеси № 4 и летучего мономера для смеси № 3 на режимах ~ 10 –16 Вт. В данных условиях наблюдаются значительные стягивающие напряжения по краям спекаемой полосы. Спекаемость композиции № 4 хорошая. В композиции № 3 размер порошинок ПМА велик (табл. 3.1), смесь неоднородна, поэтому спекание наблюдается преимущественно в местах расположения ПН.

Изменение пропорций смешиваемых порошков в целом не сказывается существенно на величине спеченного слоя рис. 4.3, а (кривые 5, 6). Усадка при лазерном спекании исследуемых композиций мала в сравнении с глубинами спекания. На рис. 4.3, б представлены зависимости глубины спекания в объеме порошковой композиции № 1 от мощности ЛИ при различных скоростях сканирования. Видно, что поскольку все кривые выходят на насыщение по глубине спекания, то эффективнее обрабатывать композиции в интервале умеренных значений мощности

ЛВ, когда процессы развития деформаций формы полосы и деструкция полимерной составляющей незначительны.

Анализ режимов ЛО смесей № 1–6 показывает перспективность использования для СЛС композиций ПК и П12 с наплавочными порошками. При этом важна возможность обработки как тонких слоев композиций для прецизионного спекания отдельных сечений объемных изделий, так и толстых слоев — для ускорения всего процесса спекания [202].

Основной проблемой при послойном спекании исследуемых композиций является наличие напряжений. С одной стороны, они не позволяют равномерно наносить на уже спеченную поверхность следующий слой исходного порошка, а с другой — изменяют форму будущего изделия. В связи с этим изучалась возможность изменения уровня деформаций и глубины спекания за счет варьирования не только мощности и скорости сканирования ЛИ, но и степени перекрытия ЗЛВ. Очевидно, что сниженные мощности ЛВ или увеличение скорости сканирования приводит к уменьшению как глубины спеченного слоя, так и уровня стягивающих напряжений, и наоборот. Однако при этом спекаемые слои становятся столь тонкими (рис. 4.3), что создаются трудности с нанесением следующего слоя порошка из-за возможности разрушения предыдущего. Уменьшение степени перекрытия ЗЛВ с 0,5 до 0 также улучшает однородность формы спекаемой поверхности, но толщина спеченного слоя при этом падает, например для смеси № 5 с 1,7 до 0,5 мм ($P = 3,9$ Вт, скорость сканирования $v = 62,3$ мм/с).

Переход на другую длину волны ЛИ ($\lambda = 10,6$ мкм) был реализован в экспериментах по спеканию порошков на базе непрерывного CO_2 -лазера ИЛГН-701 (см. описание станда в гл. 2, разд. 2.2) [203, 204]. Облучение порошков и порошковых смесей проводилось в диапазоне средней мощности излучения 0,3–4 Вт. Для этой цели выходное излучение CO_2 -лазера ослаблялось дисковыми ослабителями, которые уменьшали среднюю мощность излучения и одновременно модулировали излучение во времени. ЛИ фокусировалось на поверхность порошка линзой из ZnSe с просветляющим покрытием и фокусным расстоянием 200 мм. Мощность излучения, падающего на поверхность порошка, контролировалась с помощью прибора ИМО-2 Н. При этом интенсивность сфокусированного лазерного пучка на поверхности облучаемого порошка изменялась в пределах 10^2 – 10^3 Вт/см². Для предотвращения перегрева отдельных частей спекаемого образца в конце каждого отдельного прохода в точках остановки координатного стола ЛИ отсекалось механической задвижкой с помощью управляющей программы. Вследствие ослабления излучения дисковыми ослабителями ЛИ было промодулировано во времени с частотой 6 Гц для средней мощности излучения < 4 Вт и 12 Гц для средней мощности 4 Вт. Продолжительность каждого импульса воздействия равнялась ~ 1 мс для мощности < 4 Вт и ~ 1,4 мс для мощности 4 Вт. Это давало дополнительные преимущества при облучении порошков в сравнении с облучением непрерывным излучением в виде уменьшения энергозатрат на спекаемый объем, приводя к уменьшению зоны термического влияния и термических искажений.

В качестве исследуемых порошков были выбраны ПК марки ЛЭТ-7,0, ПА марки П12, составлялись смеси ПК или ПА с латунным порошком (ПЛ) типа ПР-19М-01. Диапазон пропорций смесей порошков был от 1 : 12 до 1 : 20.

Первоначально также была предпринята попытка исследования спекаемости чистых порошков ПК и ПА при воздействии излучения CO_2 -лазера. Проведенные экс-

перименты показали, что практически во всем исследуемом диапазоне интенсивности ЛИ получаемые монослои ПК имели остаточные напряжения, что приводило к их искажению. При этом необходимо отметить небольшую особенность, наблюдавшуюся и при ЛО с $\lambda = 1,06$ мкм. Искажению подвергался только начальный край получаемого плоского слоя, тогда как на конечном краю слоя искажения отсутствовали. Это говорит о том, что если в начальные моменты облучения температура основного объема порошка равна комнатной, то к концу облучения окружающий объем порошка успевает заметно прогреться, а это приводит к снижению термических напряжений. Это можно понять, так как теплоемкость полимеров в 3–5 раз выше, чем у металлов и теплопроводность на два порядка меньше, чем у стали (см. табл. 3.1, 3.5). Слабое перераспределение вводимой энергии в объем полимерного материала вызывает неравномерный нагрев отдельных участков образца с разными скоростями нагрева и охлаждения, что в конечном итоге приводит к образованию остаточных напряжений. Монослои спеченного ПК без искажений получались при уровне вводимой в облучаемое пятно мощности $\leq 0,7$ Вт. Это соответствует уровню подводимой энергии не более $0,53$ Дж/мм² (см. формулу (3.2)). В работе [28] поликарбонат успешно спекается в диапазоне энергий $0,04$ – $0,12$ Дж/мм². Однако в нашем случае силы сцепления частиц в таких спекаемых слоях были настолько малы, что монослои разрушались под воздействием, лишь несколько превышающим их собственный вес. На наш взгляд (это подтверждают и проведенные расчеты в разд. 3.5.2, 3.6), определенный успех при спекании чистого ПК на длине волны $\lambda = 10,6$ мкм в отличие от $\lambda = 1,06$ мкм мог бы быть достигнут при предварительном подогреве объема порошка перед ЛО. Это поможет сгладить возникающие термические напряжения и получать более толстые монослои. В настоящее время такая идея реализована в технологических установках Sinterstation фирмы DTM и в нашем экспериментальном стенде разд. 2.2.

Спекание чистого ПА на длине волны $\lambda = 10,6$ мкм в отличие от $\lambda = 1,06$ мкм оказалось в этом смысле менее перспективным, поскольку получению монослоев ПА без искажений препятствовало следующее обстоятельство. Динамика спекания чистого ПА в начальные моменты времени аналогична спеканию чистого ПК. При уровне интенсивности ЛИ, обеспечивающем спекание без деформаций, первоначально формируется плоский монослой, в котором силы сцепления частиц \sim веса получаемого слоя. Но при дальнейшем сканировании поглощенное излучение прогревает объем свободно насыпанного порошка и происходит резкий переход к плавлению и деструкции (см. комментарий выше по поводу кривой 2 на рис. 4.3, а). Поэтому после охлаждения полимера из расплава возникает значительная усадка из-за различий в коэффициентах объемного расширения до и после плавления. Это приводит к появлению внутренних напряжений в переплавленном слое и к его значительным искажениям.

Для дозирования поступающей в спекаемый объем энергии, помимо модуляции ЛИ, было предложено, как на YAG:Nd³⁺-лазере [182], использовать смеси полимерных порошков с порошками металлов, сильно отражающих излучение СО₂-лазера [204]. При этом, как известно из [205] и наших исследований (см. также разд. 3.4), основное поглощение ЛИ при $\lambda = 10,6$ мкм должно происходить уже на частицах полимерного порошка. Таким образом, дозировка поступающей в спекаемый объем энергии осуществляется двумя механизмами. Во-первых, отражением и рассеянием ЛИ на поверхности частиц металлического порошка, попадающих

в пятно фокусировки. Во-вторых, полимерным порошком, который одновременно является связующим для металлической матрицы.

Результаты спекания плоских монослоев этих порошковых композиций представлены на рисунках 4.4, 4.5. Далее обратимся к анализу этих результатов. На рис. 4.4 представлены результаты спекания отдельных монослоев композиции ПЛ + ПК в за-

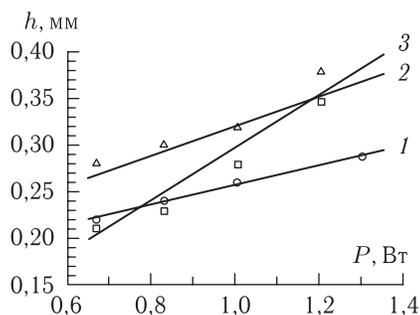


Рис. 4.4. Зависимость толщины спекания плоских монослоев композиции ПЛ + ПК от мощности ЛИ в пятне нагрева при скорости сканирования луча $V = 400$ мм/мин; соотношение компонентов: 1 — 12 : 1, 2 — 16 : 1, 3 — 20 : 1

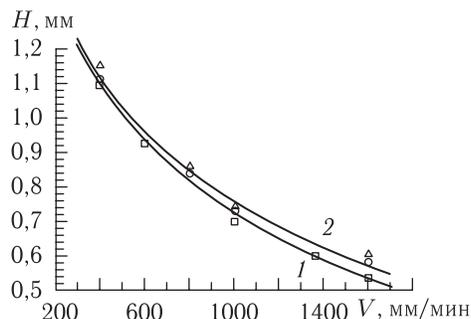


Рис. 4.5. Зависимость толщины монослоя от скорости сканирования излучения для композиции ПЛ + П12 при мощности ЛИ в пятне фокусировки 4 Вт для весовых соотношений: 1 — 16 : 1; 2 — 20 : 1

висимости от мощности ЛИ в пятне нагрева при постоянной скорости сканирования луча. Из графика видно, что толщина спекаемого слоя увеличивается с ростом мощности излучения. При увеличении весового отношения металлического порошка в композиции с 12 : 1 до 16 : 1 для всего диапазона мощности ЛИ происходит рост толщины спекаемого объема. Это можно объяснить повышением теплоотвода в глубь объема композиции и прогревом до температуры спекания прилегающих к спекаемому слою областей порошка. Если предположить, что температуропроводность композиции 16 : 1 a_1 больше температуропроводности композиции 12 : 1 a_2 (см. также уравнения (2.13), (2.14) и рассуждения там), и принять механизм энергоотвода теплопроводностью, то толщины слоев для двух композиций

$$h_1 \sim \sqrt{a_1 \tau_1}, \quad h_2 \sim \sqrt{a_2 \tau_1}, \quad (4.1)$$

где $\tau_1 = d_n/v$ — характерное время ЛВ, d_n — диаметр сфокусированного лазерного пучка, v — скорость сканирования ЛИ. Следовательно, они соотносятся так: $h_1 = \sqrt{a_1/a_2} h_2$, т. е. $h_1 > h_2$. Это соотношение прослеживается и для более высоких скоростей сканирования. Однако для весового отношения 20 : 1 характер зависимостей изменяется (см. рис. 4.4 — кривая 3 пересекает кривые 1 и 2). Очевидно, здесь сказываются потери мощности ЛВ на нагрев объема металлической матрицы, что отчетливо наблюдается на этой зависимости при относительно малых уровнях вводимой в композицию лазерной энергии. Однако при увеличении мощности излучения потери на нагрев объема композиции компенсируются, и при мощности излучения в пятне нагрева $P = 1,2$ Вт толщина спекаемого объема сравнивается с толщиной

слоя при весовом отношении 16 : 1. При этом необходимо отметить, что уровень деформаций для композиции 20 : 1 из исследованных минимален.

Попутно отметим, что исследование зависимости толщины спекаемого слоя h от мощности ЛИ в пятне нагрева P для композиции ПЛ + ПК было проведено при шаге координатного стола перпендикулярно направлению сканирования излучения, равном 0,2 мм, что соответствует степени перекрытия пучка в этом направлении $\sim 60\%$. При этом верхняя поверхность спекаемого слоя была ровная, а нижняя имела заметную шероховатость. Для устранения шероховатости нижней границы спекаемого монослоя исследовали зависимость шероховатости поверхностей и толщины спекаемого слоя от шага координатного стола по горизонтальной координате или от степени перекрытия лазерного пучка поперек направления сканирования. Оказалось, что с увеличением степени перекрытия пучка толщина монослоя растет, а шероховатость его поверхностей уменьшается.

Для выявления возможности получения спеченных монослоев максимальной толщины исследовалась зависимость толщины монослоя от скорости сканирования ЛИ. Такие исследования могут дать информацию о параметрах ЛИ, необходимых в процессе СЛС для получения максимального соответствия синтезируемой копии трехмерной компьютерной модели. Эти исследования позволяют также определить максимально возможные уровни мощности ЛИ, обеспечивающие спекание порошковых композиций без разрушения частиц порошка на верхней границе спекаемого объема. На рис. 4.5 представлен один из примеров зависимости толщины монослоя H от скорости сканирования $V_{\text{л}}$ излучения для композиции ПЛ + ПА при средней мощности ЛИ в пятне фокусировки 4 Вт для весовых отношений 16 : 1 и 20 : 1. Проводя аналогичные рассуждения, можно показать, что график этой зависимости имеет вид $H_1 = \sqrt{V_1/V_2} H_2$. Это говорит о теплопроводностном механизме переноса энергии в глубь композиции. В области малых скоростей сканирования значения H для обеих композиций слабо отличаются друг от друга, что, как мы видели выше, можно объяснить относительно большими значениями теплопроводности ПА и слабым отличием в весовых составляющих композиций. Заметные отличия проявляются лишь при относительно больших скоростях, что объясняется большей глубиной для изотермы, соответствующей температуре спекания.

Подводя итог исследованиям по влиянию P [Вт] и $V_{\text{л}}$ [см/с] ЛИ при СЛС монослоев металлополимерных порошковых композиций на длине волны $\lambda = 10,6$ мкм приведем обобщенный график зависимости глубины спекания от параметра A (рис. 4.6). При оптимизации режимов СЛС и для сведения к минимуму количества значимых параметров в работе [88] было предложено исключить геометрические константы процесса (R , K — радиус и коэффициент перекрытия пятна ЛИ) за счет введения параметра Эндрю:

$$A = \frac{P}{r_{\text{n}} V_{\text{л}}} \frac{r_{\text{n}}}{\Delta}, \quad (4.2)$$

где, кроме уже названных, Δ — расстояние между проходами лазерного луча. По смыслу A [Дж/м²] представляет собой поверхностную плотность энергии ЛИ, затрачиваемую на процесс синтеза. Заметим, что как введение параметра A , так и проведение оценок с его помощью, было известно еще с работ по лазерным технологиям материалов [157, 157, 227, 229].

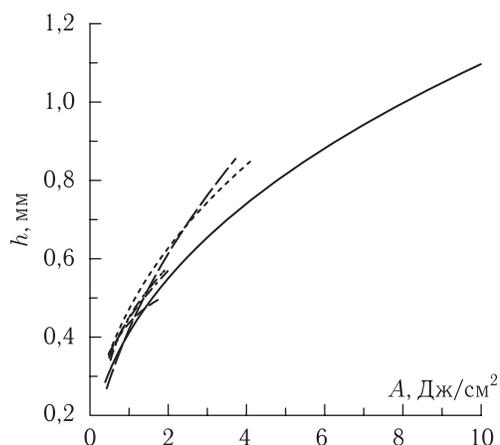


Рис. 4.6. Зависимость глубины спекания монослоев в металлополимерной порошковой композиции (никелевый наплавочный порошок ПГРС4 + поликарбонат ЛЭТ-7,0) от параметра Эндрю для различных составов смесей. Диаметр ЛИ 0,6 мм, ширина между проходами 0,2 мм.

Составы ПГРС4 + ПК: 1 – 8 : 1; 2 – 10 : 1; 3 – 12 : 1; 4 – 16 : 1; 5 – 20 : 1; 6 – 22 : 1

Как видно, кривые 1 и 6 пересекают остальные кривые (2–5) на зависимости $h = h(A)$. Другими словами, хотя на этих смесях и реализуется теплопроводный механизм распространения лазерной энергии в глубь порошкового объема, но как «малое» так и «большое» количество металла в МПК является неоптимальным при послойном СЛС. На значимость этого вывода будет обращено дополнительное внимание в разд. 4.3 и разд. 6.2.

4.3. Деструкция поликарбоната при СЛС МПК

Исследования показали, что выбор оптимальных режимов для технологии СЛС, т. е. режимов, при которых создание объемного изделия происходит без расслоения, деформации и т. п., требует, в том числе, знаний о характере поведения полимера при лазерном спекании названных порошковых сред. Предложенные МПК, как и порошки, их составляющие, являются новым объектом исследования. Скоростной нагрев и направление последующей деструкции полимеров при ЛВ принципиально отличается от традиционного поведения полимеров при медленном нагреве. Учитывая это, выбор оптимального режима синтеза можно сделать, только изучив влияние ЛИ на структуру и свойства используемого полимера. О принципиальности этого вопроса говорилось по многим публикациях по СЛС чистых полимеров [12, 25, 28, 41, 63, 207, 213]. Поэтому также изучалась кинетика процесса деструкции ПК марки ЛЭТ-7,0 в МПК в процессе СЛС [206].

Перед смешением поводелась сушка ПК. Высушенные полимер и наполнитель (в данных экспериментах это был латунный порошок), взятые в соотношении 1 : 4, 1 : 6 и 1 : 10 по массе, помещали в герметично закрытый сосуд, заполненный металлическими шариками разного диаметра (0,2–0,5 мм), и встряхивали на вибраторе марки «Chirana» (ЧССР) в течение трех часов для получения однородной композиции.

Для выбора оптимального режима спекания также варьировали мощность ЛИ P и скорость сканирования v , а размер пятна ЛВ оставался постоянным и был со-

измерим с размерами частиц спекаемого материала ~ 50 мкм. При этом о качестве спекания судили визуально, по наличию следов коксования (деструкции полимера) на поверхности спеченного образца и по прочности сцепления между частицами у спеченных образцов. Очевидно, что полная деструкция полимера приведет к разрушению связей между частицами металлического скелета. Более подробно методика и результаты поиска области оптимальных режимов спекания монослоев изложены в разд. 4.8–4.9 и в [208]. Затем, опираясь на установленную область режимов синтеза, проводили послойное спекание уже объемных образцов размером $\sim 15 \times 14 \times 17$ мм.

Определение плотности синтезированных образцов проводили по методу Архимеда. Плотность материала вычисляли по формуле

$$\rho = \frac{m_1 \rho_n}{(m_2 - (m_3 - m_4)) \rho_n - m_5 \rho_1}, \quad (4.3)$$

где m_1 — масса образца, взвешенного на воздухе; m_2 — масса образца с защитным слоем, взвешенного на воздухе; m_3 — масса образца с защитным слоем, взвешенного в жидкости, m_4 — масса подвески в жидкости, m_5 — масса защитного слоя, ρ_n — плотность защитного слоя парафина, ρ_1 — плотность иммерсионной жидкости (воды), при 23 °С бралась равной 0,99755 г/см³. Результаты измерений представлены на графике (рис. 4.7). Видно, что увеличение мощности ЛВ приводит к возрастанию

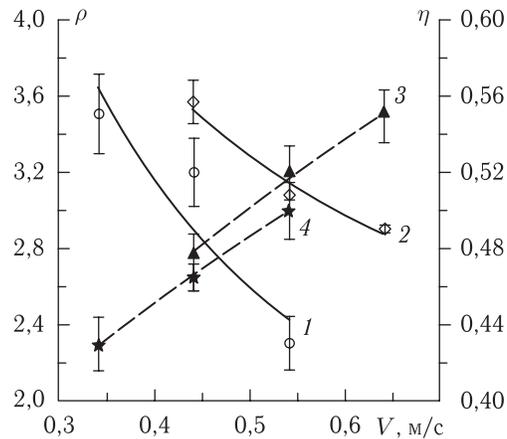


Рис. 4.7. Зависимость плотности ρ (1, 2) и характеристической вязкости η (3, 4) спеченных изделий от скорости сканирования ЛИ V при мощности ЛВ $P = 2,13$ Вт (1, 3) и $P = 2,95$ Вт (2, 4). Порошковая композиция ПК + латунь 1 : 10

плотности, а увеличение скорости сканирования лазерного луча по спекаемой поверхности приводит к ее снижению. В ряде случаев ρ оказывается даже меньше насыпной плотности композиции до ЛО ($\rho_{исх} \approx 3,4$ г/см³). Это обусловлено активным испарением мономеров при ЛВ. Действительно, синтезируемые изделия обладают развитой системой пор, что является основанием (см. также гл. 6) для рекомендации их к использованию в качестве мембран и фильтрующих элементов [343, 345]. Широкие возможности по управлению структурой пор еще на стадии компьютерного моделирования изделий позволяет надеяться на востребованность промышленностью таких «интеллектуальных» продуктов.

Определение степени отверждения материала по соотношению в нем фракции гель-золь основано на способности растворяемой части полимера (золь-фракции), не связанной в полимерную сетку (гель-фракции), вымываться органическим растворителем. Результаты оценки растворяющей способности ПК представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1
Качественное и количественное определение растворимости ПК ЛЭТ-7,0

Растворитель	Растворимость		Растворяющая способность
	$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	$T < T_{\text{кип}}$ растворителя	
Диметилформамид	Не растворим	Не растворим	—
Циклогексанон	Не растворим	Не растворим	—
1,2-Дихлорэтан	Ограниченная растворимость	Растворим	—
Диоксан	Растворим	—	0,63
Хлороформ	Растворим	—	0,77
Нитробензол	Растворим	—	0,70

Количественное определение золь-фракции проводилось с помощью экстрактора Сокслета, работавшего в автоматическом режиме. По полученным данным рассчитывали количество золь-фракции S (%) по формуле:

$$S = \frac{(m_1 + m_2) - m_3}{m_2 \cdot dm} \cdot 100 \%, \quad (4.4)$$

где m_1 — масса патрона, m_2 — масса навески испытуемого образца, m_3 — масса патрона и образца после экстракции, dm — массовая доля ПК в МПК. По полученному значению золь-фракции определяли степень сшивания полимера J :

$$J = \frac{1}{S + \sqrt{S}}. \quad (4.5)$$

Результаты исследования изображены на графике (рис. 4.8). Его анализ показывает, что увеличение энергозатрат от лазерного источника (т. е. увеличение мощности ЛВ или/и снижение скорости сканирования) ведет к закономерному снижению золь-фракции ПК и увеличению степени сшивания, что свидетельствует об активной деструкции полимерной составляющей. Интересно отметить, что увеличение доли ПК в порошковой смеси приводит к возрастанию S (см. кривые 3–5) и J (кривые 8–10). Следовательно, можно еще раз подчеркнуть, что избыток полимера в МПК не менее вреден, чем его недостаток. Действительно, теплопроводность ПК ниже чем металла (см. табл. 3.5), поэтому большое количество ПК приводит к ухудшению теплоотвода из зоны воздействия, т. е. чрезмерному перегреву смеси. И наоборот, малое количество ПК плохо «склеивает» металлический каркас будущего объемного изделия либо приводит к последующему расслоению.

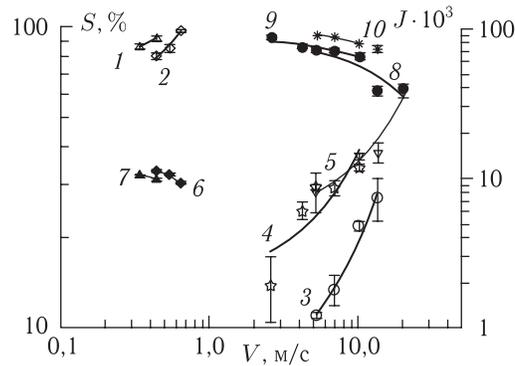


Рис. 4.8. Логарифмические зависимости количества золь-фракции S (1–5) и степени сшивания полимера J (6–10) от скорости сканирования ЛИ V при мощности ЛВ $P = 2,13$ Вт (1, 7), $P = 2,95$ Вт (2, 6) и $P = 0,7$ Вт (3–5, 8–10). Доля полимерной составляющей 9,1% (3, 8); 14% (4, 8); 20% (5–10) от общей массы МПК

Средневязкостную молекулярную массу ПК определяли вискозиметрическим методом. Согласно уравнению Марка–Хаувинка–Куна

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (4.6)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость раствора, дл/г, K и α — константы для данной системы полимер–растворитель, взятые при определенной температуре. Для растворов ПК с молекулярной массой 15000–200 000 в хлороформе при 25 °С рекомендуется [209] использовать значения констант $K = 3,15 \cdot 10^4$ и $\alpha = 0,76$. Для исследования использовали вискозиметр марки ВПЖ-2 с диаметром капилляра $d = 0,34$ мм, так что время истечения растворителя изменялось в пределах от 100 до 200 с.

При вискозиметрическом определении молекулярной массы полимеров характеристическая вязкость находилась путем экстраполяции на бесконечное разбавление измеренных значений приведенной вязкости ($\eta_{уд}/c$):

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{отн} - 1}{c} \right), \quad (4.7)$$

где $\eta_{уд}$ — удельная вязкость раствора, $\eta_{отн}$ — относительная вязкость раствора. Расчет характеристической вязкости проводили по упрощенной схеме А. А. Берлина по интерполяционным таблицам относительной вязкости одной концентрации раствора, которую рассчитывали по формуле

$$\eta_{отн} = \frac{\tau_{р-ра}}{\tau_{р-ля}}, \quad (4.8)$$

где $\tau_{р-ра}$ — время истечения раствора, $\tau_{р-ля}$ — время истечения растворителя.

Аналогично проводили измерение времени истечения растворов полимера, начиная с раствора меньшей концентрации. По полученным значениям рассчитывали относительную и приведенную вязкости, после чего графической экстраполяцией на бесконечное разбавление находили значение характеристической вязкости и по уравнению (4.6) рассчитывали молекулярную массу полимера. Результаты расчета η представлены на рис. 4.7. Оценки показывают, что характерные значения молекулярной массы после лазерного спекания лежат в интервале $M = (13–30) \cdot 10^3$ (исходные

значения $\eta = 0,72$, $M = 42 \cdot 10^3$ для данной ПК марки ЛЭТ-7,0 взяты из ГОСТа на ПК ЛЭТ-7,0 — Т4-6-06-68-90). Для сравнения укажем также, что СЛС чистых поликарбонатов также приводит к снижению молекулярной массы в этом же диапазоне (~ 17500 по данным [28]).

Одним из эффективных методов исследования термоокислительной деструкции является ИК-спектроскопия, так как с ее помощью можно наблюдать за изменением химической структуры макромолекулы полимера [205]. Поскольку спектры всех ароматических ПК очень интенсивны, то для их снятия отливали пленки толщиной 1 мкм, предварительно растворив ПК в хлороформе. ИК-спектры записывались на инфракрасном спектрофотометре марки ИКС-29 (Россия) в области от 400 до 4200 см^{-1} . Измерения показали, что видны все основные характеристические полосы поглощения ароматических поликарбонатов: полоса колебания ν (СН), бензольного кольца при 3010 см^{-1} ; полоса колебания ν (С=О) при 1770 см^{-1} ; полоса антисимметричного валентного колебания карбонатной группы О–С–О, проявляющаяся в области от 1165 до 1235 см^{-1} ; полоса симметричного валентного колебания О–С–О при 1010 см^{-1} . Они присутствовали как на исходных, так и на обработанных ЛИ образцах, с незначительным изменением интенсивности после ЛО.

Активационный характер деструкции ПК при ЛВ отмечен во многих работах. Процесс спекания (изменения пористости) полимера при ЛВ может быть описан формулой Френкеля вида [12, 25, 28, 68, 88, 207, 213]:

$$\frac{d\theta}{dt} = -k\theta, \quad (4.9)$$

где θ — пористость, а коэффициент k имеет аррениусовскую зависимость вида $A \exp(-E/RT)$. Причем значения предэкспоненциального множителя и энергии активации для поликарбоната разнятся от работы к работе:

$$k = 8,84 \cdot 10^{16} \exp(-41700/RT), \quad E = 41,7 \text{ ккал/моль (174,5 кДж/моль)} \quad (4.10)$$

[12, 213];

$$k = 4,8 \cdot 10^7 \exp(-39500/RT), \quad E = 39,5 \text{ ккал/моль (164,8 кДж/моль)} \quad (4.11)$$

при $300 \text{ }^\circ\text{C} < T < 400 \text{ }^\circ\text{C}$ [88];

$$k = 4,8 \cdot 10^7 \exp(-33000/RT), \quad E = 33,0 \text{ ккал/моль (138,1 кДж/моль)} \quad (4.12)$$

при $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ [88];

$$k = 1 \cdot 10^{13} \exp(-55000/RT), \quad E = 55,0 \text{ ккал/моль (230,1 кДж/моль)} \quad (4.13)$$

при $400 \text{ }^\circ\text{C} < T$ [88].

В работе [25] при СЛС нейлона и полиамида, которые имеют как кристаллическую, так и аморфную структурные области, величину k вообще предлагается определять так:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \exp(-\beta X^n),$$

где $\exp(-\beta X^n)$ вклад кристаллической составляющей, X — ее объемная доля, β и n — коэффициенты, определяемые из эксперимента. В процессе полимеризации–деполимеризации наблюдается поглощение (выделение) тепла ΔH ($\sim 13,8$ ккал/моль

в [207], ~ 525 Дж/г [88]), что необходимо учитывать при решении тепловых задач СЛС [88, 207]:

$$Q_{\text{pol}} = -\rho X_{\text{pol}} \frac{\Delta H}{M_0} \frac{d(W/W_0)}{dt}. \quad (4.14)$$

Здесь ρ — плотность полимера, X_{pol} — его объемная доля в смеси, M_0 — исходная молекулярная масса, W , W_0 — масса полимера до и после опыта. Однако оценки показывают, что Q_{pol} по абсолютной величине мала по сравнению с другими членами в правой части уравнения теплопроводности (3.75).

Для изучения кинетических параметров лазерной деструкции ПК проводили термографические (ТГ) и дифференциальные ТГ (ДТГ) исследования термической деструкции полимера в МПК различного состава после СЛС в среде азота и термоокислительной деструкции для оценки влияния на этот процесс кислорода воздуха — в воздушной среде. Термический анализ выполняли на дериватографе марки «Паулик–Паулин–Эрдей» (Венгрия) в диапазоне температур от 20 до 700 °С. Для анализа использовали корундовые тигли. Масса навески составляла 31 мг. ТГА проводили и в динамическом режиме со скоростями нагрева 5, 10 и 20 °С/мин, точность определения температур была ± 2 °С. В качестве вещества для калибровки использовали $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Эталонном для ДТА являлся порошок Al_2O_3 .

В результате проведенных исследований были получены кривые ТГ (W , %), описывающие изменение массы образца полимера в процессе его термического разложения и кривые ДТГ (W/W_0 , %; рис. 4.9), характеризующие скорость изменения массы в различные моменты процесса деструкции для образцов ПК до и после

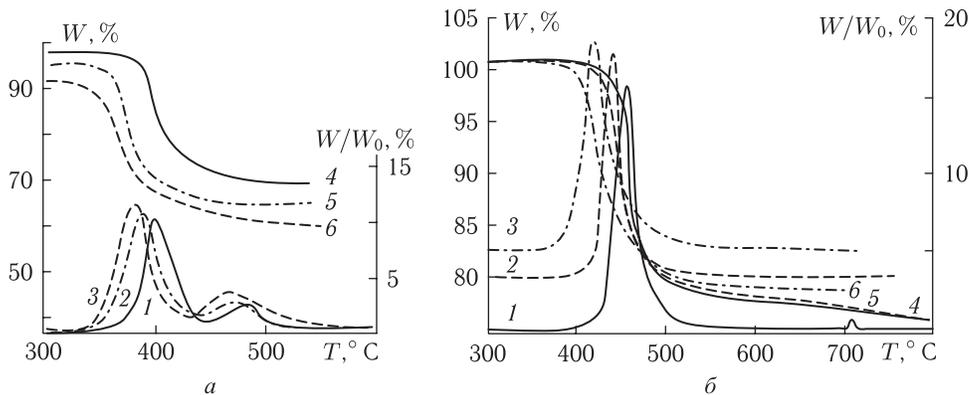


Рис. 4.9. Изменение массы образца W (4–6) и относительной массы образца W/W_0 (1–3) при различных скоростях нагрева V_n в воздушной среде (а) и среде азота (б) в зависимости от температуры. Порошковая композиция ПК + латунь 1 : 10. Сплошная линия — $V_n = 20$ °С/мин; штрих-пунктирная — 10 °С/мин; штриховая — 5 °С/мин

лазерного спекания, а также для составов МПК 1 : 4, 1 : 6 и 1 : 10. По полученным кривым (рис. 4.9) определяли $T_{\text{ст}}$, $T_{\text{пл}}$, тепловой эффект плавления $Q_{\text{пл}}$, $T_{\text{нид}}$, тепловые эффекты процесса деструкции. Из сравнения кривых на рис. 4.9 видно, что термическая деструкция более интенсивна, чем окислительная, а увеличение скорости нагрева смещает пики ДТГ в область более высоких температур. Можно предположить, что скоростной лазерный нагрев не приводит к полной деструкции ПК именно за счет эффекта смещения.

Для оценки кинетических параметров деструкции ПК использовали метод Киссенджера [210], в основе которого лежит зависимость вида

$$\ln \frac{\Phi}{T_m^2} = \ln \frac{nRAW_m^{n-1}}{E} = \frac{E}{RT_m}, \quad (4.15)$$

где Φ — скорость нагрева образца в ТГА; T_m — температура максимальной скорости потери веса (определяется по данным ДТГ); E — энергия активации; n — порядок реакции; A — предэкспоненциальный множитель; W_m — вес образца при максимальной потере веса. График зависимости $\ln(\Phi/T_m^2) = f(1/T_m)$ отсекает на оси ординат отрезок, величина которого определяет предэкспоненциальный множитель A , а угол наклона прямой к оси абсцисс — величину энергии активации E реакции деструкции. Обсчет графиков проводили, используя систему MathCAD. Результаты обработки дериватограмм представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Кинетические константы ПК в МПК различного состава, определенные методом Киссенджера

Содержание ПК в МПК, мас. %	Энергия активации E , кДж/моль		Предэкспоненциальный множитель A , с ⁻¹	
	воздух	азот	воздух	азот
20,0	31,8	95,9	$7,6 \cdot 10^5$	$2,8 \cdot 10^6$
14,3	85,4	138,4	$7,2 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^9$
9,1	113,3	138,4	$1,2 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^9$

К сожалению, зарубежные исследователи, в отличие от нас, не пытались анализировать отдельно окислительную и термическую деструкцию, поэтому трудно напрямую сопоставить результаты по A и E из табл. 4.2 с данными (4.10) [12, 88, 213]. Между тем из табл. 4.2 видно, что энергия активации деструкции в азоте существенно больше, чем на воздухе, а увеличение доли ПК в порошковой смеси снижает активность процессов разложения. Анализ ТГ и ДТГ подтверждает релаксационный характер процессов деструкции, о чем свидетельствуют и значения степени разложения, которая характеризует долю разложившегося вещества: при $T = 600$ °С и $V_n = 20$ °С/мин она составляет ~ 21 %. Аналогичное влияние оказывает и присутствующий в композиции наполнитель. С увеличением его содержания в композиции температура максимальной скорости потери веса образца в процессе термоокислительной деструкции увеличивается, так как возрастает роль экранирующего фактора, температурный интервал деструкции полимера смещается в область более высоких температур, степень разложения в этом случае при одной и той же температуре уменьшается.

Подводя итоги этого раздела отметим, что методами пикнометрии, количественного определения золь/гель-фракции на экстракторах Сокслета, вискозиметрии, ИК-спектрометрии, дериватографии (ТГ- и ДТГ-анализ) исследовано влияние ЛИ на кинетику процесса деструкции ПК в МПК при СЛС.

1. Было показано, что плотность спекаемых изделий может оказаться ниже исходной насыпной и лежит в интервале 2,4–3,7 г/см³, что позволяет рекомендовать

синтезируемые послойно изделия для использования в качестве мембран и фильтрующих элементов (см. гл. 6).

2. По содержанию золь/гель-фракции можно сказать, что полного разрушения ПК при ЛВ не наблюдается. При этом оптимальное количество ПК в МПК должно быть $\sim 1 : 6$. Малое количество полимера не удержит («не склеит») металлический скелет, и объемные изделия будут расслаиваться, а при большом количестве ПК теплоотвод от лазерного источника будет хуже и полимер, видимо, разложится. Сравнение описанных выше измерений с исходными значениями по характеристической вязкости и молекулярной массе ПК подтверждает этот вывод.

3. Активационный характер термоокислительной деструкции существенно уменьшается при росте содержания ПК, но сравнение вычисленных выше энергий активации термической и окислительной деструкции по абсолютным величинам показывает, что термическая деструкция играет преобладающую роль при СЛС.

Ниже в гл. 6 (разд. 6.3.1) мы вернемся к вопросам свойств полимера и его роли в МПК. На конкретных примерах будут обсуждаться результаты стойкостных испытаний (коррозионное старение изделий из МПК в условиях, максимально приближенных к эксплуатационным), сопоставление свойств изделий, синтезированных методом СЛС из МПК, при одних и тех же режимах спекания, но с применением разных марок полимера (ЛЭТ-7,0 и ЛЭТ-3,5). Другой пример деструкции полимера с пьезосвойствами будет проанализирован в разд. 6.6.

4.4. Условия СЛС монослоев биметаллических порошковых композиций

Первые экспериментальные исследования продемонстрировали достоинства метода СЛС, но вместе с тем и обозначили круг основных проблем на пути его практической реализации. К числу таких проблем, в первую очередь, относятся: слияние расплавленного порошка в отдельные капли (см. также разд. 4.5.1 и работы [58, 67, 70, 74, 75, 82, 128]), образование пор в процессе спекания объемов, возникновение напряжений и деформаций при свободном послойном спекании [67, 70, 88, 216]. Подбор оптимальных режимов ЛВ и использование знаний о механизме жидкофазного СЛС порошковых композиций, один из компонентов которых имеет значительно меньшую температуру плавления, позволяют решать данные проблемы. В качестве дополнения могут осуществляться объемный подогрев порошковой композиции в процессе СЛС, печной отжиг сформированного изделия и инфильтрация его наполнителем. В частности, как показано в работах [13, 14], в результате печного отжига в структурах, сформированных методом жидкофазного СЛС из биметаллических порошковых композиций (БПК), образуются интерметаллидные фазы.

Изучалось влияние состава БПК на основе латунного порошка ПГ-19М-01, саморасплавляющегося никелевого порошка ПГСР-4, алюминиевого порошка АСД4 и порошков оловянно-свинцовых припоев ПОССУ 30-2 и ПО-2 (табл. 3.2) на особенности протекания послойного жидкофазного СЛС. Было проведено сопоставление процесса жидкофазного СЛС с процессами лазерной пайки [220, 222], легирования [221, 159-169] и СЛС тугоплавких компонентов [13, 14, 40, 45, 67, 74, 82, 219] указанных порошковых композиций в сочетании с последующим дополнительным печным нагревом сформированных слоев [191, 218].

Обработка проводилась по следующим двум схемам. В первом случае движущийся лазерный луч сканировал в процессе спекания по поверхности неподвижной порошковой смеси, формируя последовательно проход за проходом квадрат. Во втором случае неподвижный лазерный луч спекал порошковую смесь, перемещаемую на платформе в горизонтальной плоскости так, чтобы воспроизводился путь луча, аналогичный первому случаю.

В качестве источников ЛИ использовались технологические установки на основе твердотельных YAG:Nd-лазеров. При реализации первой схемы использовалась лазерная маркировочная установка Квант-60, работающая в непрерывном режиме, при реализации второй схемы использовался технологический лазер Квант-15, работающий в режиме одиночных импульсов свободной генерации. Длительность лазерного импульса составляла ~ 5 мс, энергия в импульсе изменялась от 2,5 до 5,5 Дж, что при фокусировке излучения в пятно диаметром ~ 1 мм соответствовало изменению плотности мощности от $6,4 \cdot 10^4$ до $1,4 \cdot 10^5$ Вт/см². Коэффициент перекрытия отдельных пятен составлял 0,5.

Размер фракций использованных БПК контролировался ситовым анализом. Частицы латунного порошка имели размеры 50–100 мкм, никелевого — 40–60 мкм, алюминиевого — 30–40 мкм, оловянно-свинцовых припоев — 30–40 мкм.

Реализовывался процесс многослойного жидкофазного СЛС, при котором последовательное спекание слоя за слоем осуществлялось в условиях свободно насыпаемой БПК, предварительно перемешанной при заданном соотношении составляющих компонентов.

Жидкофазное СЛС сопоставлялось с процессом лазерной пайки. В последнем случае в качестве одного из вариантов латунный порошок предварительно подвергался химическому травлению в течение 5–10 мин в 10%-м растворе FeCl₃, затем в течение 2–3 мин в 30%-м растворе HNO₃ и на завершающем этапе погружался в 10%-й раствор канифоли в спирте. После этого порошок латуни просушивался и смешивался с порошком оловянно-свинцового припоя, образуя БПК с наперед заданным соотношением составляющих компонентов.

Дополнительно на установке Квант-15 осуществлялось СЛС отдельно латунного порошка. Сформированные хрупкие слои, рассыпавшиеся при прикосновении к ним, помещались затем в печь, нагревались в течение 2 ч до 830 °С, выдерживались при данной температуре 1 ч и затем медленно охлаждались вместе с печью до комнатной температуры.

На рис. 4.10–4.12 представлены результаты спекания на установке Квант-60 БПК на основе смесей порошков алюминия с припоем. Увеличение скорости сканирования лазерного луча V_n при фиксированной мощности (рис. 4.10) приводит к уменьшению глубины спекаемых слоев так, что они начинают рассыпаться от прикосновения (при $V_n > 2,2$ см/с). Соответствующая этим режимам плотность мощности Q и время теплового воздействия t в приближении одномерного нагрева полубесконечной среды поверхностным источником могут быть рассчитаны по известным формулам

$$Q = \frac{4P}{\pi d_n^2}, \quad t = \frac{d_n}{V_n}$$

(см. [157]), так как выполняется условие $d_n^2/4 \gg at$ ($a \sim 6 \cdot 10^{-4}$ см²/с для порошка алюминия по данным [179]). Стремление получить прочный спеченный монослой за счет уменьшения скорости сканирования v приводит к развитию процесса коагуляции

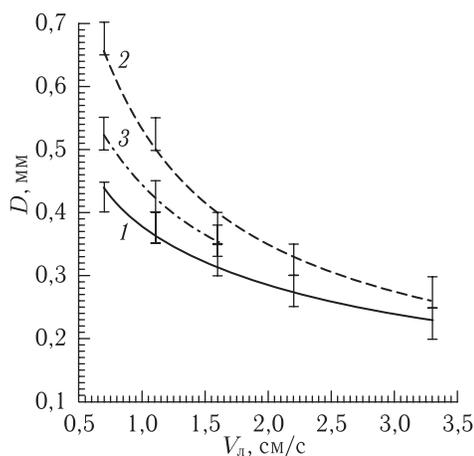


Рис. 4.10. Зависимость глубины спекания D в объеме БПК от скорости сканирования V_l лазерного луча ($d_n = 0,05$ мм): 1 — $P = 2$ Вт, 2 — $P = 3,1$ Вт (БПК: АСД4 + ПОССУ-30-2 = 2 : 1); 3 — $P = 3,1$ Вт (АСД4 + ПО-2 = 2 : 1)

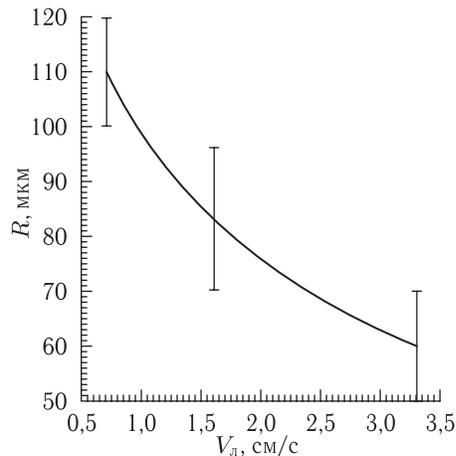


Рис. 4.11. Зависимость размера коагулированных частиц R БПК от скорости сканирования V_l ЛИ (режим см. на рис. 4.10, кривая 2)

частиц смеси (рис. 4.11), а следовательно и к росту размеров пор в формируемых объемах. Размеры коагулированных частиц определялись по делениям на окуляре оптического микроскопа МБС-9. С другой стороны, уменьшение скорости сканирования ведет к деформациям сжатия (рис. 4.12) в направлении роста спекаемых слоев,

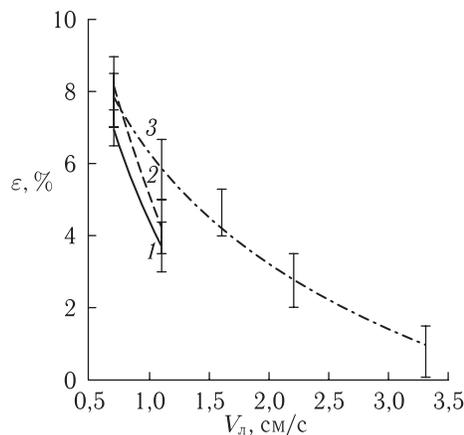


Рис. 4.12. Зависимость степени относительной деформации ϵ спекаемой формы от скорости сканирования V_l ЛИ (режимы см. на рис. 4.8)

выходящим за пределы упругой линейной области. Оценка степени деформации $\epsilon = (l^d - l)/l$ осуществлялась замером линейных размеров деформируемого спекаемого монослоя ($l^d \times d^d \times h$) и сопоставления их с изначально задаваемыми компьютером размерами этого монослоя ($l \times d = 10 \times 10$ мм) через управляющую движением ла-

зерного луча программу. Для исходного размера частиц смеси $\sim 30\text{--}40$ мкм, сопоставимом с d_p фокусировки лазерного луча, в результате СЛС имеет место практически линейная зависимость роста коагулирования частиц при уменьшении скорости сканирования. Оптическая микроскопия спеченных слоев показывает также, что кроме явления коагуляции частиц смеси наблюдается обволакивание частиц порошка Al расплавом припоя, причем на режимах со скоростями $V < 1,6$ см/с наблюдается его горение (окисление Al), тем более сильное, чем меньше скорость сканирования.

В результате проведенных исследований на установке Квант-15 было установлено, что жидкофазное СЛС реализуется при 35–40% содержании припоя в БПК. При этом в соответствии с данными, приведенными на рис. 4.13, хорошее сцепление по-

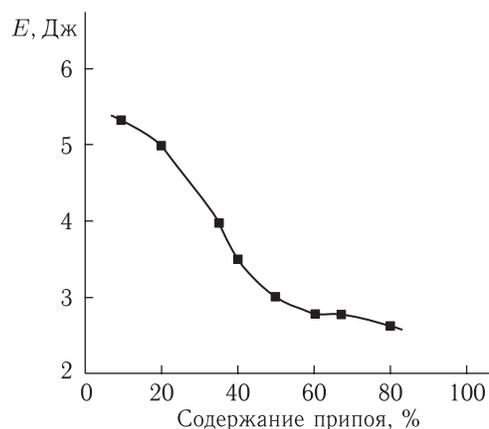


Рис. 4.13. Соотношение между оптимальной энергией лазерного импульса E (плотностью мощности Q) и содержанием припоя в БПК (латунь–припой) при ее жидкофазном СЛС

рошка латуни достигается при значениях энергии лазерного импульса $\sim 3,5\text{--}4,0$ Дж (плотность мощности $8,9 \cdot 10^4\text{--}1,0 \cdot 10^5$ Вт/см²). При меньшем или большем содержании припоя в БПК сцепление частиц порошка латуни ухудшается. Жидкофазное СЛС порошковой композиции, содержащей более 80% припоя, сопровождается ярко выраженным эффектом слияния в капли легкоплавкого компонента (припоя). Аналогично этому при содержании припоя менее 10% процесс СЛС, требующий в данном случае для своей реализации большей энергии лазерного импульса, сопровождается слиянием в капли тугоплавкого компонента (латуни).

Характерный вид структуры слоев, спеченных из БПК оптимального состава, показан на рис. 4.14. Видно, что выбранные режимы для реализации жидкофазного СЛС обеспечивают хорошее сцепление порошка латуни припоем без каплеобразования последнего. Также следует отметить наличие полос параллельно проходам ЛИ (см. об этом в разд. 4.5.1).

БПК оптимального состава на основе порошков латуни и припоя с добавкой канифоли обрабатывалась также на установке Квант-60. При этом было показано, что изменение d_p фокусировки ЛИ до размеров, сопоставимых с диаметром частиц порошковых фракций, при прочих параметрах ЛВ (скорость сканирования V_l , мощность излучения P), приводящих к эквивалентному результату по СЛС на Квант-15, ухудшает прочностные характеристики спекаемых слоев.

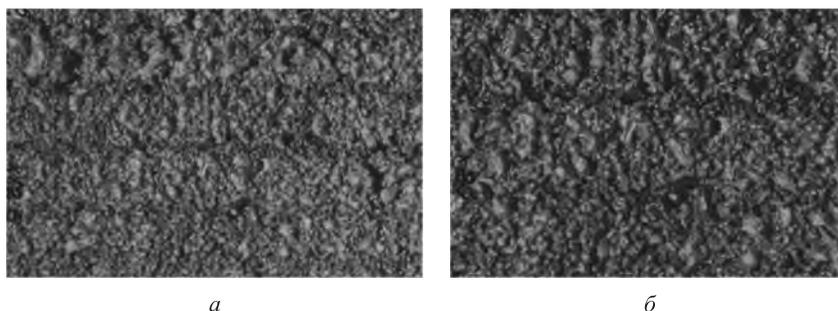


Рис. 4.14. Макроструктура спеченной БПК (латунь + припой) оптимального состава. Вид сверху. Увеличение: *a* — $\times 12,5$; *б* — $\times 20$

На рис. 4.15 представлены результаты спекания монослоев БПК на основе никелевого порошка с припоем и канифолью без предварительной подготовки к процессу СЛС. Анализ данных указывает на возможность получения хороших результатов по спеканию такого типа композиций. Увеличение d_n фокусировки ЛИ в два раза, при фиксированных V_l и P , приводит к уменьшению толщины спекаемого слоя.

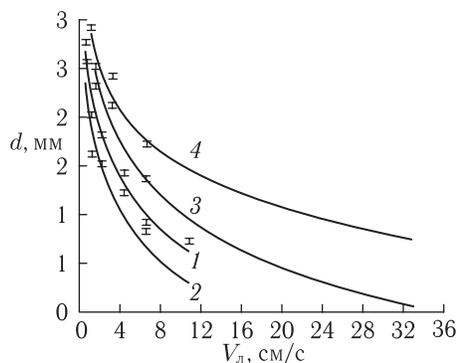


Рис. 4.15. Зависимость глубины спекания D в объеме от скорости перемещения V_l лазерного луча в БПК (ПГСР-4 + ПОССУ-30-2 + канифоль = 4 : 1 : 0,1): d_n , мм: 1, 2 — 0,1; 3, 4 — 0,05. Мощность P , Вт: 2, 4 — 4,5; 1, 3 — 7,1

Полученные результаты СЛС БПК типа металлический порошок — припой хорошо согласуются с данными работы [13] для порошковых смесей других составов. Основу такого согласия экспериментальных результатов составляет соотношение [148, 66]

$$\mu_{sl} = \frac{\mu_0}{(1 - \Phi/\Phi_m)^2}, \quad (4.16)$$

определяющее зависимость вязкости двухфазной смеси твердая фаза — расплав μ_{sl} от содержания твердофазной компоненты в этой смеси Φ . В выражении (4.14) μ_0 — вязкость расплава при отсутствии в нем твердофазного компонента, $\Phi_m \approx 0,62$ — критическое содержание твердофазного компонента, при превышении которого вязкость двухфазной смеси стремится к бесконечности. В применении к СЛС порошковой композиции с одним более легкоплавким компонентом оптимальное содержание этого

компонента в соответствии с выражением (4.14) должно составлять $1 - \Phi_m$, что и наблюдается в эксперименте.

Реализация процесса лазерной пайки показала, что предварительная подготовка металлического порошка по выше описанной схеме не ведет к заметному улучшению самого процесса жидкофазного СЛС. Выбор оптимальных весовых пропорций металлического порошка, припоя и канифоли дает положительный эффект при совместно осуществляемых процессах лазерной пайки и спекания. Добавка канифоли в порошковые композиции улучшает смачивание расплава легкоплавкого компонента (припоя) с металлическими порошками, а следовательно, увеличивает адгезию частиц порошков и слоев друг к другу при синтезе объемных изделий [218].

Пример сочетания СЛС латунного порошка с последующим печным нагревом сформированных слоев не дал положительного результата. Эффект от печного нагрева, выразившийся в незначительном повышении твердости, был одинаков как для сформированных СЛС-слоев, так и для свободно насыпанного порошка латуни [191].

Таким образом, подводя итоги первой части этой главы, можно утверждать, что нами впервые предложены новые порошковые смеси на основе МПК и БПК, в которых реализуется процесс лазерного ЖФС.

Синергетизм нескольких физических процессов (лазерной обработки и жидкофазного спекания — в случае МПК; лазерного спекания и процесса пайки — в случае БПК), в совокупности с дополнительной инфильтрацией и отжигом спеченных изделий (пост-обработка), позволяют получить новые степени свободы в управлении параметрами объемных изделий с таким соотношением их физико-механических и физико-химических свойств, которые были недостижимы ранее.

В частности для порошковых МПК:

- исследованы возможности СЛС-порошков П12, ПК, ПМА, ПН, ПЛ и их смесей в объеме в зависимости от мощности ЛВ, скорости сканирования и степени перекрытия ЗЛВ;

- показана перспективность СЛС смесей П12 и ПК с наплавочными порошками на длинах волн ЛИ 1,06 и 10,6 мкм, что позволяет эффективнее влиять на поглощательную способность и теплофизические свойства порошковых сред;

- экспериментально установлен интервал максимально и минимально достижимых толщин спекания монослоев за один лазерный проход при минимуме деформаций;

- Исследован состав и структура спекаемых монослоев методами оптической металлогрфии, рентгеновского анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Было отмечено, что при переходе от одной длины волны ЛИ к другой (1,06 и 10,6 мкм) изменяется механизм поглощения лазерной энергии порошковой средой, что сказывается на глубине спекания в МПК, а главное, на характере деструкции полимерной составляющей, которая наиболее чувствительна к $\lambda = 10,6$ мкм.

Для порошковых БПК:

- в результате проведенных исследований выявлено оптимальное содержание легкоплавкого компонента (припоя) в БПК, при котором успешно реализуется совмещение процессов жидкофазного СЛС и лазерной пайки;

- показано, что в основе оптимизации процесса жидкофазного СЛС лежит общая закономерность в изменении вязкости двухфазной смеси при изменении в ней соотношения между твердофазным компонентом и расплавом, а также улучшение смачиваемости расплавом твердофазного компонента.

4.4.1. Каплеобразование при СЛС. Решение проблемы СЛС сводится, с одной стороны, к решению тепловой задачи, с другой — к анализу кинетики процесса спекания (см. также разд. 3.2, 3.9.1, 4.7). Нами изучались особенности кинетики каплеобразования при СЛС различного типа металлических порошков в условиях непрерывного ЛВ [223]. В качестве варьируемых параметров использовались мощность излучения, время воздействия, дисперсность порошка. Следует сказать, что исследованный в [223] эффект каплеобразования при жидкофазном СЛС (в зарубежной литературе — *balling effect*) очень широко обсуждался последние годы в литературе [58, 67, 70, 74, 75, 82, 128]. Более того, специфика СЛС такова, что в однокомпонентных порошках (например, железа [24], стали [72, 74], титана [224–227] и т. п.), он также четко проявляется. В теории СЛС выделяются три стадии ЖФС: плавление легкоплавкого компонента и связывание частиц за счет капиллярных сил (это стадия реструктуризации), осаждение в растворе, твердофазное спекание. Поскольку СЛС характеризуется малыми временами нагрева–охлаждения, следовательно, времени на диффузионное перераспределение нет (заметим, что эта причина была известна еще из работ по лазерной закалке — легированию сталей [228, 229]). Этим объясняют образование пористой структуры (т. е. полуфабриката *green part*) и необходимость пост-обработки (инfiltrации пор, печного отжига для завершения диффузионных процессов и т. п.) при СЛС. В работе [75] также рекомендуют добавление деоксидантов (для уменьшения окисления порошков при нагреве), включение в исходный состав порошков химических элементов, улучшающих смачивание расплава (например, фосфоры, серы [66, 75] или, как у нас, — припоев [191]), подогрев «постели» и потока защитного газа, что подавляет не только каплеобразование, но и повышает плотность, прочность и уменьшает склонность к деформациям.

В этих экспериментах СЛС подвергались порошки латуни ПР-19М-01, карбонильного железа, никеля ПГ-СРЗ, железа ПЖ РНЛ-А и стали Ст 3. Размер частиц порошков составлял от 30–50 до 200 мкм. Спекание осуществлялось непрерывным излучением твердотельного YAG:Nd-лазера ЛТН-103. Мощность ЛИ изменялась от 10 до 120 Вт. Диаметр пятна фокусировки на поверхности слоя свободно насыпанного порошка толщиной ~ 10 мм составлял ~ 1 мм. Фокус объектива располагался над поверхностью слоя порошка. Условия спекания были такими, какими они задаются при формировании с помощью СЛС объемных моделей.

Изучение кинетики процесса спекания осуществлялось в условиях неподвижного лазерного источника при изменении времени воздействия от 1 до 15 с. Формирование и рост капель, пятен расплава и зон термического влияния, в пределах которых осуществлялось спекание, регистрировались с помощью оптического микроскопа УЭМВ-МБ. При спекании монослоя скорость перемещения лазерного луча составляла преимущественно 4 мм/с. Процесс спекания реализовывался на воздухе и с поддувом аргона в зону ЛВ при давлении $(1-5) \cdot 10^2$ МПа. Большие давления поддува недопустимы, поскольку поток аргона начинает распылять порошок.

Использованные для СЛС порошковые композиции условно можно разделить на две группы, одну из которых составляют порошки бронзы (латуни) ПР-19М-01 и карбонильного железа, другую — порошки никеля ПГ-СРЗ, железа ПЖ РНЛ-А и стали Ст 3. Спекание первой группы порошков в пределе характеризуется ярко выраженным процессом каплеобразования, ростом и частичным слиянием капель расплава. Спекание порошков второй группы, при прочих равных условиях, реализуется

посредством образования и роста пятен расплава с формированием более ровной поверхности спекаемых слоев.

На рис. 4.16 и 4.17 приведены зависимости радиуса капли расплава r_k от времени ЛВ t для порошков первой группы. Приведенные зависимости отражают кинетику зарождения и роста капли. Как видно из рисунков, зарождение капли происходит

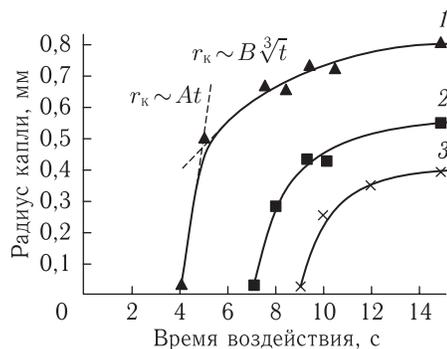


Рис. 4.16. Зависимости радиуса капли расплава r_k от времени ЛВ t для порошка латуни ПР-19М-01 с размером частиц 50 мкм. Мощность ЛИ, Вт: 1 — 120, 2 — 100, 3 — 80

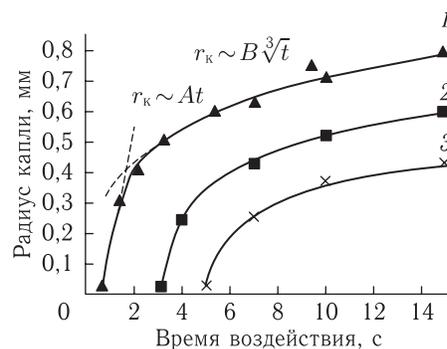


Рис. 4.17. Зависимости радиуса капли расплава r_k от времени ЛВ t для порошка карбонильного железа с размером частиц 50 мкм. Мощность ЛИ, Вт: 1 — 30, 2 — 20, 3 — 10

через некоторое время после начала ЛВ. Это время зависит от плотности мощности ЛИ и теплофизических и оптических характеристик порошка. Отдельно следует выделить влияние дисперсности. Время формирования капли возрастает с увеличением размера частиц порошка (рис. 4.18).

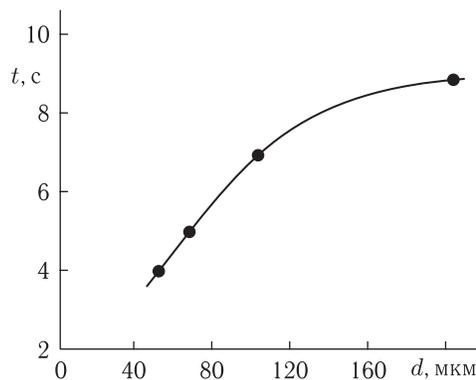


Рис. 4.18. Зависимость времени формирования капли расплава t от размера d частиц порошка латуни ПР-19М-01 при мощности ЛИ 120 Вт

Рост капли на начальной стадии подчиняется линейной зависимости Френкеля [136]:

$$r_k \sim At, \quad (4.17)$$

где A — постоянный коэффициент, $\sim 4,3 \cdot 10^{-4}$ м/с для порошка латуни ПР-19М-01 и $\sim 3,4 \cdot 10^{-4}$ м/с для порошка карбонильного железа. Вторая стадия роста капли описывается зависимостью Пинеса [136]:

$$r_k \sim Bt^{1/3}. \quad (4.18)$$

Постоянный коэффициент B здесь $\sim 2,8 \cdot 10^{-4}$ и $3,0 \cdot 10^{-4}$ м/с^{1/3} для порошков латуни ПР-19М-01 и карбонильного железа соответственно.

Существенно отличающийся процесс спекания порошков второй группы определяется взаимным смачиванием компонентов, входящих в состав этих порошков. Известны соотношения [136, 141]

$$\sigma_{s-f} + \sigma_{l-f} < \sigma_{s-l}, \quad (4.19)$$

$$\sigma_{s-f} + \sigma_{l-f} > \sigma_{s-l}, \quad (4.20)$$

где σ_{s-f} , σ_{l-f} и σ_{s-l} — удельные поверхностные энергии на границах раздела твердой фазы с окружающей средой, расплава с окружающей средой и твердой фазы с расплавом соответственно. Соотношение (4.17) соответствует отрицательной адгезии, т.е. несмачиванию твердой фазы расплавом, что является следствием более сильного межатомного взаимодействия внутри расплава по сравнению с таковым на границе раздела твердая фаза — расплав. Соотношение (4.18) соответствует положительной адгезии, т.е. смачиванию твердой фазы расплавом и формированию при ЛВ не капли, а пятна расплава. Оценки с использованием литературных данных [181, 230] показывают, что для порошков первой группы выполняется соотношение (4.17), и потому реализуется каплеобразное спекание, а для порошков второй группы, имеющих в своем составе самофлюсующиеся добавки и углерод, — соотношение (4.18), и в процессе спекания формируются не капли, а пятна расплава.

В работах [74, 75] эффект каплеобразования объясняют также с точки зрения известных воззрений по лазерному легированию в расплаве [155–157]. Распределение температур в зоне ЛВ неоднородно (максимально в центре пятна и убывает к краям), в то время как коэффициент поверхностного натяжения расплава обратно пропорционален температуре (т.е. минимален в центре расплава и возрастает к краям). Таким образом, появляются силы, стягивающие расплав в каплю и заставляющие капли расплава выстраиваться параллельно проходам ЛИ. Это действительно часто наблюдается в эксперименте (см. фото на рис. 4.1, 4.14 и далее рис. 4.19, 5.8, 5.25, б, 5.29, 5.43, 6.13).

Закономерности, выявленные в стационарных условиях ЛВ, в полной мере проявляются при реализации СЛС-слоев. Более ровные и прочные слои формируются при СЛС порошков второй группы. Последнее определяет предпочтительность использования порошков, относящихся ко второй группе, для практической реализации СЛС в формировании объемных изделий.

Поддув аргона при СЛС ведет к уменьшению зоны термического влияния практически в равной степени в диапазоне допустимых давлений $(1-5) \cdot 10^2$ МПа. Это связано с уменьшением вклада окислительных процессов в теплоперенос при СЛС, и потому важно с практической точки зрения для контролируемого формирования объемных изделий заданного размера и качества поверхности.

Таким образом, было выделено два принципиально различных механизма процесса спекания порошковых материалов при ЛВ: с каплеобразованием и в отсутствие

такового. Протекание того или иного процесса определяется энергией межфазного взаимодействия на границе раздела твердая фаза — расплав. Изучены особенности кинетики формирования и развития капель и пятен расплава в порошках из двух различных групп при воздействии на них непрерывного ЛИ. С практической точки зрения для спекания объемных изделий перспективными являются порошки, содержащие в своем составе самофлюсующиеся добавки и углерод. Процесс СЛС желателен реализовать в среде защитного газа, в частности в аргоне.

Склонность к каплеобразованию в однокомпонентных порошках больше, чем в многокомпонентных порошках [74, 224–227]. Осознавая принципиальную важность этой проблемы для СЛС объемных изделий (вследствие влияния на прочность, шероховатость и пористость) мы на примере порошка титана разработали свой оригинальный подход по анализу поверхностных макроструктур (пор, капель) при СЛС [231].

4.4.2. Фрактальный подход к анализу поверхностных макроструктур при лазерном спекании. Рост числа журнальных публикаций по фракталам, как инструменту, способному с самых общих позиций охарактеризовать наблюдаемые структуры и/или процессы в материалах, свидетельствует о широких возможностях такого подхода. Предполагается, что количественные изменения параметра фрактальной размерности D служат основанием говорить о существенных качественных изменениях в свойствах материалов. В работе [223] при изучении кинетики лазерного спекания было показано, что в порошковых материалах при ЛВ наблюдаются два принципиально различных процесса: коагуляция капель расплава и упорядочение макроструктуры поверхности. В этой работе отмечалось, что протекание того или иного процесса определяется энергией межфазного взаимодействия на границе раздела твердая фаза — расплав и параметрами лазерного источника.

Очевидно, что укрупнение и каплеобразование могут быть трактованы как перколяционный предел, т. е. переход материала в состояние, когда связность отдельных частиц может быть описана на основе фрактального кластерообразования и сегрегации. При этом структурно чувствительные свойства (такие как размер пор, коагулированные капли расплава) определяют эволюцию перколяционного кластера. Образование новых фаз в процессе спекания также может приводить к дополнительным изменениям в величине D . Поскольку период зародышеобразования при структурном твердофазном переходе и в процессе кристаллизации из расплава — различны, следовательно, в изменениях величины D должны наблюдаться скачки [232]. С увеличением скорости зародышеобразования структура перколяционного кластера становится более компактной, а фрактальная размерность стремится к универсальной Евклидовой [233]. Другими словами, фрактальная размерность характеризует степень грубости (шероховатости) поверхности.

Можно также утверждать, что результат лазерного спекания порошков и функциональные свойства синтезированных на их основе изделий зависят от распределения в размерах частиц и пор, образующих макроструктуру спеченной поверхности. Поэтому за эволюцией макроструктуры (морфологии), в зависимости от режимов лазерной обработки, можно попытаться проследить на основе анализа фрактальной размерности структуры. В работе [231] на основе фрактального формализма были изучены особенности лазерного спекания металлического порошка титана.

В качестве объекта исследования был выбран порошок титана марки ПТОМ. Частицы порошка титана имели размеры $\sim 30\text{--}60$ мкм, размер фракций контролировался ситовым анализом. Послойное спекание этого материала позволяет создавать пористые объемные изделия, применяющиеся в качестве имплантатов [280, 286, 291, 293]. Характерный вид поверхности спекаемых монослоев (рис. 4.19) и примеры объемных изделий (рис. 6.17, *а, б*) на их основе представлены ниже.

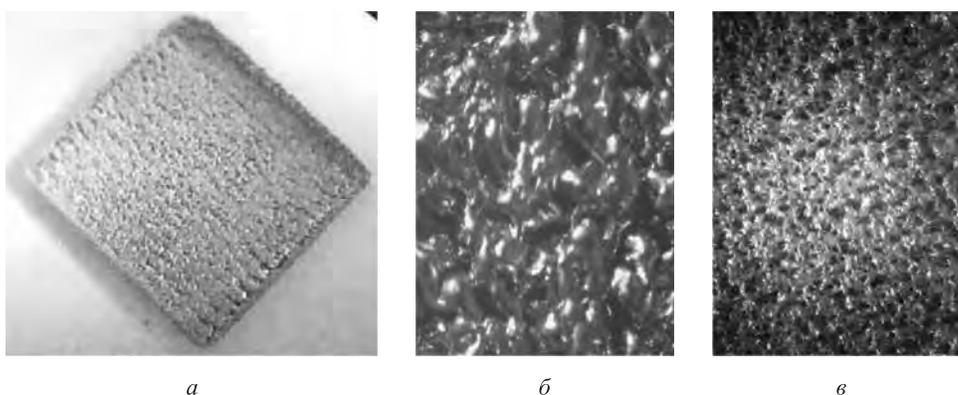


Рис. 4.19. Внешний вид спекаемого монослоя: *а* — синтезированные послойно изделия из титана; *б, в* — макроструктура поверхности

Лазерное спекание отдельных монослоев из порошка титана происходило на технологической установке Квант-60 (YAG:Nd³⁺-лазер, работавшей в непрерывном режиме) в среде аргона по схеме, описанной, например, в гл. 2. Мощность ЛВ изменялась от 13 до 21 Вт, скорость сканирования лазерного луча от 1 до 12 см/с, диаметр пятна был ~ 50 мкм. Сканирование лазерного луча осуществлялось по меандру. Для оптической металлографии использовались микроскопы МБС-9 и НЕОРНОТ-30. Обработка данных с цифрового фото макро- и микроструктур осуществлялась с помощью промышленной системы анализа изображений SIAM 600 Demo (Екатеринбург) [417].

В спеченных монослоях титана методами оптической металлографии исследовалась макроструктура поверхности, измерялась толщина спеченных монослоев d , а также производилось их взвешивание с точностью до третьего знака после запятой. На рис. 4.20 представлены результаты таких прямых измерений. Как видно, увеличение энергозатрат в объем спекаемого порошка (т. е. увеличение мощности ЛВ P и/или уменьшение скорости сканирования лазерного излучения (ЛИ) V) приводит к закономерному росту толщины спекаемых слоев (рис. 4.20, *а*) и их массы (рис. 4.20, *б*).

В дальнейшем эти измерения позволили определить плотность ρ и объемную пористость θ спекаемых монослоев по известным формулам:

$$\theta = 1 - \frac{\rho}{\rho_m}, \quad (4.21)$$

где ρ_m — плотность монолитного титана ($4,5 \text{ г/см}^3$). Для минимизации количества значимых параметров при оптимизации процесса лазерного спекания был использо-

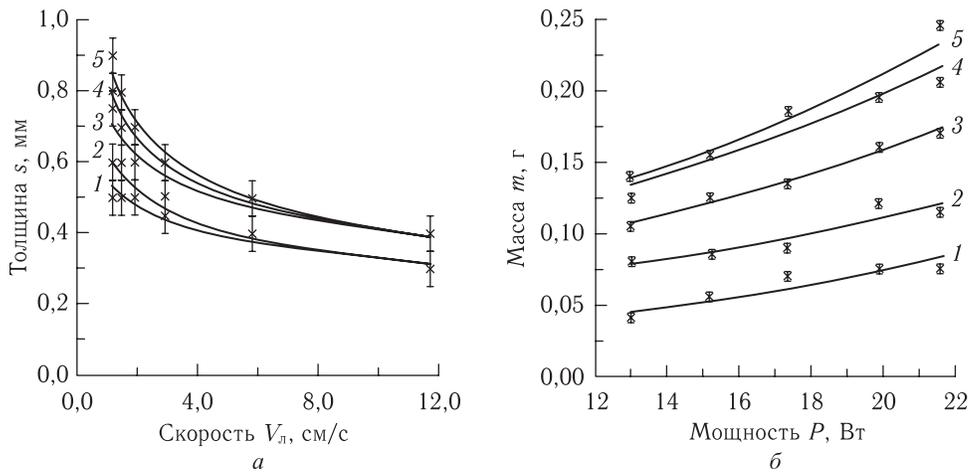


Рис. 4.20. «Прямые измерения» свойств спекаемых монослоев: *a* — зависимость глубины спекания от скорости сканирования лазерного луча при P , равном 13 Вт (1), 15,2 Вт (2), 17,4 Вт (3), 20 Вт (4), 21,6 Вт (5); *б* — зависимость массы спекаемых монослоев от мощности ЛВ при V , равной 11,7 см/с (1), 5,8 см/с (2), 2,9 см/с (3), 1,9 см/с (4), 1,46 см/с (1)

ван параметр Эндрю (4.2). Нам представляется разумным для процесса объемного лазерного спекания модифицировать этот параметр Эндрю в виде

$$A' = A/d \text{ [Дж/м}^3\text{]}.$$

Внизу — «контурный вид» соответствующих 3-мерных графиков. После оптической металлографии полученные снимки спеченной поверхности в цифровом формате *.bmp были использованы для анализа гранулометрического состава пор по методике, входящей в состав программного пакета SIAM 600 Demo (Екатеринбург) [417]. Обработка каждого снимка изображения состояла в выделении на бинарном изображении темных и светлых областей. Предварительно для всей серии снимков (всего около 150 штук) производилась настройка диапазона сегментации кадра (с учетом увеличения микроскопа) для наиболее полного выделения пор, выметание мелких дефектов с изображения, операция эрозии (компенсация обрушения краев пор). В результате подсчета для каждого снимка макроструктуры (т.е. режима лазерного спекания) программой определялась объемная доля пор V_p по настроенному шаблону текстуры (площади анализа), средний R_{av} , минимальный R_{min} и максимальный R_{max} размеры пор, доля пор, лежащих в определенном диапазоне размеров. Результаты компьютерной обработки могут быть сведены на графиках (см. рис. 4.21). Сопоставляя их с результатами прямых измерений (рис. 4.20) можно отметить, что, в целом, наблюдается корреляция в характере поведения указанных параметров. То есть в случае увеличения энерговклада от лазерного источника величины R_{av} , R_{min} , R_{max} также растут. Однако локальные максимумы наблюдаются и при других значениях P и V . Это затрудняет анализ общей картины изменения микро- и макроструктуры спекаемой поверхности и не позволяет сформулировать какие-либо однозначные выводы. Поэтому привлечение фрактального формализма представляется оправданным.

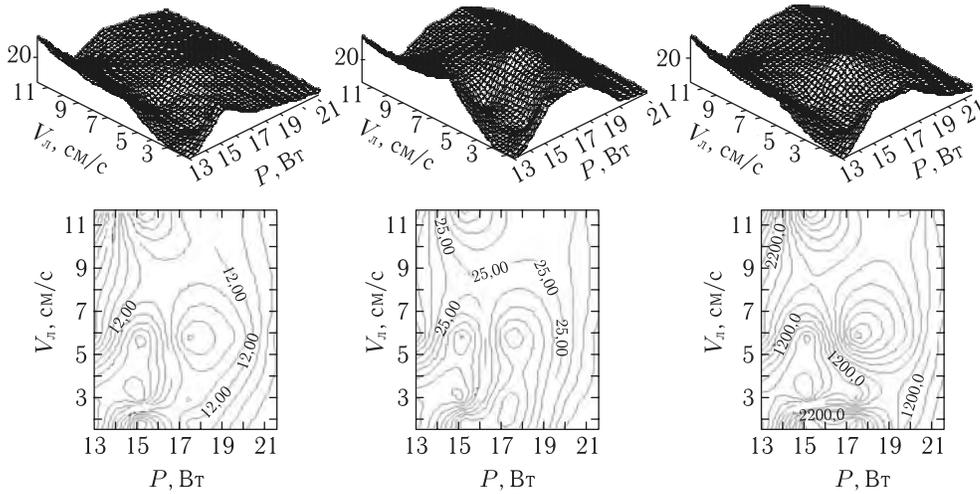


Рис. 4.21. Объемная доля пор, %, по площади анализа (а), средний размер пор, мкм (б) и максимальный размер пор, мкм (в) в зависимости от параметров ЛВ (P , V_l)

Для расчета фрактальной размерности существует несколько подходов [232–234]. В соответствии с [234] мы определяли фрактальную размерность D так:

$$D = \ln \frac{N}{\ln M}, \quad N = \frac{m}{\rho_m r^3}, \quad M = 3 \sqrt{\frac{m}{\rho r^3}}, \quad (4.22)$$

где N — число пор текущего размера r ($R_{av} \leq r \leq R_{max}$), m — масса образца, M — скалярный фактор размерности. Предполагалось для простоты, что как поры и коагулированные капли расплава после ЛВ, так и исходные порошки перед спеканием имели сферическую форму. Такое допущение значительно упрощает процедуру настройки шаблона текстуры, который после этого полностью «покрывает», в общем, нерегулярную форму пор и частиц. Поскольку при изменении условий лазерного спекания (P , V) размеры пор и масса монослоев изменялись, то очевидно, что фрактальная размерность D является функцией этих параметров или одного обобщенного параметра Эндрю $D = D(A)$.

На рис. 4.22 показана зависимость фрактальной размерности пор (кривая 1) и массы монослоев (кривая 2) от объемной плотности A' вводимой энергии ЛИ. Кривая 3 соответствует зависимости $D = D(\theta)$. Из рис. 4.22 видно, что с увеличением A' масса и фрактальная размерность растут, а увеличение пористости снижает D . Последнее соответствует приведенным в начале раздела рассуждениям о связи фрактальной размерности с упаковкой структуры поверхности.

Формула (4.20) определяет фрактальную размерность при фиксированном размере пор (на рис. 4.22 для D расчеты проводились при $r = R_{av}$). Это соответствует одномодальному фрактальному формализму. Однако если диапазон изменения r велик ($R_{av} \leq r \leq R_{max}$), то имеет место многомодальное распределение пор и, следовательно, можно ввести понятие о многомодальной фрактальной размерности $D = D(r)$ [234, 235]. Более того, анализ изменения дифференциала dD/dr позволяет судить о качественных изменениях в макроструктуре спеченной поверхности. Тогда для каждой моды анализ поведения D должен быть проведен, в принципе, отдельно.

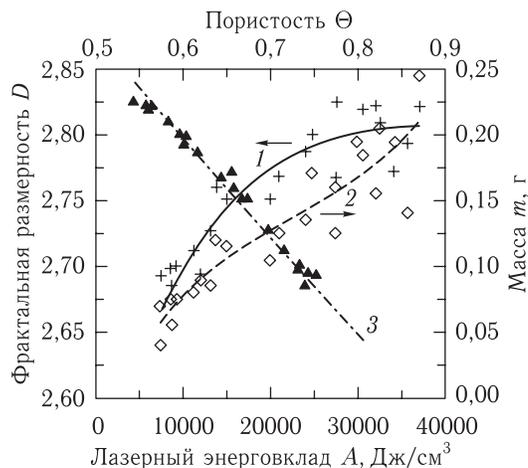


Рис. 4.22. Зависимости фрактальной размерности $D = D(A)$ (или θ) и массы $m = m(A)$

На рис. 4.23 представлен такой расчетный контурный график $D = D(A', r)$, где изолиниями изображены равные значения фрактальной размерности. Отчетливо видна периодичность (или «волнообразность») в изменении D в зависимости от величины объемного энерговыклада A' .

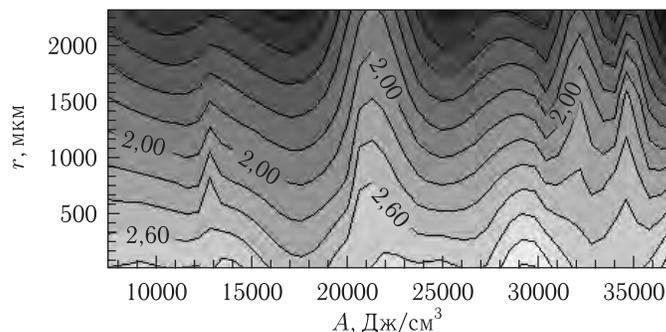


Рис. 4.23. Контурный график мультифрактальной размерности D в зависимости от A' и r

Визуально анализ изображений оптической металлографии спекаемой поверхности (см., например, рис. 4.19, *a*) из-за многообразия форм и сложности рисунка не позволяет выделить характерные закономерности в изменении макроструктуры спеченной поверхности. Компьютерная же обработка изображений (рис. 4.22 и 4.23) свидетельствует о протекании нескольких процессов: а) коалесценции пор и капель расплава, что соответствует в рамках вводимого в настоящем разделе фрактального формализма «макроструктурному иерархическому уровню»; б) «топологического превращения на мезоуровне», реализуемого в виде слияния пор в каналы и «зоны когерентного спекания». Здесь мы использовали термины, введенные в работе [236] для 3-мерного численного описания эволюции порошковой среды при спекании и рекристаллизации. В этих зонах когерентного спекания («волны» на рис. 4.23) наблюдается выстраивание капель расплава в ряды, параллельно проходам лазерного

луча, и они уже представляют собой мезоэлементы (кластеры) макроструктуры поверхности. Следовательно, можно говорить не только о наследовании мезоструктуры как уникального распределения размеров мезоэлементов, но и о стабильности их пространственного распределения.

Таким образом, нами предложена оригинальная методика теоретического исследования пористой структуры синтезируемых изделий, основанная на взаимосвязи между фрактальной размерностью D , массой m (или пористостью θ) и лазерным энерговыделением A' . Она позволяет, избегая трудоемких прямых методик анализа (ртутная порометрия, гидродинамические испытания и т.п.), судить о трансформациях в морфологии поверхности. Сведя все многообразие форм (распределения пор) к фиксированному набору морфотипов, можно в дальнейшем классифицировать такие важные для практического применения свойства пористой поверхности и пористых изделий, как проницаемость, каталитическая и химическая активность. Подобный подход является унифицированным, и его возможно применять к широкому классу спекаемых порошковых систем.

4.5. Определение удельного электросопротивления структур, сформированных СЛС порошковых композиций на основе никеля, титана и латуни

Особенностью СЛС является возможность получения структур, не достижимых традиционными методами порошковой металлургии [141], поскольку последние реализуют процесс спекания в печи при квазиравновесных условиях с малыми градиентами температур и низкой диффузионной активностью реагирующих компонентов, в соответствии с равновесными диаграммами состояния для различных металлических систем [237]. СЛС характеризуется высокими скоростями нагрева и охлаждения и тем самым обеспечивает существенно неравновесные условия синтеза фаз и придания спекаемым изделиям отличительных свойств.

Одним из методов регистрации особенностей формирующихся при СЛС структур является метод измерения удельного электросопротивления, обоснованность и примеры использования которого приведены в [238, 239, 472]. С помощью данного метода можно изучать протекание фазовых превращений в металлических системах, определять состав различных металлических композиций, проводить количественный анализ фазовых составляющих твердого раствора. Он относится к классу неразрушающих методов контроля, является структурно-чувствительным и прост в реализации. По этим данным можно судить о качестве (величине) межчастичных контактов в спеченной структуре и о размерах пор [241].

Металлургические аспекты также важны для лазерного спекания, как впрочем и для лазерной наплавки (см. разд. 3.9.1) [269, 413]. К сожалению, тип фазовой диаграммы и твердого сплава, определяющий свойства (рис. 4.24, 4.25), бывает обычно известен лишь в равновесном состоянии. Однако, зная диаграмму состояния, можно все же попытаться описать физические и технологические свойства синтезируемого материала и спрогнозировать область его применения.

В случае, когда компоненты не растворимы друг в друге в твердом состоянии, двойные сплавы после затвердевания представляют физико-механическую смесь кристаллов чистых элементов. Изменение химического состава сплава приводит лишь

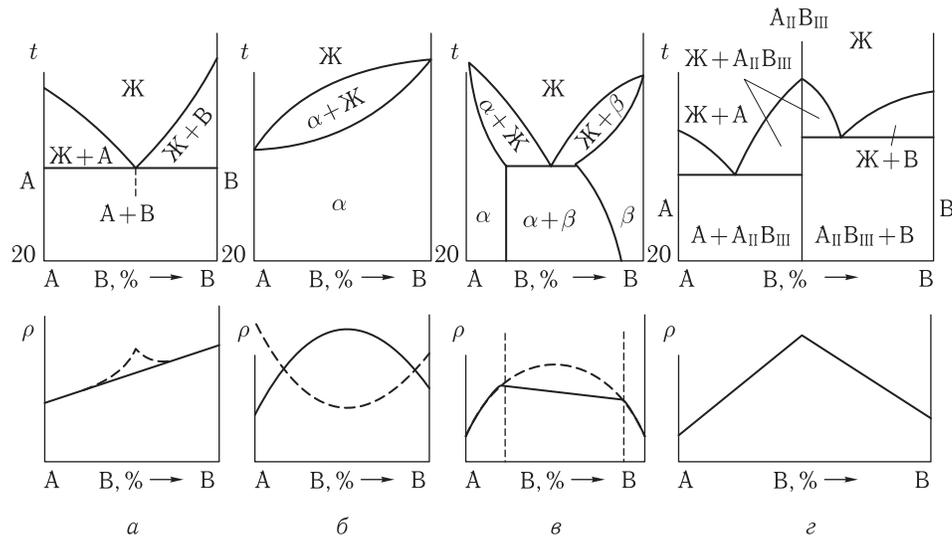


Рис. 4.24. Влияние типа диаграмм состояния в бинарном сплаве А-В на характер фазообразования и зависимость удельного электрического сопротивления от химического состава: а — компоненты нерастворимы в твердом состоянии; б — неограниченная растворимость в твердом состоянии (пунктир — неметаллы, сплошная линия — металлы); в — ограниченная растворимость в твердом состоянии; г — образования химического соединения

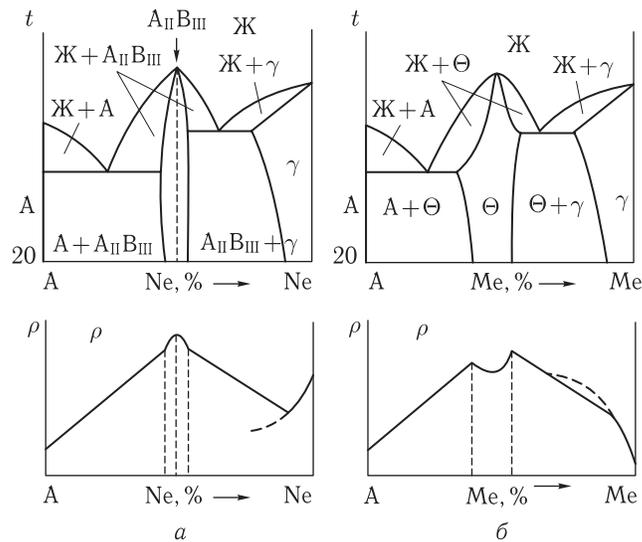


Рис. 4.25. Влияние типа химического соединения на зависимость электросопротивления от химического состава: а — металл-неметалл; б — металл-металл

к пропорциональному изменению количества каждой фазы, состав и свойства которых неизменны (по правилу отрезков). Поэтому удельное электрическое сопротивление механической смеси прямо пропорционально изменению химического состава (рис. 4.24 — случай 1). Так же будет меняться твердость сплава. На реальных кривых

зависимости сопротивления от процента легирующей добавки для механических смесей есть некий максимум, получающийся в результате эвтектического превращения. Электрическое сопротивление сплава при приближении к эвтектическому составу возрастает, отклоняясь от линейного закона (пунктир на рис. 4.24, а). Это связано с тем, что в результате эвтектического превращения происходит измельчение структуры, тем больше чем больше скорость нагрева–охлаждения [228, 442]. Измельчение зерна в любом металлическом сплаве увеличивает его электросопротивление и прочность. Физико-механические смеси имеют низкую пластичность, поэтому их можно подвергать только горячей обработке давлением, а после СЛС они могут охрупчиваться. Однако их можно обрабатывать резанием, снижать шероховатость поверхности (пост-обработка после СЛС). Двухфазные сплавы, содержащие эвтектику, обладают лучшими литейными свойствами.

Диаграмма с неограниченной растворимостью характерна для компонентов, имеющих близкие по размерам и свойствам атомы и одинаковую кристаллическую решетку и образующих твердый раствор замещения. Для твердых растворов характерна нелинейная зависимость удельного электросопротивления от химического состава (рис. 4.24, б). Это определяется тем, что атомы замещения и внедрения искажают кристаллическую решетку. При этом ее структурно-чувствительные свойства меняются пропорционально произведению концентраций атомов легирующих добавок x и основы $(1 - x)$, образующих твердый раствор $\rho(x) = \rho(x)(1 - x)$. Здесь $\rho(x)$ — коэффициент пропорциональности, отражающий природу элементов [472].

В случае если оба элемента — металлы, для которых характерна металлическая химическая связь, искажение кристаллической решетки растворенными атомами уменьшает скорость направленного движения электронного газа во внешнем электрическом поле, что ведет к росту сопротивления при легировании. Максимальное сопротивление будет иметь раствор, равноудаленный от чистых компонентов (как на рис. 4.24, б, сплошная линия).

Если оба компонента раствора — неметаллы (ковалентная связь, электроны удерживаются атомами, свободных электронов мало), то искажение кристаллической решетки растворенными атомами приводит к появлению новых носителей электрического тока, и сопротивление уменьшается (пунктирная кривая на рис. 4.24, б).

Твердые растворы на основе металла обычно имеют высокую пластичность, но они плохо обрабатываются резанием, так как образуют витую стружку, которая наматывается на инструмент. Поэтому в изделиях из таких сплавов трудно получить высокое качество поверхности обработкой резанием. Кроме того, большинство растворов имеют неудовлетворительные литейные свойства из-за большого интервала температур кристаллизации. Другими словами, такой важный параметр лазерной наплавки, как *cladability*, оставляет желать лучшего.

Надо сказать, что на практике не бывает совершенно чистых химических веществ — всегда в них присутствуют растворенные примеси. Диаграмма с ограниченной растворимостью в твердом состоянии встречается чаще всего (рис. 4.24, в). На ней есть два типа твердых сплавов — физико-механические смеси и твердые растворы (замещения или внедрения). При построении изотермической кривой свойство — химический состав на диаграмме следует провести линию постоянной температуры (обычно при $T = 20$ °С), которая при пересечении с фазовыми линиями даст концентрации точек, где тип сплава резко изменяется. Проекция этих точек следует перенести на график свойство — химический состав. Для того чтобы каче-

ственно построить криволинейные участки, соответствующие свойствам ограниченных твердых растворов, обычно пунктиром наносят параболу для неограниченных растворов, а затем обводят ее участки до пределов растворимости. Предполагается, что полученные предельные значения (например, удельного сопротивления) будут определять свойства фаз, входящих в физико-механическую смесь.

В случае, если в процессе затвердевания компоненты вступают во взаимодействие, образуя химическое соединение, на двойной диаграмме (рис. 4.24, *з*) появляется соединение с постоянным химическим составом A_nB_m , разбивающее ее на две диаграммы с эвтектикой. Наличие на диаграмме химического соединения приводит к появлению перелома (сингулярной точки) на линии свойства — содержание компонентов. Это связано с тем, что для нового соединения характерна новая кристаллическая решетка и другие, чем у исходных компонентов, свойства. Слева и справа от точки перелома будут прямые, описывающие свойства физико-механических смесей.

Заметим, что химический состав соединения не всегда имеет точный состав и строго описывается формулой. В этом случае изменение его свойств имеет более сложный характер. Различают химические соединения, состоящие из металла и неметалла, и интерметаллиды (рис. 4.25) [472].

Сопротивление химического соединения металл–неметалл выше, чем составляющих его элементов (рис. 4.25, *а*, где A — металл, Ne — неметалл). Это связано с тем, что в результате химического взаимодействия (образование ковалентных или ионных связей) уменьшается число свободных электронов — носителей тока в твердом теле. При отклонении химического состава от формулы соединения его решетка искажается, что приводит к образованию новых носителей тока (как в полупроводниках), и сопротивление падает.

В интерметаллидах (рис. 4.25, *б*, где A и Me — металлы) сохраняется металлическая связь, для которой характерна высокая концентрация электронов проводимости. Однако скорость их направленного движения в электрическом поле намного меньше, чем в металлах, за счет более сильного взаимодействия с атомами. Поэтому удельное сопротивление такого «промежуточного соединения» больше, чем у компонентов. Минимальное значение его соответствует упорядоченному расположению атомов растворенного металла в решетке растворителя, а при отклонении от него электро-сопротивление растет.

В работе [240] были проведены измерения электросопротивления образцов, полученных методом СЛС, в зависимости от параметров ЛВ и состава порошковых композиций с целью выявления особенностей формирующихся при спекании структур.

Образцы спекались на лазерной технологической установке Квант-60, излучение которой фокусировалось в пятно диаметром 100 мкм. Мощность ЛИ варьировалась в интервале 7–17 Вт, скорость сканирования луча изменялась от 15 до 75 мм/с. Спекание осуществлялось в специально сконструированной камере в атмосфере аргона. Спекались порошковые композиции никель–титан в соотношениях 1 : 1 и 3 : 1 и никель–латунь в соотношении 1 : 1. Дисперсность исходных компонентов составляла < 50 мкм и контролировалась ситовым анализом. В результате спекания формировались плоские образцы размером $\sim 15 \times 15 \times 1$ мм.

Электросопротивление спеченных образцов измерялось по схеме двойного моста постоянного тока (рис. 4.26) с помощью миллиомметра Е6-15. Образец закреплялся между медными пластинами 2. Краевые эффекты, которые могли иметь место при этом, обусловлены шероховатостью контактных поверхностей образцов и возможным

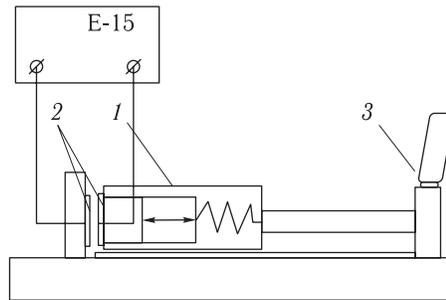


Рис. 4.26. Схема измерения удельного электросопротивления: 1 — поршень с пружиной, 2 — медные пластины, 3 — ключ

образованием токоизоляционных соединений в процессе СЛС исходных порошковых композиций. Данные факторы зависят от условий спекания, причем по мере протекания процесса их влияние на краевые эффекты должно уменьшаться. Измеряемое сопротивление существенно зависит также и от силы прижима медных пластин к образцу. Слабый контакт, очевидно, даст завышенные значения электросопротивления, в то время как увеличение силы прижима за счет увеличения площади межчастичных контактов, приведет к падению сопротивления и закончится разрушением образца. Однако в работе [241] показано, что если образец достаточно прочный, то с уменьшением пористости из-за возрастания силы прижима, значение электросопротивления выходит на стационарное значение. В частности, в экспериментах коэффициент жесткости пружины был равен 4900 Н/м. Измерения проводились с учетом сопротивления медных пластинок ($\sim 0,064$ Ом).

Фазовый состав сформированных при спекании структур контролировался с помощью дифрактометра Дрон-3 с использованием K_{α} -излучения кобальта. Пористость образцов определялась их сравнительным взвешиванием на воздухе и в воде (методом Архимеда).

На рис. 4.27 и 4.28 приведены зависимости удельного электросопротивления от скорости сканирования лазерного луча и мощности излучения, определяющих процесс спекания исследованных порошковых композиций. Характер поведения этих зависимостей хорошо согласуется с данными по степени влияния никеля и титана на удельное электросопротивление в бинарных сплавах [181]. Возрастание содержания этих элементов в сплавах ведет к увеличению электросопротивления последних. При этом титан в большей степени, чем никель, влияет на возрастание электросопротивления сплавов. Последнее, в частности, объясняет тот факт, что на рис. 4.27 кривые 4 и 5, соответствующие соотношению спекаемых компонентов Ni:Ti = 3 : 1, располагаются ниже кривых 1–3 для соотношения Ni:Ti = 1 : 1.

Увеличение удельного электросопротивления с уменьшением скорости сканирования лазерного луча и увеличением мощности излучения обусловлено полнотой протекания процесса спекания и формированием интерметаллидных фаз твердого раствора (рис. 4.29–4.31). Монотонного изменения пористости формирующихся структур при этом не наблюдается (рис. 4.32). Пористость составляла 0,20–0,27, имея тенденцию к возрастанию по мере увеличения содержания Ni в системе Ni–Ti. Наличие пористости примерно на два порядка увеличивает удельное электросопротивление спеченных структур по сравнению со сплошным материалом.

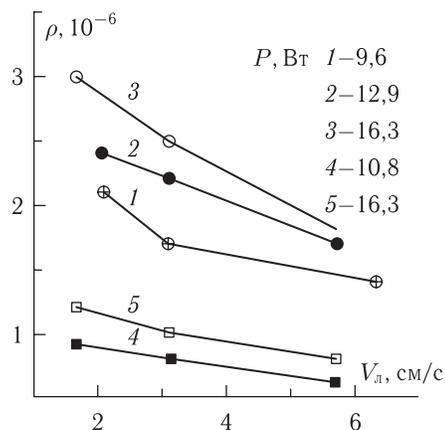


Рис. 4.27. Изменение удельного электро-сопротивления структур, сформированных при СЛС порошковых композиций Ni:Ti = 1 : 1 (1-3) и Ni:Ti = 3 : 1 (4, 5), в зависимости от скорости сканирования ЛИ $V_{л}$ при различных значениях мощности излучения: P , Вт: 1 — 9,6, 2 — 12,9, 3 — 16,3, 4 — 10,8, 5 — 16,3

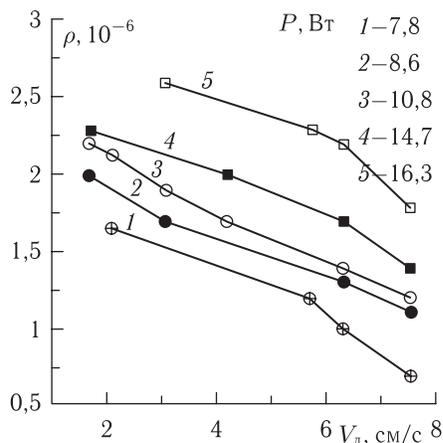


Рис. 4.28. Изменение удельного электро-сопротивления структур, сформированных СЛС порошковых композиций никель : латунь = 1 : 1, в зависимости от скорости сканирования ЛИ $V_{л}$ при различных значениях мощности излучения P , Вт: 1 — 7,8, 2 — 8,6, 3 — 10,8, 4 — 14,7, 5 — 16,3

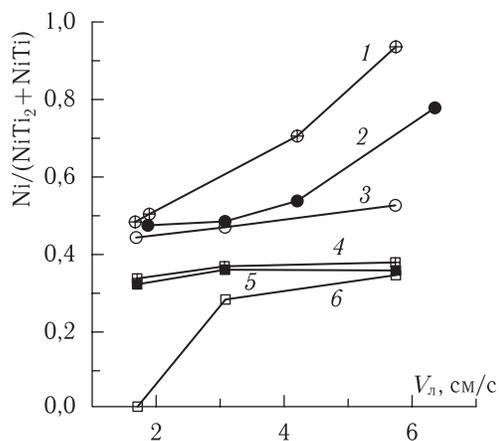


Рис. 4.29. Изменение содержания никеля по отношению к содержанию интерметаллидных фаз, сформированных СЛС порошковых композиций Ni:Ti = 1 : 1, в зависимости от скорости сканирования ЛИ $V_{л}$ при различных значениях мощности излучения P , Вт: 1 — 9,6, 2 — 12,9, 3 — 16,3, 4 — 10,8, 5 — 14,7, 6 — 16,3

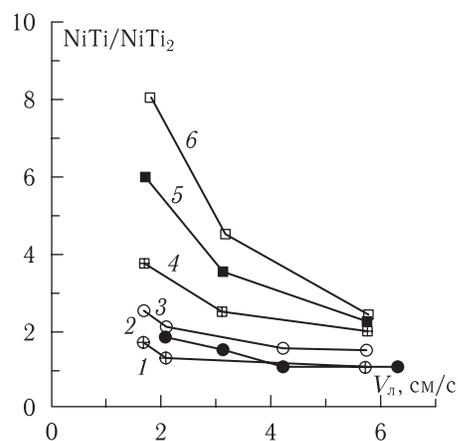


Рис. 4.30. Изменение соотношения интерметаллидных фаз, сформированных СЛС порошковых композиций Ni:Ti = 1 : 1, в зависимости от скорости сканирования ЛИ $V_{л}$ при различных значениях мощности излучения P , Вт: 1 — 9,6, 2 — 12,9, 3 — 16,3, 4 — 10,8, 5 — 14,7, 6 — 16,3

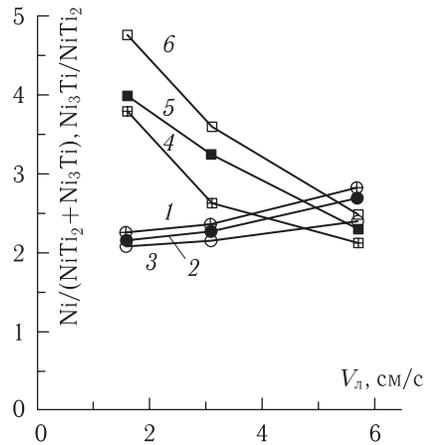


Рис. 4.31. Изменение содержания никеля (1–3) по отношению к содержанию интерметаллидных фаз, сформированных СЛС порошковых композиций Ni:Ti = 3 : 1, и соотношения этих интерметаллидных фаз (4–6) в зависимости от скорости сканирования ЛИ $V_{л}$ при различных значениях мощности излучения P , Вт: 1, 4 – 10,8, 2, 5 – 14,7, 3, 6 – 16,3

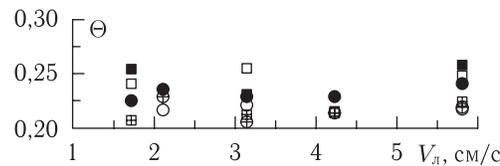


Рис. 4.32. Пористость θ -структур, сформированных СЛС порошковых композиций Ni:Ti = 1 : 1 (1–3) и Ni:Ti = 3 : 1 (4–6) при различных скоростях сканирования лазерного луча $V_{л}$ и значениях мощности излучения P , Вт: \oplus – 9,6, \bullet – 12,9, \circ – 16,3, \boxplus – 10,8, \blacksquare – 14,7, \square – 16,3

Для фазового состава в спеченных композициях Ni–Ti характерным является уменьшение содержания никеля и увеличение доли интерметаллидных фаз NiTi и Ni₃Ti по мере степени завершенности процесса спекания. Влияние условий спекания и состава порошковых композиций никель–титан на формирование фазового состава спеченных структур подробно изучено в работе [281, 298, 301]. Результаты настоящего раздела устанавливают корреляцию между фазовым составом и удельным электросопротивлением структур, сформированных СЛС.

Таким образом, разработана и апробирована на ряде порошковых смесей экспериментальная неразрушающая и структурно-чувствительная методика измерения удельного электросопротивления синтезируемых методом СЛС пористых изделий. Она позволяет судить о качестве (величине) межчастичных контактов в спеченных структурах и размерах пор, изучать протекание фазовых превращений в металлических системах, определять состав различных металлических композиций, проводить количественный анализ фазовых составляющих твердого раствора.

Разумеется, отдельно взятый метод измерения удельного сопротивления не может дать полноценный ответ на особенности морфологии или фазового состава синтезированных методом СЛС объемных изделий и ФГ-мезоструктур. Как состав композиции надо определять в сопоставлении с РФА, так и о размерах пор следует

судить не только по удельному электрическому сопротивлению (а это важно, так как площадь контакта частиц будет определять величину этого сопротивления), но и, например, сопоставлять эти данные с оптической металлографией.

4.6. Создание функционально-градиентных изделий при трехмерной лазерной наплавке

Функционально-градиентные материалы (ФГМ) (см. об идеологии ФГМ подробнее в разд. 6.1) при 3D-лазерной наплавке (DMD-процесс) изготавливаются многократным повторением процесса переплавления порошковых слоев на подложке-основании. Эти методы трехмерного синтеза объемных изделий (разд. 1.4.7, 2.6) считаются сейчас наиболее перспективными в плане послойного формирования ФГ микро-, нано- и мезоструктур, а также функциональных изделий. Их физико-механические и/или химико-биологические свойства могут быть спроектированными еще на стадии компьютерного моделирования будущей структуры реального объекта (лопатка турбины, первая стенка ядерного реактора и проч.) [483, 484]. Нельзя сказать, что все вопросы здесь решены. Необходимо добиться более высокой воспроизводимости результатов 3D-лазерной наплавки, снизить склонность к трещинообразованию, обусловленную разными коэффициентами термического расширения наплавляемых разнородных слоев, стабилизировать работу порошковых дозаторов, оптимизировать технологические режимы ЛВ и сам процесс управления 3D-синтеза. Не менее важен поиск оптимальных сочетаний порошковых композиций, отвечающих вышеозначенным технологическим требованиям и позволяющих получать уникальные сочетания эксплуатационных характеристик.

Существует целый ряд подходов по реализации ФГ-слоев (изделий). Слои могут наноситься вертикально и/или горизонтально, в каждом слое можно пытаться изменять состав порошковой композиции и/или режим ее ЛО. Целью этого исследования было изучение возможностей DMD-процесса по созданию ФГ-слоев и управлению их физико-механическими свойствами [480].

Как отмечалось в разд. 1.4.7, в методе DMD используется сопловой блок с возможностью одновременной вертикальной подачи в зону ЛО нескольких типов порошков соосно ЛИ. DMD позволяет создавать полностью функциональные изделия непосредственно из порошка металла без каких-либо промежуточных операций и постобработки.

Эксперименты проводились (ENISE, DIPI, France) на установке TrumaForm DMD 505 Trumpf (CO₂, 5000 Вт, импульсно-периодический режим) с многопорошковой системой подачи, а также на технологическом лазерном комплексе HAAS 2006D (Nd:YAG, 2000 Вт, в непрерывном режиме) с сконструированной в ENISE системой подачи порошка, соосно ЛИ и 5-координатным столом. Кроме этого, порошковый дозатор имел несколько каналов (MEDICOAT) для управления скоростью подачи порошка раздельно. Процесс может быть осуществлен в среде аргона. Малая зона ЛВ достигается за счет минимизации диаметра пятна, а координатный стол обеспечивает перемещения с точностью до 1 мкм [484, 485].

В экспериментах были использованы следующие порошки: Stellite 12, Stellite 6, Hardfield (С 1,15%, Мп 13%, Si 0,4%, S (максимально) 0,004%, остальное — Fe),

Inox 430L, Inox 316L, FeCu, смесь WC/Co. Размеры частиц контролировались на гранулометре ALPAGA 500NANO (OCCHIO).

Сначала композиционный градиент формировался путем изменения содержания порошкового потока в процессе наплавки, при сохранении общей скорости подачи и скорости роста наплавленного слоя. Устройство порошкового дозатора позволяло смешивать разные (до четырех) типы порошков и создавать бинарные ФГ-структуры. На рис. 4.33 изображен ФГ-образец, состоящий из четырех зон наплавки: зона I — Stellite 12, зона II — нержавеющая сталь 430L, зона III — Stellite 12 плюс FeCu, зона IV — то же, что в зоне III, плюс WC/Co.

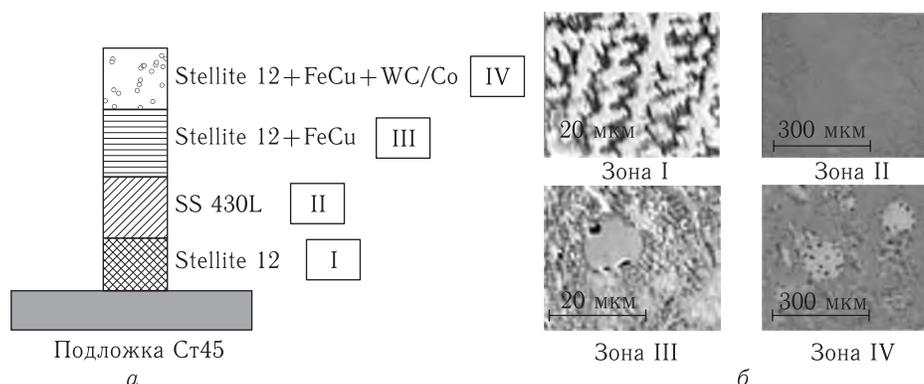


Рис. 4.33. Тонкая стенка со слоями из различных материалов: *a* — вид сечения тонкой стенки с расположением структур из различных материалов; *б* — микроструктура четырех различных зон плавления

Каждая из 4 разных зон в предложенной последовательности представляет один из типичных ФГМ: а) внутренние области изделия изготавливаются из бюджетных прикладных материалов, как, например нержавеющая сталь и Stellite, б) зона градиента получена с дополнением ковкого FeCu, и, наконец, в) поверхностная защитная зона покрытия была выполнена из износостойкой WC/Co фазы. Добавка наноструктурного порошка FeCu по замыслам [484, 480] должна останавливать распространение трещин и увеличивать допустимую ударную нагрузку благодаря свойственной этому материалу пластичности.

Микроструктура наплавленных слоев такова: дендриты в случае Stellite (зона I), крупнозернистая (ферритная структура) в случае хромированной нержавеющей стали (зона II) и главным образом столбчатого строения в случае смеси Stellite-Fe/Cu (зона III). В слое IV мы наблюдали области с разной микроструктурой: мелкокристаллическую структуру, структуру, подобную слою III, плюс небольшие сферические включения Cu. Все это приводит к пилообразному изменению микротвердости при DMD.

Распределение элементов по высоте (рис. 4.34) было получено SEM и соответствует композиции начальных порошковых смесей. Зависимость микротвердости от расстояния до подложки представлена на рис. 4.35. Добавление WC-связки значительно увеличивает твердость. Это означает, что можно управлять параметром микротвердости (создавать градиент) наплавленного слоя, дозируя такую фазу.

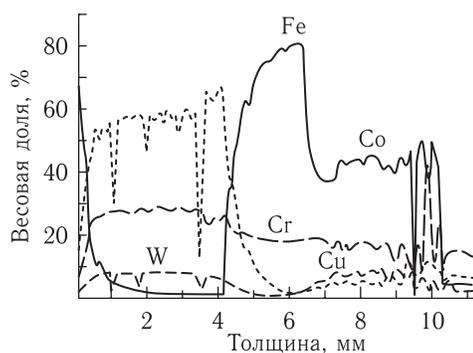


Рис. 4.34. Распределение элементов по результатам SEM

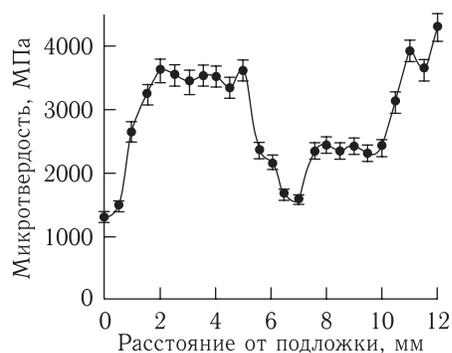


Рис. 4.35. Микротвердость как функция расстояния от подложки. Нагрузка 100 г

В другом эксперименте ФГ-стенка строилась из Inox 316L и Stellite 6. Частицы порошка имели размер 150 ± 53 мкм для обоих материалов. Режим лазерной наплавки был таков: непрерывный Nd:YAG HAAS 2006D; мощность 500 Вт; диаметр луча 1,5 мм; скорость сканирования 220 мм/мин; скорость подачи порошка 11 г/мин, ширина сформированной стенки 2 мм. Двухканальный порошковый дозатор позволял смешивать порошки перед наплавкой.

Сначала чистый Inox 316L поставлялся в первый канал порошкового дозатора. Затем 25% Stellite 6 добавляли по другому каналу, сохраняя тот же общий объем доставляемого порошка. На следующем шаге по этому каналу поставлялось уже 50%, затем 75% и, наконец 100% Stellite 6 во втором канале. Таким образом, верхние слои образца состояли только из Stellite 6.

Микроструктурный анализ был осуществлен на оптическом микроскопе Olympus BH-2. Результаты представлены на рис. 4.36 и 4.37. Порошок Stellite 6 производился

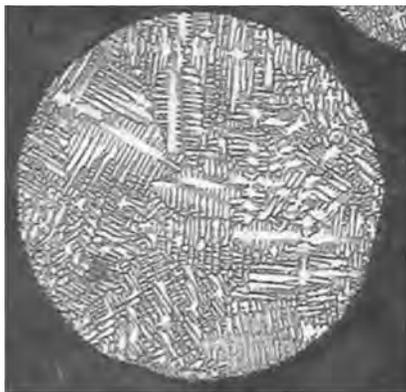


Рис. 4.36. Микроструктура порошка Stellite 6

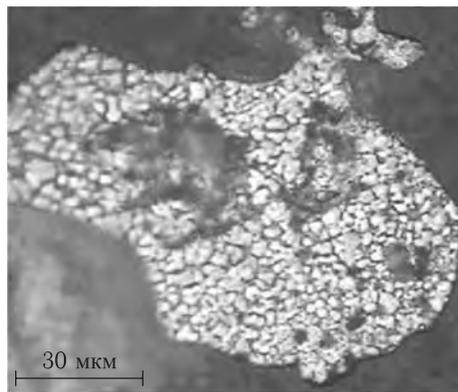


Рис. 4.37. Микроструктура порошка Inox 316L

по газотермической технологии распыления, которая обычно обеспечивает порошки сферической формы. Как видно из рис. 4.36 (размеры указаны на рис. 4.37), частицы Stellite приводили в ветвление дендритов, имеющих средний размер ~ 12 мкм.

Порошок Inox производится металлотермическим измельчением. Частицы его имеют нерегулярную форму с типичной ферритной структурой и средним размером зерна $\sim 3,5$ мкм. Характерный вид частиц Inox 316L представлен на рис. 4.37.

Микроструктура ФГ-стенки, где менялось процентное содержание Stellite 6 и Inox 316L, представлена на рис. 4.38. Дендритная микроструктура формируется в местах добавления порошка Stellite 6. Сами дендриты растут в направлении максимального теплоотвода при содержании последнего в смеси 25%. Когда содержание порошка Stellite 6 достигает 50% и 75%, дендриты начинают расширяться в сторо-

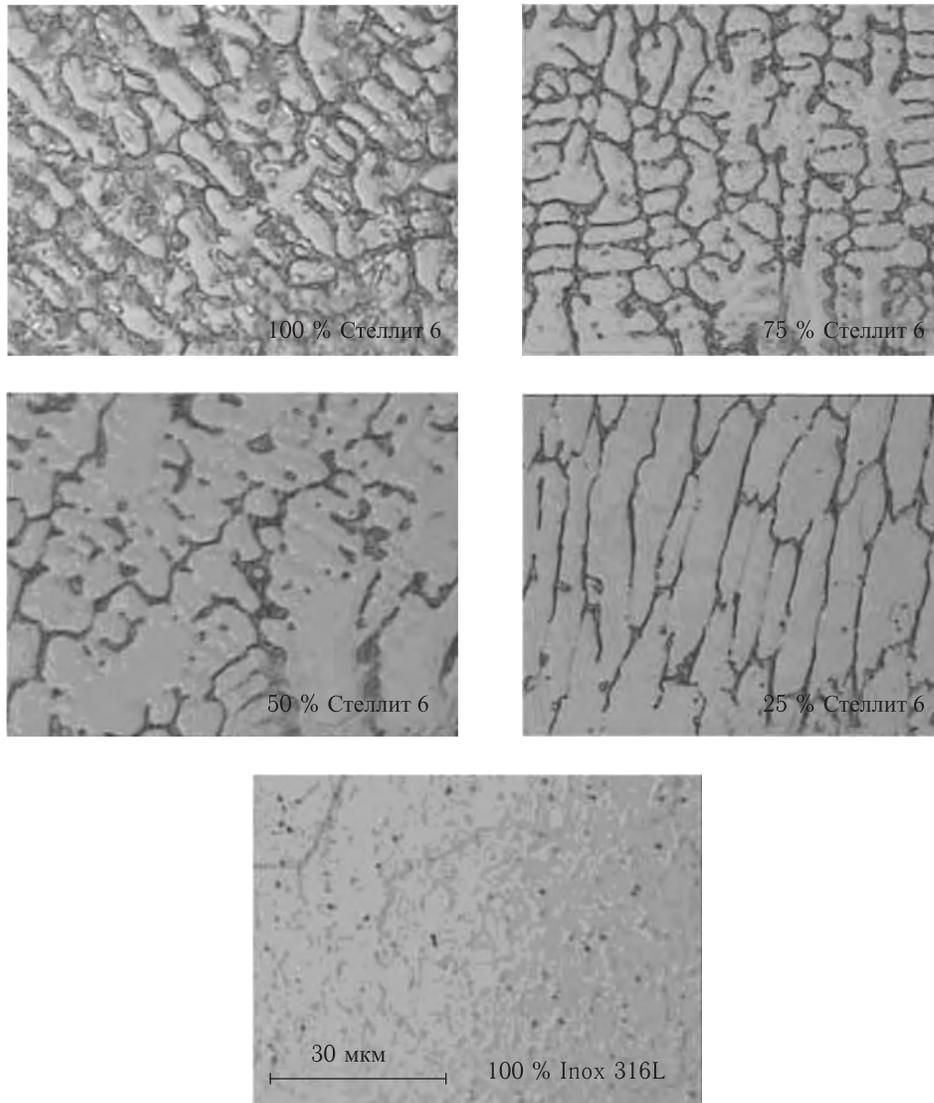


Рис. 4.38. ФГ-микроструктура — подложка Inco 316 и далее послойное изменение содержания порошка Stellite 6 от 0% до 100% с шагом 25%

ны. Смесь со 100% содержанием Stellite 6 после кристаллизации имеет зеренную структуру разрушившихся дендритов.

Заметим, что имеет место различие в форме и размерах зерна между исходными частицами порошка Stellite 6 и после переплавки по мере удаления от подложки. Сначала дендриты имеют игольчатую структуру, с небольшим боковым расширением. Также наблюдается изменение зерна Inco 316L: зерна увеличиваются после процесса переплавки.

Зависимость микротвердости от процента содержания Stellite 6 в смеси представлена на рис. 4.39. Видно увеличение микротвердости от 3400 МПа при 25% Stellite 6 до 5050 МПа при 100% Stellite 6. Заметим, что наибольший подъем микротвердости наблюдается при концентрации Stellite 6 от 25% до 50%, в то время как в пределах от 75 до 100% величина микротвердости выходит на насыщение.

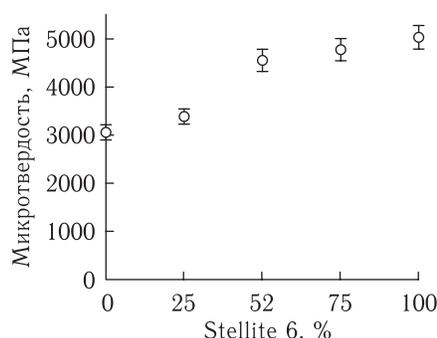


Рис. 4.39. Распределение микротвердости при разном содержании Stellite 6. Нагрузка 1000 г

Еще один вариант создания ФГ-покрытий был реализован путем изменения направлений сканирования лазерного луча с X на Y по обрабатываемой поверхности (рис. 4.40). Контур сканирования лазерным лучом по поверхности порошка был оформлен САD-файлом для DMD-процесса. Режим наплавки был следующим: мощность ЛВ 3 кВт, скорость сканирования 0,17 м/с, толщина подложки ~ 31 мм, сдвиг при сканировании 0,5 мм, скорость подачи порошка ~ 50 мг/с.

На рис. 4.40 показан вид микроструктур и значение микротвердости по слоям от подложки. Видно, что микротвердость растет от 2250 МПа для нержавеющей стали до 2510–2850 МПа в наплавленных слоях порошка Hardfield. Заметим, что продольные лазерные проходы (по оси X) дают более высокую микротвердость, нежели поперечные (по оси Y).

Таким образом, была продемонстрирована способность DMD-технологии создавать функциональный градиент и строить композитные структуры. Возможность управления микротвердостью многослойной структуры за счет изменения состава порошковой композиции при 3D-лазерной наплавке и/или САD-моделировании — открывает пути по использованию данной технологии в автомобилестроении, авиатехнике и ядерной промышленности.

При коаксиальной подаче порошка был достигнут градиент физических свойств нескольких типов для порошков и их смесей из: Inco 316L, Inco 430L, Stellite 12, Stellite 6, Hardfield, наноструктурных фаз FeCu, WC/Co, CuSn, и бронзы. Управляемый характер микротвердости от 200 МПа до 250 МПа в пределах одного образца может

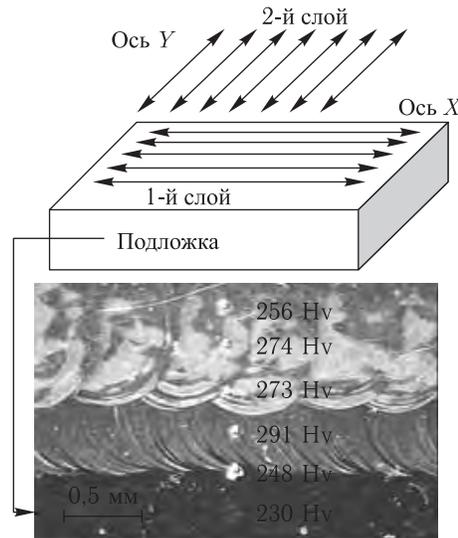


Рис. 4.40. Многослойное покрытие на подложку из нержавеющей стали. Микротвердость Hv (нагрузка 1000 г)

быть достигнут за счет изменения направления лазерного прохода при наплавке. Размер зоны перехода между различными порошковыми композициями зависит от параметров процесса и может изменяться в широкой области начинающейся от 10 мкм. Минимальная толщина ФГ стенки в исследованиях достигала 0,2–2 мм.

4.7. Оптимизация режимов послойного СЛС объемных изделий

Несмотря на то что сам метод СЛС уже давно полностью автоматизирован в промышленно выпускаемых технологических установках (Sinterstation-2500, DTM Co., США; SINTER-PM EOS GmbH, Германия) процесс интерактивного общения оператора с СЛС-машиной для задания оптимальных параметров синтеза остается в некотором роде искусством. Выбор этих параметров на названных технологических установках по умолчанию даже с рекомендуемыми производителями порошками порой приводит к неудачам. Это связано с необходимостью учитывать как свойства порошковых композиций (их дисперсность, способ приготовления, теплофизические и механические характеристики исходных порошков), так и технические возможности СЛС-установки. К ним относятся тип используемого лазера (его длина волны, мощность, диаметр пятна, скорость его перемещения, коэффициент перекрытия пятен) и технические решения проектировщиков СЛС-машины, обеспечивающие способы сканирования ЛИ по обрабатываемой поверхности, послойного нанесения и разравнивания порошка на платформе-основании, реализация и контроль защитной атмосферы и температуры в зоне спекания и т. д. Наконец, если процесс создания изделия не ограничивается только лазерным спеканием, то выбор инфильтранта и методика фильтрации наполнителем порового пространства синтезированного трехмерного полуфабриката также должны быть оптимизированы под конечного потребителя данной продукции.

Таким образом, качество и функциональные возможности синтезируемых изделий зависят от оптимального сочетания целого ряда порой взаимоисключающих параметров СЛС-процесса. В рамках данной книги представляется затруднительным подробно описать или уточнить все из перечисленных выше технологических параметров СЛС для каждой из используемых порошковых смесей (частично этот вопрос обсуждался нами и в разд. 1.2.1–1.2.4). Поэтому основной целью настоящего раздела [208] является обсуждение и демонстрация методики поиска этих параметров и их взаимосвязи на примере нескольких предложенных нами ранее порошковых композиций при объемном СЛС на технологическом стенде, описанном в гл. 2 (разд. 2.2–2.5) и в [2, 5]. При этом мы ориентируемся на типичные условия экспериментов [182, 191, 202, 218] с той лишь разницей, что в настоящем обсуждении идет речь уже об оптимизации процесса СЛС простейших объемных изделий (куб, цилиндр и т. п.), а не отдельных монослоев.

Технологический стенд для СЛС схематично представлен на рис. 4.41 и описан ранее в гл. 2. Оптимизация осуществлялась по всему диапазону параметров установки: мощность ЛВ P изменялась в пределах 1–24 Вт, диаметр пятна ЛИ

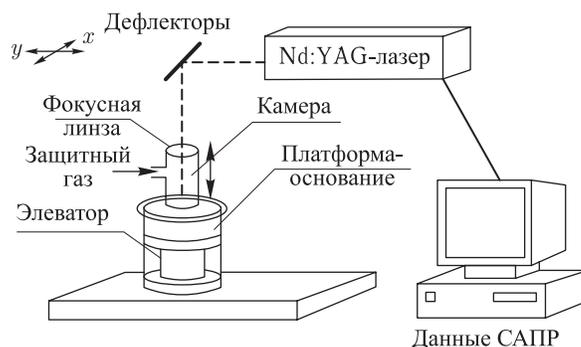


Рис. 4.41. Схема экспериментального стенда

составлял $d_{\text{п}} \sim 50$ мкм (также использовалась возможность расфокусировки ЛИ), а его скорость сканирования V по порошковой поверхности изменялась аппаратно в широких пределах. Контроль мощности осуществлялся измерителем ТИ-3. Угол максимального отклонения лазерного луча дефлекторами от вертикального направления составлял $\sim 9,5^\circ$. В этих условиях спекание возможно осуществлять в поле 50×50 мм (1024×1024 пикселя).

Порошковые материалы, использованные на стадии оптимизации режимов объемного СЛС также описывались ранее в разд. 4.2 и 4.4 (см. также [182, 191, 202, 218] и табл. 3.1, 3.2). Контроль размеров и формы частиц порошковой фракции проводили с помощью ситового анализа и на оптическом микроскопе МБС-9. Выбирали размер фракций < 50 мкм. Для объемного синтеза использовали уже оптимизированные при спекании монослоев смеси следующих составов: 1) ПГСР4 : ПА12 = 4 : 1; 2) ПР-19М-01 : ЛЭТ-7,0 = 6 : 1 и 4 : 1; 3) ПГСР4 : ПО2 : канифоль = 4 : 1 : 0,1; 4) ПР-19М-01 : ПОССУ-30-2 : канифоль = 6 : 4 : 0,1.

Опыт работы показал, что поскольку в основе метода СЛС лежит физический процесс ЖФС, выбор компонент порошковых композиций должен осуществляться так, чтобы они имели значительно различающиеся температуры плавления. Напри-

мер, в случае МПК легкоплавкой фазой, а следовательно, и связующим является полимер (полиамид П12 или поликарбонат ЛЭТ-7,0). В БМК роль легкоплавкой фазы играет припой (ПОССУ-30-2 или ПО-2 с канифолью). Тугоплавкий компонент составляет скелет будущего изделия. Среди известных типов полимерных порошков для СЛС рекомендуются термопласты, которые в отличие от эластомеров могут быть многократно использованы [243]. Для реализации процесса ЖФС режим ЛВ должен быть выбран так, чтобы температура в зоне спекания была много меньше $T_{пл}$ тугоплавкой компоненты и немного более $T_{пл}$ легкоплавкой компоненты порошковой смеси. При этом желательно еще дополнительно подогреть зону обработки до температур выше T_c для поликристаллических и T_a для аморфных полимеров. В БМП температура подогрева может составить $\sim 0,5$ от $T_{пл}$ припоя. Такой подогрев обеспечит известный эффект уменьшения градиента температур в течение лазерного цикла нагрев-охлаждение и таким образом минимизирует деформацию формы спекаемого изделия. Реально, по оценкам [179, 186], температура в зоне спекания бывает и много больше $T_{пл}$ легкоплавкого связующего. Однако было показано, что за счет эффективного теплоотвода в металлическую составляющую порошковой композиции, это не приводит к значительной деструкции полимеров в МПК (см. также разд. 4.2) или испарению припоя в БМК. В противном случае трехмерные изделия просто рассыпались бы. Эффективность теплоотвода определяется как соотношением теплофизических свойств порошковых композиций, так и наличием в ней поровых промежутков. Поэтому немаловажную роль играет фактор формы частиц и соразмерность частиц порошка в спекаемых фракциях. Поскольку форма частиц зависит от способа (технологии) получения порошка, то она должна быть подобрана так, чтобы при смешении уменьшить размер пор [244–246]. Известно [141], что сферические частицы лучше укладываются со сферическими, а дендритные с хлопьевидными. При этом реакционная способность таких композиций значительно выше за счет увеличения площади контакта между частицами. Очевидно, в свою очередь, что размер частиц в многокомпонентной порошковой композиции следует выбирать не более d_n ЛИ. Это позволяет производить обработку без перекрытия лазерных проходов и успешно спекать рядом расположенные порошинки различных фракций. Наконец, уменьшение общей дисперсности порошковой композиции позволяет надеяться на значительно меньшую финишную шероховатость поверхности синтезируемого трехмерного изделия. Однако стремление использовать частицы с размером порядка или менее микрона наталкивается, с одной стороны, на технические трудности в работе с такими фракциями (излишняя запыленность зоны спекания или, наоборот, прилипание частиц друг к другу, намагничивание и т.п.), а с другой стороны — отсутствием ясных физических представлений о поведении больших уплотненных ансамблей субмикронных частиц под ЛИ (см. также разд. 3.8 и [200]).

Продолжительность стадии ЖФС должна быть достаточной для перераспределения в расплаве твердых частиц за счет капиллярных сил и завершения диффузионных процессов, что не всегда реализуемо при скоростном ЛВ. Поэтому хорошая смачиваемость твердых частиц расплавом должна интенсифицировать эти процессы. Однако следует обратить внимание на то, что в зависимости от соотношения удельных поверхностных энергий на границах раздела фаз — σ_{s-f} , σ_{l-f} , σ_{s-l} — расплав может собираться в капли и не обеспечивать поддержание формы изделия [223, 81]. Видимо, соотношение компонентов в сложных порошковых композициях должно быть подобрано так [191, 81], чтобы вязкость жидкой фазы была достаточной для

капиллярного перераспределения. Наличие в расплаве малой вязкости может привести к седиментации частиц твердой фазы в направлении дна платформы-основания за счет силы тяжести. В этих условиях соразмерность плотностей смешиваемых порошков становится важным фактором. Из всего вышесказанного видны пути целенаправленной модификации порошковых композиций. Любые порошковые добавки, изменяющие параметры смачиваемости и вязкости расплава могут значительно влиять на качество синтезируемых изделий (см. об этом также выше в разд. 3.4 и 3.5.1). В случае использования лакирующих добавок в порошках ПГСР4 и ПР-19М-01 реализуются именно эти эффекты.

В работе [247] отмечается также необходимость предварительной сушки порошков. Действительно, это облегчает процесс послойного нанесения порошка на поверхность ранее спеченного слоя за счет уменьшения межчастичных контактов в сухом порошке. Контроль влажности и наличие защитной атмосферы особенно принципиален для полимерной составляющей МПК. Это связано с тем, что окислительная деструкция полимеров при высоких температурах во влажной среде сравнима и даже превышает темпы термодеструкции. Поэтому СЛС в инертной среде является более предпочтительным. Кроме того, контролируемая атмосфера и дополнительный подогрев могут также изменить условия каплеобразования расплавов [81].

Свойствами порошковых материалов определяется и сам способ нанесения слоев порошка при объемном синтезе. На рис. 4.42 изображены возможные методы разравнивания порошка. В работах [2, 247] было показано, что наиболее перспек-

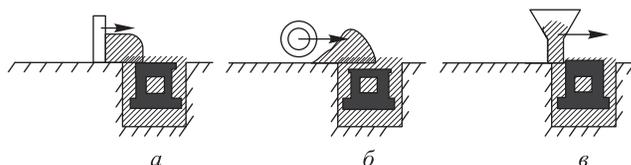


Рис. 4.42. Способы нанесения и разравнивания порошка на платформе-основании

тивными являются способы б) и в), из которых в нашем варианте мы остановились на последнем (см. также рис. 1.22–1.23 и [2, 3]). Действительно, в способах а) и б) разравнивающее устройство должно проталкивать перед собой значительное количество порошка, которое за счет межчастичного трения может привести к деформации и даже отрыву предыдущего слоя от основания. Справедливости ради следует отметить, что вращающийся ролик (здесь принципиально даже направление вращения!) в случае б) позволяет одновременно с разравниванием механически уплотнять порошковую среду. Это скорее положительный фактор, хотя дополнительное усилие может способствовать разрушению уже спеченного основания. Предложения об уплотнении насыпаемых порошков за счет вибрации [165, 248, 249] представляются неприемлемыми, так как в случае многокомпонентных смесей произойдет разделение фракций. В настоящий момент не ясно, как может повлиять намагничивание порошковой среды [248, 249] на процесс СЛС. В перспективе, представляется разумным реализовать для нанесения и разравнивания порошка последовательную комбинацию способов в) и б).

Поскольку первые варианты технологических установок для СЛС были традиционно ориентированы на полимерные порошковые материалы, то использование в них непрерывного CO_2 -лазера с длиной волны ЛИ $\lambda = 10,6$ мкм и мощностью не

более 30–50 Вт являлось оправданным. Действительно, полимеры хорошо поглощают ЛИ на этой длине волны (в сравнении с $\lambda = 1,06$ мкм твердотельные лазеры на Nd:YAG) и к. п. д. спекания достаточно высок ([174, 203–206] и разд. 3.4). Однако из полимерных порошковых материалов возможно создавать лишь модели деталей машин. Далее они могут быть использованы в технологии литья по выплавляемым формам [250] или в конструкторско-проектной части работ, существенно сокращая сроки внедрения новой техники в производство. Задача же синтеза функциональных объемных изделий и градиентных мезоструктур методом СЛС требует использования более прочных металлических порошковых систем. Максимум поглощения ЛИ в металлах смещен в более коротковолновую часть ИК-спектра, да и мощности для спекания металлических порошков требуется заведомо больше. Поэтому в нашем технологическом стенде используется лазер на Nd:YAG. Несмотря на его незначительную мощность, исследованиями [182, 202] удалось показать его эффективность для СЛС в МПК. Оказалось, что поскольку на этой длине волны металлическая составляющая композиции принимает на себя основную долю энергии ЛИ, действие на полимерную составляющую является более опосредованным [178, 203–206, 82]. Из-за высокой теплопроводности металлических порошков ПГСР4 и ПР-19М-01 лазерная энергия эффективно перераспределяется по объему порошковой среды. Далее часть этой энергии передается легкоплавкой составляющей (полимеры или припой), доводя ее до $T_{пл}$, а другая часть уходит в объем порошковой среды путем теплоотвода.

Следующим ключевым моментом процесса СЛС является выбор способа сканирования ЛИ по порошковой поверхности. Нами были реализованы две основные схемы [2, 5]: неподвижный порошковый объем с перемещающимся по поверхности ЛИ за счет сканирования дефлекторами (см. рис. 4.41, схема СЛС, описанная в разд. 2.2) и наоборот, неподвижный лазерный луч воздействующий на движущуюся на столе-основании порошковую среду. Исследования показали, что пока скорости сканирования невелики (< 3000 мм/мин), представленные схемы практически равноправны. Но при больших скоростях перемещения всего порошкового объема он может сдвигаться или рассыпаться из-за неизбежных остановок на концах зоны обработки, так как будут иметь место большие величины ускорений замедлений в точках останова. Однако, при сканировании ЛИ с помощью дефлекторов также существуют проблемы [2]. Оказалось, что при максимальных углах отклонения лазерного луча от вертикального направления при одной и той же мощности ЛВ имеет место различие в значениях параметра плотности мощности $Q = \frac{4P}{\pi d_n^2}$ ЛВ. Так как этот параметр является определяющим при тепловых расчетах температурных полей в зоне обработки, то можно показать, что температуры в центре и на краю всей области спекания будут различны. В частности, по первой схеме это различие по величине d_n составляет ~ 3 раз. Очевидно, что для процесса СЛС этот фактор будет тем более существенен, чем меньшую $T_{пл}$ имеет обрабатываемый порошок. Легкоплавкое связующее в МПК и БМК удовлетворяет этому ограничению. Из сделанных оценок следует, что для достижения однородности в распределении температур и, следовательно, для спекания без деформаций реально можно использовать не все поле обработки 50×50 мм, а только его половину. Этот факт проверялся экспериментально, т. е. при оптимальном режиме объемного спекания БМК синтезировались кубики с площадью

поперечного сечения 20×20 и 30×30 мм. Последние начинали расслаиваться на краях практически с основания.

Процесс обхода по контуру геометрического сечения любой детали при сканировании ЛИ по порошковой поверхности может быть организован также по разному. На рис. 2.4, *а, б* показаны наиболее известные способы «заштриховки» простейшего квадратного контура — меандр (*а*) и растр (*б*). Эксперименты показали, что растровый способ не является оптимальным, так как при схождении лазерного луча к центральной точке (или расхождении из нее) происходит накапливание тепловой энергии центральной частью порошкового объема. Такая неравномерность нагрева приводит к «вспучиванию» — деформированию спекаемой поверхности порошковой среды. В работе [243] отмечается также, что при обходе контура с вытянутой в каком-либо направлении формой оптимальным является его заштриховка «короткими стежками» рис. 2.4, *г*. Это также обеспечивает более однородное распределение температур в зоне спекания, а следовательно, и повышение прочностных характеристик изделия. Впрочем, изменяя программно по абсолютной величине скорость сканирования при заштриховке по схеме рис. 2.4, *в* можно добиться того же эффекта. Тем не менее, выбор ориентации синтезируемого изделия относительно платформы и ЛИ, геометрический способ разбивки изделия на сечения является отдельной важной задачей при СЛС (см. также разд. 1.2.4).

Еще более важным параметром процесса объемного СЛС является толщина вновь наносимого слоя порошковой композиции H . Очевидно, она не может быть меньше, чем дисперсность используемой порошковой композиции и не должна быть больше, чем толщина спекания одного монослоя. Для МПК и БМК оптимальные режимы спекания отдельных монослоев в зависимости от P , d_p и V_d ЛИ были уже определены в работах [182, 191]. Там под оптимальными мы понимали такие условия ЛВ, при которых слои не деформировались в результате ЛО или не рассыпались от прикосновения.

На рис. 4.43–4.45 (справа) показаны характерные зависимости глубин спекания от P и V_d . Эти глубины и выбирались в настоящем исследовании в качестве отправных значений для толщин вновь наносимых слоев при послойном спекании простейших объемных изделий. Реальные же величины приращений H оказались на порядок меньше толщин спекания монослоев при соответствующих режимах ЛВ. По этой причине более последовательной является привязка величины шага H к размеру гранул в приготовленной многокомпонентной композиции. Из элементарных геометрических соображений можно оценить, что при условии плотной укладки частиц в объеме расстояние между слоями порошка, дающее огибающую в виде круга радиусом R , не зависит от величины R и лежит в интервале $2r \geq H \geq \sqrt{3}r$ [2]. Эта оценка проверялась экспериментально, и оказалось, что верхний предел в этом неравенстве может достигать $(4-6)r$. Следовательно, кривизну внешней поверхности изделия при СЛС можно отследить без явно выраженной ступенчатости от последовательно спекаемых слоев, если придерживаться этого правила.

На рис. 4.43–4.45 (справа) темной штриховкой (2) отмечены окончательные области оптимальных параметров технологического процесса СЛС в зависимости от P и v , при которых удается создать объемное изделие без деформации его формы или расслоения [208]. Светло заштрихованные области (1) соответствуют тем параметрам процесса СЛС, когда синтезируемое изделие либо деформировалось (на рисунках это отвечает большим P и малым v), либо расслаивалось (малые P и большие V).

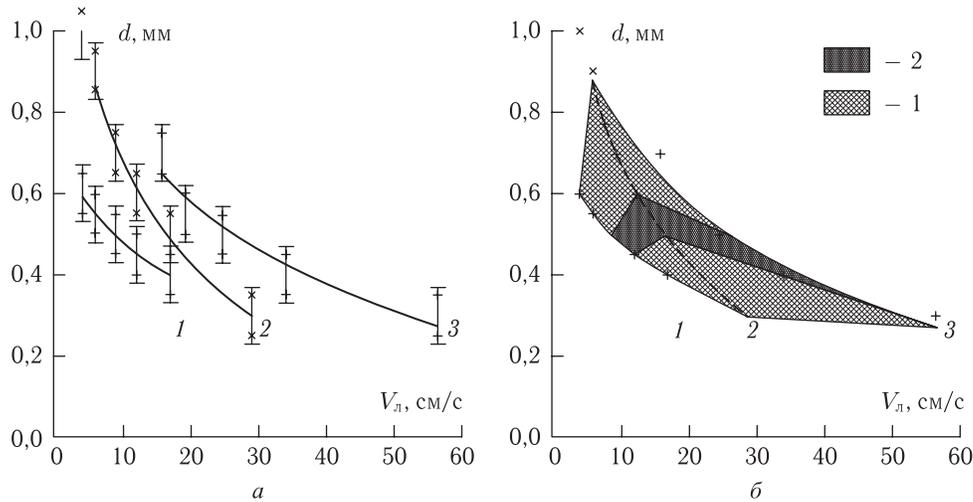


Рис. 4.43. Зависимости глубины спекания монослоев в МПК № 2 (4 : 1) от скорости сканирования ЛИ при фиксированных мощностях ЛВ по результатам работы [182] (а); при оптимизации режимов объемного спекания, количество слоев 30, $H = 150\text{--}300$ мкм [208] (б): 1 – $P = 1,6$ Вт; 2 – $P = 2,1$ Вт; 3 $P = 3$ Вт

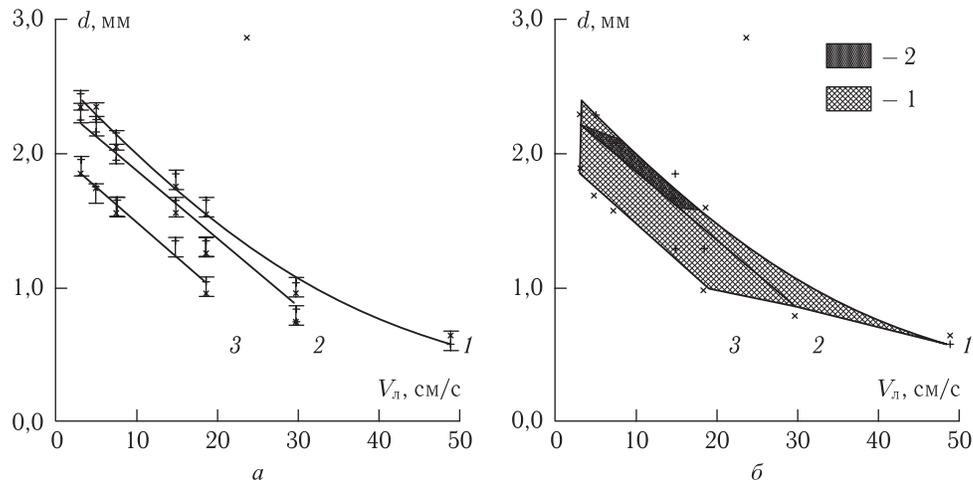


Рис. 4.44. Зависимости глубины спекания монослоев в БМК № 4 от скорости сканирования ЛИ при фиксированных мощностях ЛВ по результатам работы [191] (а); при оптимизации режимов объемного спекания, количество слоев 30, $H = 200$ мкм [208] (б): 1 – $P = 7,2$ Вт; 2 – $P = 9,1$ Вт; 3 – $P = 11,1$ Вт

Во всех случаях рис. 4.43–4.45 (справа) размеры области (2) много меньше всей области оптимальных режимов спекания монослоев, что свидетельствует о высокой чувствительности процесса объемного СЛС ко всему спектру обсуждаемых технологических параметров. Сравнивая произведение количества слоев на толщину H с экспериментальной высотой спекаемых кубиков можно оценить величину усадки или разбухания. Общая тенденция была такова, что при фиксированной мощности

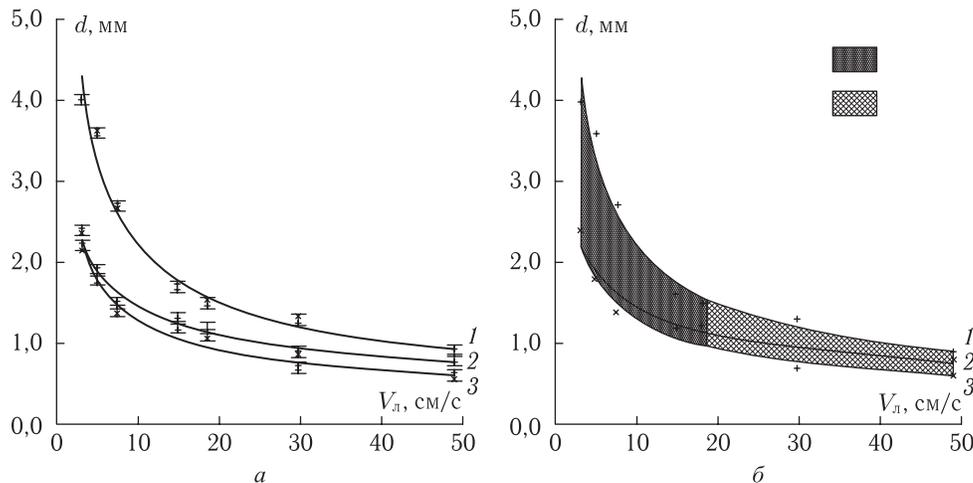


Рис. 4.45. Зависимости глубины спекания монослоев в БМК № 3 от скорости сканирования ЛИ при фиксированных мощностях ЛВ по результатам работы [191] (а); при оптимизации режимов объемного спекания, количество слоев 15, $H = 400$ мкм [208] (б): 1 — $P = 4,9$ Вт; 2 — $P = 6,1$ Вт; 3 — $P = 7,2$ Вт

ЛВ на малых скоростях сканирования удается спекать образцы практически без усадки, а при больших v наблюдается расслоение. Определяющим технологическим параметром любого процесса является его производительность. С этой точки зрения режимы, при которых образцы спекаются с максимальными скоростями, т.е. за меньшее время, являются оптимальными. С другой стороны, плотность (а следовательно, и прочность) таких образцов была меньше, чем спеченных с малыми скоростями сканирования. Казалось бы, увеличить производительность процесса спекания можно за счет выбора большей величины H из оптимального интервала. Однако это утверждение соответствует истине только при спекании изделий простейших форм (куб, цилиндр и т.п.). Сложная форма внешней и/или внутренней поверхности требует выбора меньшей дисперсности порошка и малых значений H . Только в этом случае достигается более высокая плотность и прочность изделия [81].

Как отмечалось в [202, 218], финишной операцией после СЛС во многих случаях является инфильтрация синтезированного изделия наполнителем. Это позволяет, во-первых, уменьшить шероховатость формы поверхности, а во-вторых, увеличить прочность изделия. В экспериментах удалось инфильтровать изделия из МПК раствором ПВА (поливинилакрилата). Длительность процесса инфильтрации составляла несколько минут, пока визуально из пор погруженного в раствор изделия не переставали выходить пузырьки воздуха. Покрытие изделия раствором эпоксидной смолы также оказалось успешным. Но здесь необходимо понимать, что чем более вязким является инфильтрант и чем больше размеры фильтруемого полуфабриката, тем больше должно быть время фильтрации. Однако закрытые поры крупных изделий в любом случае останутся незаполненными. Кроме того, вязкий фильтрант может привести к искривлению формы поверхности изделия за счет сил поверхностного натяжения. На фотографиях (рис. 4.46, 4.47) представлены изделия из МПК и БПК, созданные автором на стенде по СЛС в СФ ФИАН.



Рис. 4.46. Фото с выставки в Цюрихе 1998 г.



Рис. 4.47. Объемные изделия — фильтры из БПК

Таким образом, в настоящем разделе была проведена оптимизация определяющих параметров процесса СЛС многокомпонентных порошковых композиций в технологии БП. Показана сложная взаимосвязь и схема поиска этих параметров на примере синтеза объемных изделий из МПК и БМК простейших форм. Обсуждены пути целенаправленной модификации составов порошковых композиций для улучшения физико-механических характеристик спекаемых изделий. На основании данных по спеканию отдельных монослоев для ранее выбранных весовых соотношений компонентов порошковой смеси экспериментально определена оптимальная область режимов спекания объемных изделий при минимуме деформаций и с учетом высокой производительности СЛС-процесса. Оптимизирован вертикальный шаг платформы, который лежит в интервале $2r < d < 6r$. Исследована роль масштабного фактора при синтезе объемных изделий с различной площадью поперечного сечения в схеме с отклоняющимися дефлекторами. Показана возможность инфильтрации спеченных методом СЛС изделий для снижения их шероховатости и увеличения прочности.

4.8. Оптимизация «тонкой структуры» объемных изделий при их синтезе методами СЛС и СЛП

Исследование влияния режимов спекания и состава порошковых композиций на «тонкую структуру» 3D-изделий и проводились в работах [464, 465]. Эксперименты велись по следующим направлениям:

- точность воспроизведения стенок объемного изделия;
- точность воспроизведения углов изделия;
- точность воспроизведения путем послойного лазерного синтеза фильтра с заданным направлением потока;
- влияние очистки на точность воспроизведения.

В табл. 4.3 и на рис. 4.48 представлены результаты исследований точности воспроизведения размеров стенок изделия из МПК (ПК + латунь = 1 : 6, режимы оптимизации даны в предыдущем разделе), если их расположение (см. CAD-файл — рис. 4.48, пункт 10) и параметры S , A , B , C , L , H (в табл. 4.3 — вторая строка) были заданы точно на стадии компьютерного моделирования. Как видно, во всех режимах лазерного спекания и при всех дисперсностях порошковой композиции

Таблица 4.3

Параметры ЛВ и геометрические свойства синтезируемых объектов

Размер частиц порошка D , мкм	№	P , Вт	S , мм	A , мм	B , мм	C , мм	L , мм	H , мм
$D < 50$	1	9,1	2,8/2,5	1,2/1,5	1,9/2,2	2,4/2,7	16,7/16,4	7,6/7,2
	2	7,9	2,6/2,3	1,4/1,7	2,1/2,4	2,6/2,9	16,5/16,2	7,4/7,1
	3	6,7	2,1/1,8	1,9/2,2	2,6/2,9	3,1/3,4	16/15,7	6,9/6,6
$50 < D < 63$	4	9,1	2,6/2,4	1,4/1,6	2,1/2,3	2,6/2,8	16,5/16,3	7,4/7,2
	5	7,9	2,3/2,1	1,7/1,9	2,4/2,6	2,9/3,1	16,2/16	7,1/6,9
	6	6,7	1,8/1,7	2,2/2,3	2,9/3	3,4/3,5	15,7/15,6	6,6/6,5
$63 < D < 100$	7	9,1	2,5/2,3	1,5/1,7	2,2/2,4	2,7/2,9	16,4/16,2	7,3/7,1
	8	7,9	2,1/2	1,9/2	2,6/2,7	3,1/3,2	16/15,9	6,8/6,8
	9	6,7	1,8/1,6	2,2/2,4	2,9/3,1	3,4/3,6	15,7/15,5	6,5/6,3
По CAD-файлу	10		1	3	3,5	4	14,7	5,8

Пр и м е ч а н и е. Через косую черту даны измерения до и после процесса очистки.

достигнуть точного воспроизведения CAD-файла не удастся. Только после процедуры очистки (рис. 4.49) изделие повторяет заданную компьютером форму. Этот экспериментальный факт накладывает существенные ограничения на проектирование и дизайн сложно структурированных изделий, например фильтров сложной формы (см. гл. 6), поскольку операцию чистки можно осуществлять только для внешней (легко доступной) поверхности изделия. Внутренняя структура изделия (т.е. фильтра) так и не будет воспроизведена точно. При этом толщины стенок (переменные параметры S , A , B , C , L , H) также отклоняются от исходно заданных, однако это можно и должно учесть через систему допусков.

Как видно из рис. 4.48, 4.49 (особенно режимы 1, 2, 4, 5, 7) в пределах спекаемой области отмечаются более темные участки. Мы полагаем, что спекание здесь было особенно прочным, но возможна и деструкция полимера. Тем не менее, 6-й и 9-й режимы более предпочтительны с точки зрения точности воспроизведения, и их следует рекомендовать, оптимизируя между лазерным энергетическим вкладом, дисперсностью МПК и диаметром ЛИ.

В табл. 4.4 и на рис. 4.50, 4.51 показаны результаты точности воспроизведения углов 30° , 60° и 90° (параметр A_i). Исходный CAD-файл изображен на рис. 4.50 (10). Ширина стенки угла была равна $S = 0,5$ мм. При режиме ЛВ (рис. 4.50, позиция 1) МПК вообще не отделяется от подложки и крайне неудовлетворительно очищается (рис. 4.51, позиция 1), хотя деструкция полимера наиболее высока. На всех остальных режимах ЛВ и дисперсностях МПК внутренняя часть образцов с острым углом ($A_1 = 30^\circ$) практически не освобождается с внутренней стороны угла, в то время как с внешней стороны ситуация более обнадеживающая. Прямой угол (A_3) более точно воспроизводится методом СЛС.

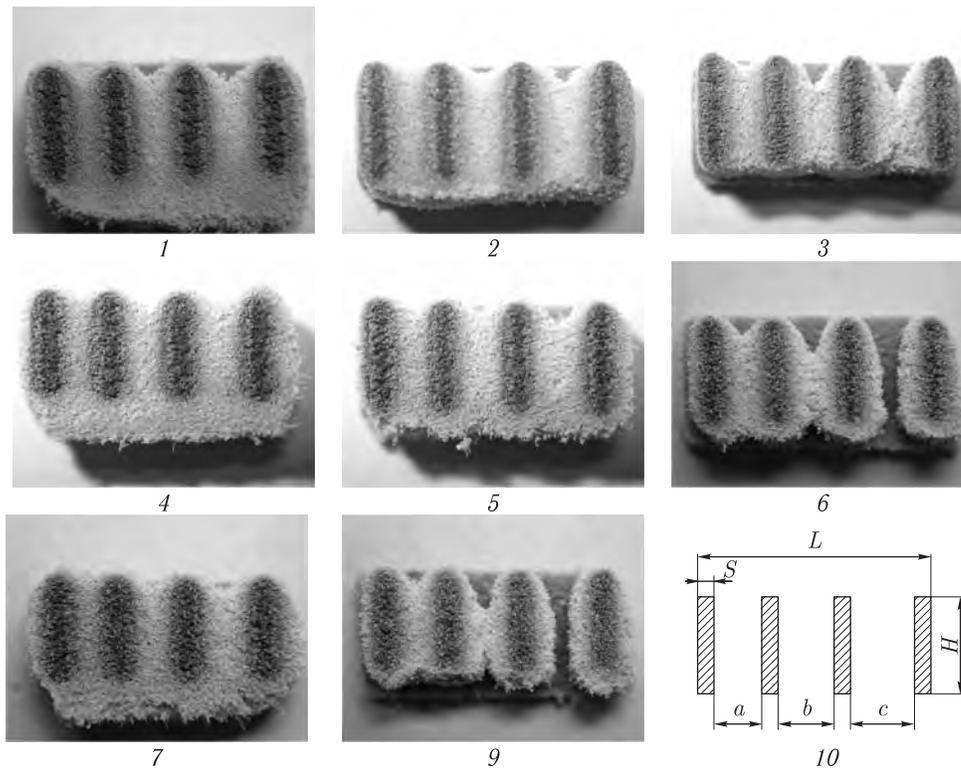


Рис. 4.48. Точность воспроизведения стенок изделия. Скорость сканирования ЛИ $V = 8,5$ см/с, диаметр пятна $d_n = 300$ мкм. Номера рисунков соответствуют табл. 4.3, вторая графа, 10 — исходный CAD-файл

Таблица 4.4

Параметры ЛВ и угловые параметры синтезируемых объектов

Размер частиц порошка D , мкм	№	P , Вт	S , мм
$D < 50$	1	9,1	2,4/2
	2	7,9	2,2/1,8
	3	6,7	1,7/1,3
$50 < D < 63$	4	9,1	2,2/1,9
	5	7,9	1,9/1,6
	6	6,7	1,4/1,2
$63 < D < 100$	7	9,1	2,1/1,8
	8	7,9	1,7/1,5
	9	6,7	1,4/1,1

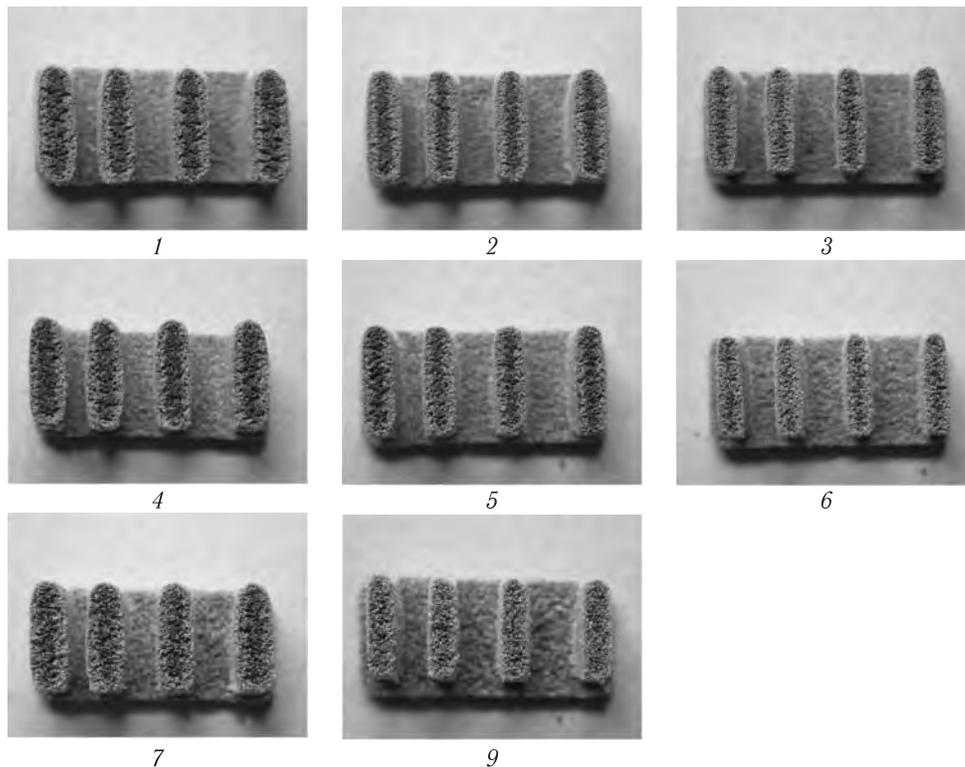


Рис. 4.49. То же после проведения операции очистки (см. рис. 4.48)

6-й и 9-й режимы не могут быть рекомендованы, так как хотя с точки зрения точности воспроизведения они неплохи, но очень светлый цвет спекаемой поверхности свидетельствует о низкой прочности. Более предпочтительны 3-й, 5-й, 7-й режимы ЛВ.

Наконец, в табл. 4.5 и на рис. 4.52 показаны результаты послойного лазерного спекания фильтра с внутренними пустотами. Размер отверстий (столбцы 4–7 в табл. 4.5) был взят заведомо больше размеров порошковой композиции и диаметра лазерного луча. Очевидно, что эти пустоты останутся не проходимыми для протока жидкости (газа), если они не смогут быть очищены.

Анализ показывает, что, с одной стороны, чтобы избежать процесса деструкции полимера (который «связывает» изделие из МПК), нам пришлось использовать расфокусированный лазерный луч при СЛС ($d = 300$ мкм). Но, с другой стороны, обеспечить высокую прецизионность при таком «широком» пятне ЛВ с учетом эффектов «прилипания» порошка на краях зоны обработки практически невозможно. Очистка изделия от порошка после синтеза возможна лишь для его внешних поверхностей.

Таким образом, на базе МПК были отработаны общие методические подходы по поиску оптимальных условий послойного синтеза, применимые к разным порошковым композициям. Определены режимы спекания и состояние порошковой смеси для СЛС-структурированных объемных изделий (фильтрующих элементов, в том числе и анизотропных) из МПК (латунь + поликарбонат = 6 : 1), предложенные и запатен-

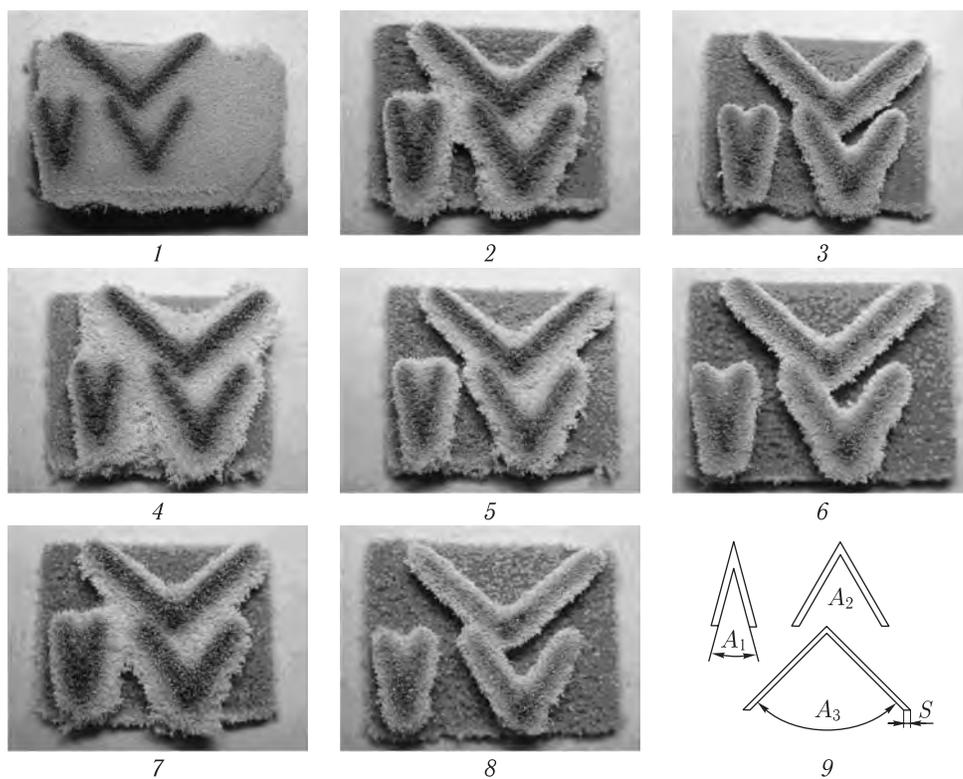


Рис. 4.50. Точность воспроизведения углов изделия. Скорость сканирования ЛИИ $V = 8,5$ см/с, диаметр пятна $d_n = 300$ мкм. Номера рисунков соответствуют табл. 4.4 – вторая графа, 10 – исходный CAD-файл

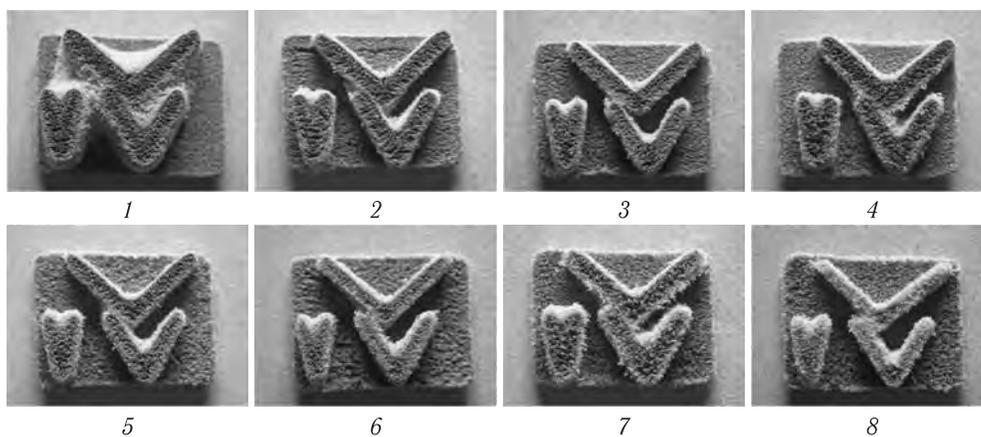


Рис. 4.51. То же после проведения операции очистки (см. рис. 4.50)

Таблица 4.5

Параметры ЛВ и синтезируемых объектов

Размер частиц порошка D , мкм	№	P , Вт	$A1$, мм	$B1$, мм	$A2$, мм	$B2$, мм
$63 < D < 100$	37	9,1	2,7	2,5	3,1	3
	38	7,9	2,8	2,7	3,3	3,2
	39	6,7	3,1	3	3,5	3,4
Расчетные значения			3	2,9	3,5	3,4

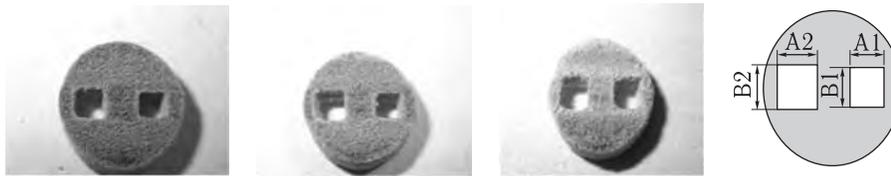


Рис. 4.52. Послойный лазерный синтез фильтра с заданным направлением протока. Скорость сканирования $V = 400/1 = 8,5/3400$ см/с, диаметр лазерного пятна $d_n = 300$ мкм

тованные в СФ ФИАН [202, 352]. Исследования показали, что выработка единых подходов к синтезу функционально-градиентных изделий методом послойного СЛС и целенаправленному управлению их свойствами довольно затруднительна. В ряде случаев такая оптимизация «тонкой структуры» изделия не выполнима в рамках процесса лазерного спекания.

Поэтому далее в этом разделе мы изложим результаты совместных исследований с профессором I. Smugov из ENISE, DIPI (Франция) [465, 480, 524] по использованию метода селективного лазерного плавления (SLM) на установке Phepix-100 (см. описание установки в разд. 1.4.2) для получения «тонкой структуры» 3D-изделий.

Напомним, что стратегия послойного синтеза пористых изделий определяется возможностью лазерного спекания (плавления) единичных лазерных проходов («векторов»), их ориентацией друг относительно друга, направлением движения лазерного луча, расстоянием между проходами и проч. Для синтеза объемного изделия первоначально производится его разбиение на отдельные сечения (разд. 1.2). Процесс заштриховки одного слоя может быть реализован различными путями (рис. 2.4). Качество изделия напрямую зависит от качества каждого «вектора» и каждого монослоя, которые и определяют будущую пористость, прочность, воспроизводимость и механические свойства изделия.

В этих экспериментах был использован порошок Inox 904L — аустенитного типа сталь с низким содержанием углерода, состав которой таков: Fe (основа), Ni (23–28%), Cr (19–23%), Mo (4–5%), Cu (1–2%), Mn (2% максимально), Si (1% максимально), C (0,02% максимально), P (0,045% максимально), S (0,035% максимально). Размер частиц порошка и его форма изучались на грануло-морфометре ALPAGA 500NANO (ОССНЮ) (рис. 4.53). Частицы порошка были, в основном,

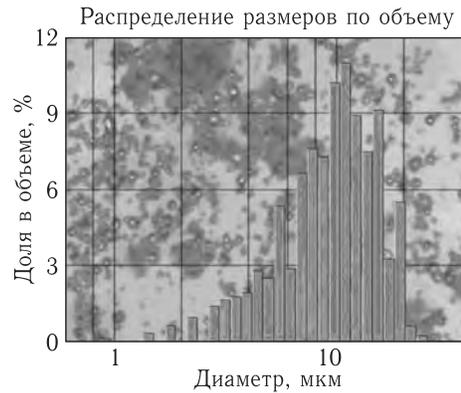


Рис. 4.53. Распределение частиц порошка по размерам и доля в объеме

сферической формы ($\sim 95\%$) а их размер — ~ 10 мкм. На установке используется оптоволоконный лазер YLR-50 фирмы IPG Photonics ($\lambda = 1075$ нм) с лазерной мощностью до $P = 50$ Вт и диаметром пятна фокусировки $d \sim 70$ мкм.

На рис. 4.54 показано существование зон устойчивого и неустойчивого сплавления. Нестабильность СЛП характеризуется образованием отдельных капель расплава, разрывом «векторов», отклонением от направления прохода. Как видно из

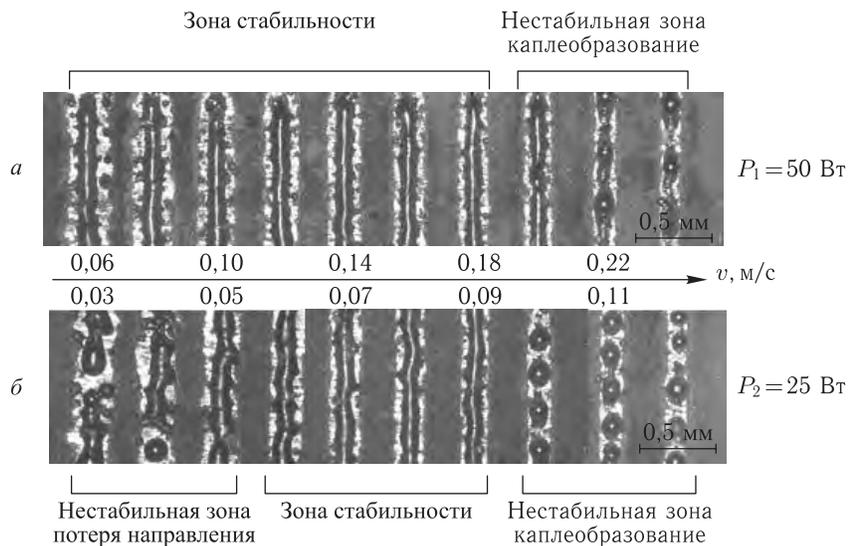


Рис. 4.54. Оптимизация режима СЛП-монослоя. Материал Inox 904L на металлической подложке, толщина порошкового слоя — 50 мкм. Эффективный энерговклад на единицу длины $P_1/V_1 = P_2/V_2$: *a* — $P_1 = 50$ Вт, $V_1 = 0,06\text{--}0,24$ м/с; *б* — $P_2 = 25$ Вт, $V_2 = 0,03\text{--}0,12$ м/с

рис. 4.54, стабильные зоны единичных векторов-проходов формируются на скоростях от 6 до 9 см/с при мощности 25 Вт и от 10 до 18 см/с при мощности 50 Вт. В целом, зона стабильности на повышенной мощности больше.

Очевидно, что при фиксированной мощности ЛВ температура и объем расплавленного порошка тем больше, чем меньше скорость сканирования. Также известно, что коэффициент поверхностного натяжения, как и вязкость расплава, падают с ростом температуры [156, 436, 465]. Поэтому в [465, 524] делается вывод, что если удельная энергия на единицу длины мала (левая часть «drop formation» рис. 4.54), поверхностное натяжение разрывает непрерывный вектор сплавления и высока склонность к каплеобразованию. Увеличение линейного энерговклада благоприятно сказывается на результате СЛП единичного вектора-прохода, но его очень большая величина так сильно повышает температуру, что ЗТВ растет и начинают сказываться гидродинамические эффекты (Марангони). Это ведет к образованию индивидуальных капель расплава за пределами вектора-прохода ЛИ.

Характер крепления наплавляемого слоя и перемешивание Inox 904L с металлической подложкой хорошо виден на рис. 4.55. Оказывается, низкая мощность ЛВ ($P = 25$ Вт, рис. 4.55, б) практически не оставляет надежд на прочное закрепление

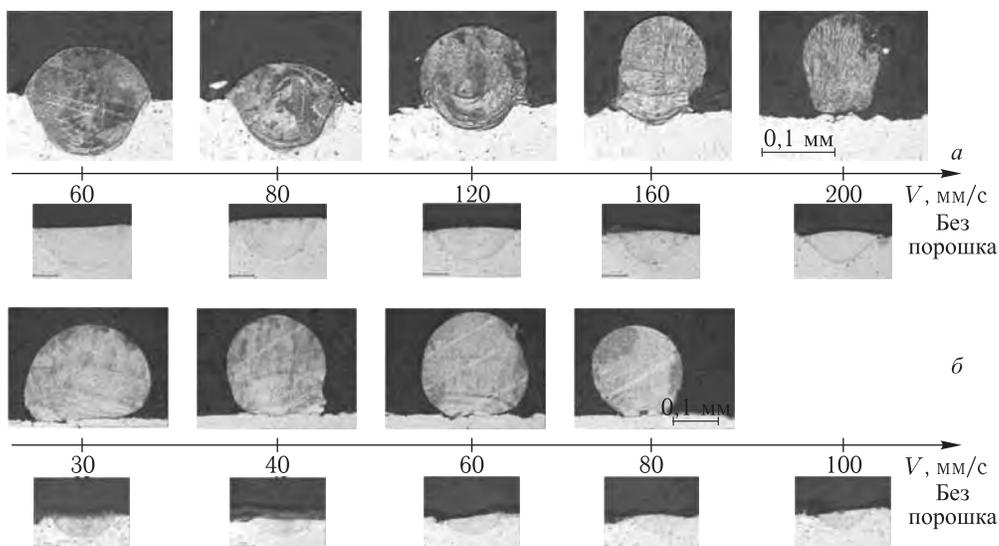


Рис. 4.55. Вид сбоку. Один лазерный проход (вектор) при лазерном спекании порошка Inox 904L на стальной подложке: а — $P = 50$ Вт, б — $P = 25$ Вт

наплавленного порошка Inox 904L (сравни соответствующий этому случаю вид сверху на рис. 4.54, б). Стабильная зона в центре (рис. 4.54, а, б) на рис. 4.55, а, б оказывается тоже сомнительным вариантом для оптимального режима СЛП при малой мощности (25 Вт), а более предпочтителен режим с $P = 50$ Вт (рис. 4.55, а).

На рис. 4.56 можно увидеть, как будет происходить перемешивание медного порошка (зеленый цвет) при наплавке на стальную подложку (белый цвет основания). Режим со скоростью сканирования ($V = 100$ мм/с) здесь можно считать хорошим.

На рис. 4.57 представлены результаты спекания одного вектора-прохода ЛИ по стальной подложке с нанесенным на нее 50-микронным слоем Inox 904L. Шаг между проходами увеличивался с 200 мкм до 280 мкм, с интервалом 20 мкм. Лазерный режим был оптимизирован ранее (рис. 4.54). Наблюдения показали: чтобы единич-

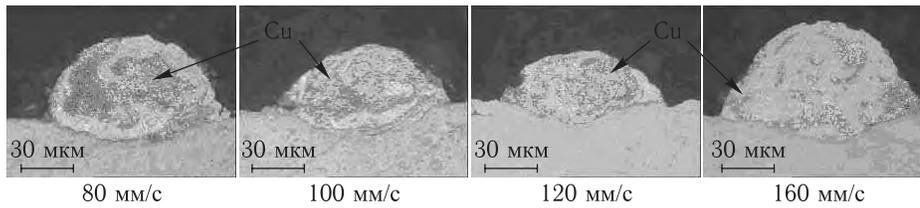


Рис. 4.56. Один лазерный проход при лазерном спекании медного порошка на стальной подложке (эффект перемешивания — вид сбоку). Толщина наносимого слоя ~ 50 мкм, $P = 50$ Вт; диаметр пятна $d_n \sim 70$ мкм

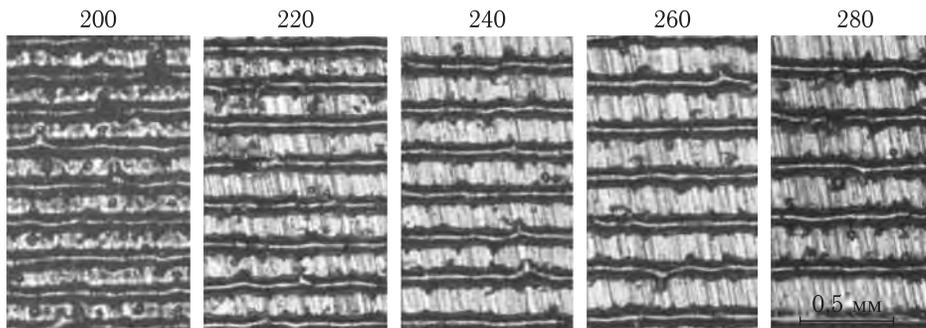


Рис. 4.57. Влияние расстояния между проходами на лазерное спекание первого слоя на металлическую подложку. Мощность ЛВ 50 Вт, скорость сканирования 14 см/с

ный проход (вектор) был самостоятельным (без наплывов), шаг должен превышать 120 мкм.

На втором этапе этих экспериментов было проанализировано влияние на формирование тонких стенок изделия направления сканирования относительно формируемой стенки (рис. 4.58). Ширина стенки изменялась от 100 до 400 мкм, высота составляла 5 мм. Шаг между проходами был равен 60 мкм.

На рис. 4.59 показан пример монослоя с острым и прямым углом на краю. Сравнивая этот результат селективного сплавления с аналогичным результатом по СЛС (рис. 4.50, 4.51), можно сделать вывод о более высокой точности и воспроизводимости процесса лазерного синтеза при переплавлении порошка.

На второй фазе экспериментов было сформировано изделие «коробка» $20 \times 20 \times 5$ мм (рис. 4.60) с минимально возможными тонкими стенками. Параметры ЛВ были оптимизированы ранее (см. рис. 4.54, а). Было показано хорошее качество стенок толщиной 140 мкм. Тонкая структура пор (например, для фильтрующего элемента, описанного в гл. 6) зависит от возможности тесного расположения массива стенок без заполнения промежутков. На рис. 4.61, а представлен фрагмент массива стенок с промежутком между ними ~ 300 мкм, а на рис. 4.61, б — с внутренним структурным размером ~ 80 мкм в поперечном сечении.

На заключительном этапе была проанализирована возможность СЛП-фильтра со строго заданным направлением каналов (регулярной пористой структурой). Рисунок 4.62 показывает структуру монослоя с размером ячейки $0,5 \times 0,5$ мм на стальной подложке (вариант а) и ажурно в воздухе (вариант б). На рис. 4.63 показан результат

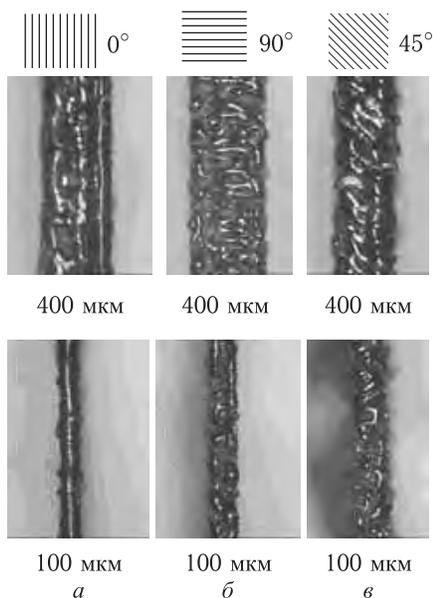


Рис. 4.58. Стратегии формирования «тонких» стенок, сканирование под углом: *а* — 0° , т.е. вдоль стенки; *б* — 90° , т.е. поперек; *в* — 45° . Под каждым фото толщина стенки в мкм. Режим ЛВ — см. рис. 4.54, *а*

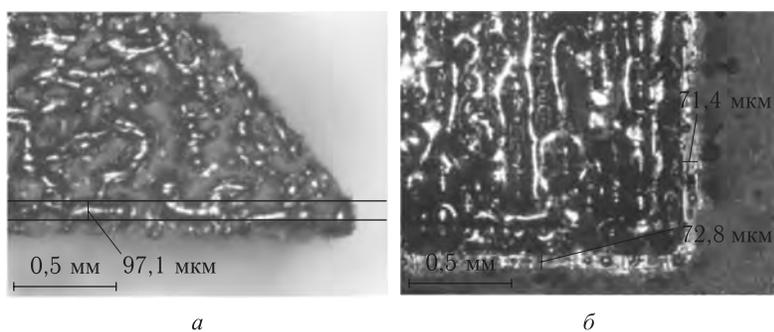


Рис. 4.59. Пример монослоя с острым (*а*) и с прямым углом (*б*). Режим ЛВ — см. рис. 4.54, *а*

синтеза 3D-фильтра (куб $30 \times 30 \times 30$ мм). Хорошо видна сквозная пористость по всем направлениям X - Y - Z полученной структуры.

Поры имели квадратную форму ячейки с размером $\sim 1 \times 1$ мм. Не менее успешным было изготовление иррегулярной 3D-структуры (рис. 4.64), спроектированной в среде САД-пакета.

Таким образом, проведенная выше параметризация тонкой структуры для синтеза 3D-изделий показала, что СЛП позволяет, в отличие от СЛС, формировать миниатюрные (мезо- и наноструктурные функционально-градиентные) устройства в многочисленных приложениях.

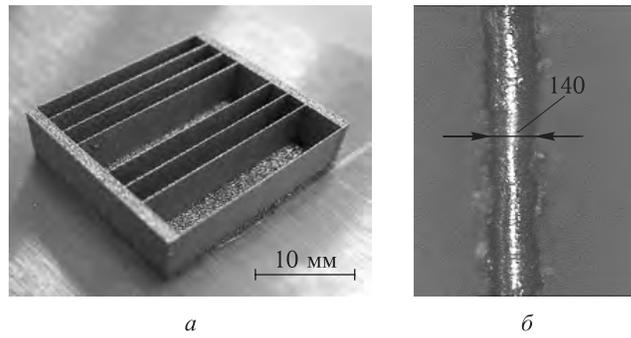


Рис. 4.60. Изделие «коробка» с тонкими стенками (а), вид и размер стенки (б)

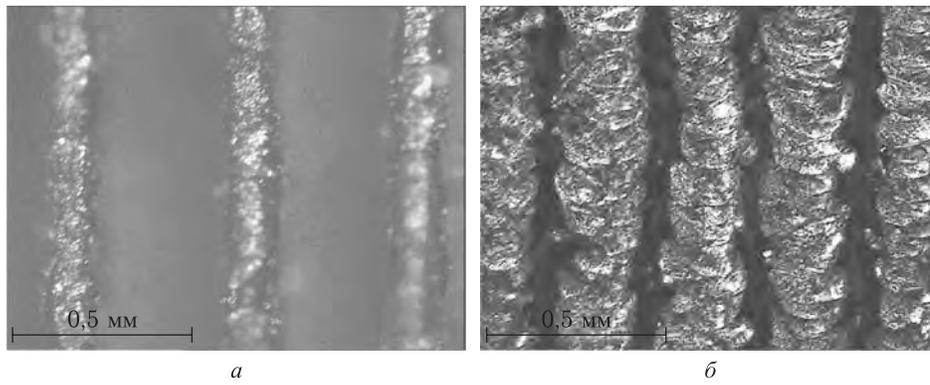


Рис. 4.61. Тонкая структура массива стенок

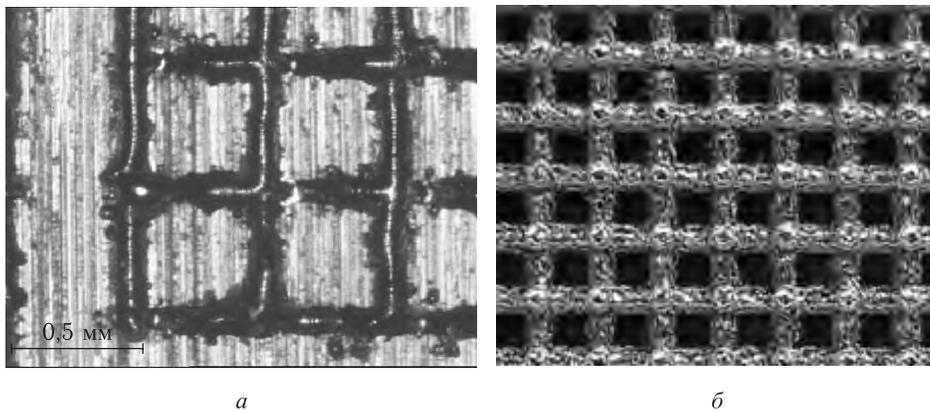


Рис. 4.62. Монослой на основе (а) и фильтрующий элемент типа «сетка» (б)

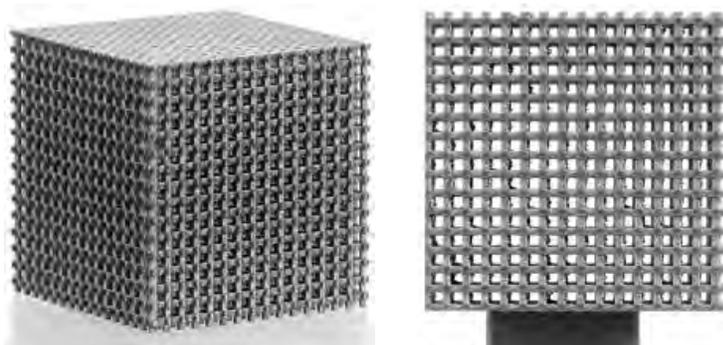


Рис. 4.63. 3D-фильтрующие элементы с регулярной (прямоугольной) ячейкой. Материал Inox 316L

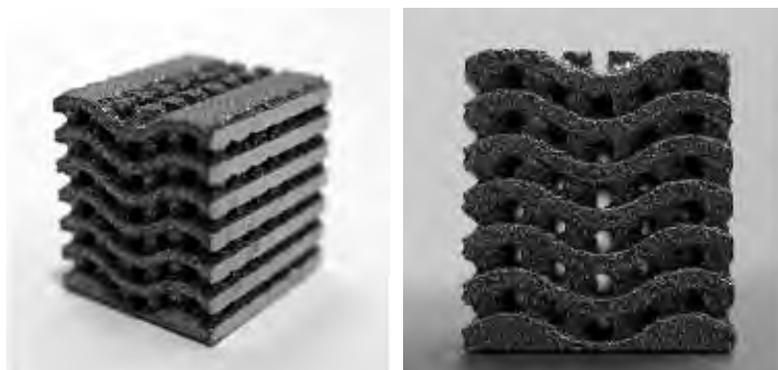


Рис. 4.64. Пример 3D-фильтрующих элементов с иррегулярным (задана САD-файлом) типом ячейки. Материал Inox 316L

4.9. Физико-механические свойства объемных изделий, синтезированных методом СЛС

В работах [182, 191, 202, 218] предложены новые металлополимерные и биметаллические порошковые смеси, что существенно расширяет возможности метода СЛС в технологии БП. Принципиальная новизна состоит в том, что при ЛВ в предлагаемых порошковых композициях реализовывался наиболее просто процесс селективного ЖФС [202] (см. об этом в разд. 4.2), а в случае с БПК, имело место синергетическое объединение таких процессов как СЛС и лазерная пайка [218] (см. разд. 4.4). Совмещение процесса жидкофазного спекания с процессом лазерной пайки приводит к увеличению адгезионного сцепления металлических частиц порошка основы, а следовательно, и прочности синтезируемого изделия. Дополнительное использование флюса улучшает смачиваемость смешиваемых порошков припоем.

Возможность совмещения процессов и, одновременно, синтез новых структурно-фазовых соединений (например, интерметаллидов — разд. 4.6 или гл. 5) в формируемом изделии представляется наиболее интересным моментом, так как, по сути, дает

в руки исследователя дополнительную степень свободы при модификации физико-механических свойств будущих трехмерных объектов. Ранее (разд. 4.7) уже были определены и апробированы оптимальные параметры послойного (объемного) лазерного синтеза: диаметр пучка ЛИ d_n , мощность ЛВ P , скорость сканирования и коэффициент перекрытия пучка ЛИ v , K , толщина вновь наносимого слоя порошка H , дисперсность порошковой композиции r , соотношение весовых пропорций смешиваемых порошков. С целью понимания и расширения возможностей по управлению физическими процессами при СЛС изучались теплофизические и оптические свойства некоторых из предложенных порошковых смесей при ЛВ [174, 179]. На настоящем этапе, поскольку речь идет о существенно новых порошковых композициях [208, 202, 218], актуальной является задача по экспериментальному исследованию простейших физико-механических характеристик сложных композиционных материалов, из которых в результате синтеза создаются трехмерные изделия [242]. Трудность задачи состояла в том, что традиционные способы и методики исследования физических свойств монолитных материалов оказываются порой не применимы для пористых объектов. Между тем, знание таких характеристик и умение ими управлять позволяет надеяться на расширение спектра областей применения синтезируемых объектов и ускорению темпов развития метода СЛС в промышленности. В этой связи в настоящем разделе представлены результаты исследований по определению твердости, коэффициентов пористости, проницаемости, термического расширения, пределов упругости и разрушения, модуля Юнга, шероховатости и степени воспроизводимости поверхности из виртуального образа для изделий простейших форм (куб, шар, цилиндр) из порошковых МПК. ЛО при подготовке образцов для исследования их свойств полностью соответствовала оптимальным условиям экспериментов, описанных в главах 2, 4 и разд. 2.4, 4.2, 4.4 [2, 5, 182, 191].

Весовые пропорции смешиваемых порошков были оптимизированы ранее: 1) ПГСР4 + П12 = 4 : 1; 2) ПР-19М-01 + ЛЭТ-7,0 = 6 : 1 и 4 : 1. СЛС проводилось на технологическом стенде, описанном в гл. 2 и в [2, 5], расфокусированным лазерным пучком. Уход из фокуса составлял 20–25 мм для линзы с фокусным расстоянием 149,4 мм, что соответствует $d_n \sim 1$ мм, против $d_n = 50$ мкм в фокусе. Оптимальными режимами лазерного спекания при этом диаметре пятна ЛИ для смеси № 1 являются $P = 6,8$ Вт; $v = 20,5$ см/с; $H \sim 300$ мкм; а для смесей № 2, а, б — $P = 7,2$ –10 Вт; $v = 14$ –80 см/с; $H \sim 150$ –200 мкм. Спекание проводилась на открытом воздухе, заштриховка ЛИ контуров отдельных слоев осуществлялась по меандру.

Следует отметить, что оригинальный способ создания трехмерных объектов требует нетрадиционных подходов к изучению их физических свойств. С первого взгляда вообще не очевидно, в каких еще, кроме названных выше, сферах жизнедеятельности подобные изделия могут быть использованы и какие, соответственно, из известных физических свойств (механические, электрические, магнитные, оптические, тепловые и т. д.) следует исследовать в первую очередь. В настоящем исследовании мы исходили из того, что наибольший интерес должны представлять те физические свойства, которые влияют на характер и направление использования трехмерных моделей на практике [242].

Традиционной областью применения таких объектов является модельное дело. Поэтому при использовании в качестве эталон-моделей для отливки малогабаритных изделий сложного профиля следует ожидать, что в процессе эксплуатации они должны выдерживать как можно большее число циклов изготовления литьевых форм, при

этом не разрушаясь и не изменяя первоначальных размеров [250]. Таким образом, испытания на напряжение сжатия–растяжения, термическое расширение композиционного материала МПК при нагреве–охлаждении, шероховатость поверхности, наконец, точность воспроизведения при спекании самого трехмерного изделия по его компьютерному образцу следует считать решающими. Дополнительные возможности повышения прочности моделей без потери формы за счет инфильтрации каким-либо наполнителем предполагают изучение также пористости и проницаемости синтезируемых объектов.

Механическим испытаниям подвергались как цилиндрические, так и прямоугольные образцы с размерами $15 \times 14 \times 17$ мм. Измерение твердости по Бринелю проводили на приборе 1209ТБ с использованием шарика $D = 10$ мм, при величине нагрузки $P = 1839$ Н и времени нагружения 20 с. Предел упругости σ_y , разрушающее напряжение при сжатии σ_b и модуль Юнга E определяли обработкой данных на испытательной машине УМЗ-10ТМ, скорость нагружения составляла 5 мм/мин.

Открытая пористость и проницаемость цилиндрических объемных изделий изучалась на стандартных образцах высотой $h \sim 35$ мм и диаметром $d \sim 26$ мм в соответствии с ГОСТами [251]. Скорость распространения звуковых волн в материале образцов определялась на приборе ГСП4 К-10ПМС по амплитуде прохождения первой полуволны в нормальном и нагруженном ($P \sim 100$ атм) состояниях с точностью $\sim 5\text{--}8\%$.

Поверхностная шероховатость объемных изделий в форме кубика со стороной ~ 10 мм в зависимости от состава и дисперсности композиций исследовалась контактным методом на электронном приборе для измерения класса чистоты поверхности Perthograph, Германия. Оценка степени воспроизводимости поверхности сферических, цилиндрических и кубических объемных изделий производилась на приборе для измерений концентричности, перпендикулярности и плоскостности деталей TALYROND73, Taylor-Horson Co, Великобритания. Длина измерительного щупа составляла 63,5 мм, он имел форму «топорика» с радиусом закругления $\sim 1,5$ мм, усилие при прижиге равнялось $(2\text{--}5) \cdot 10^{-3}$ Н.

Наконец, измерение коэффициента термического расширения объемных изделий из МПК осуществлялось интерферометрическим методом по оригинальной методике, разработанной в [252].

Учитывая то, что важнейшими характеристическими параметрами, посредством которых можно оценить «запас надежности» трехмерных изделий, следует считать пределы упругости σ_y и разрушения при сжатии σ_b , модуль Юнга E , проводились исследования на испытательной машине УМЗ-10ТМ посредством сжатия образцов между плоскопараллельными шлифованными плитками. До и после испытаний измерялась площадь сечения (S_0, S_k), высота образца (h_0, h_k) с точностью до 0,1 мм и фиксировалась величина максимальной нагрузки P_{\max} . В процессе испытания были получены индикаторные диаграммы, отражающие зависимость усилия P , кгс, от уменьшения высоты образца $\Delta h = h_0 - h_k$. Результаты измерений для некоторых оптимальных режимов ЛО сведены в табл. 4.6. На рис. 4.65 представлены построенные по результатам обработки индикаторных диаграмм зависимости $\sigma = f(\varepsilon)$.

Анализ данных (табл. 4.6) и построенных кривых $\sigma = f(\varepsilon)$ деформационного упрочнения позволил определить основные механические характеристики материала образцов. К ним относятся, кроме уже названных σ_y, σ_b, E , линейный, поверхност-

Таблица 4.6

Физико-механические свойства спеченных изделий из МПК

№ опыта/ № смеси	Мощность P , Вт	Скорость сканирова- ния V_l , см/с	Площадь поверхно- сти S_0 , мм ²	Начальная и конечная высота h_0/h_k , мм	Макси- мальная нагрузка P_{\max} , Н	Относитель- ная деформа- ция $\varepsilon = h_0 -$ $- h_k/h_0$, %
1	2	3	4	5	6	7
1/26	10	55,4	214,5	17,5/11,8	16480	33,3
2/26	10	68,7	214,5	15,5/10,7	13734	31,0
3/26	7,2	46,5	214,5	14,8/10,9	11772	26,4
4*/1	6,8	20,5	551,5	34,5/30	12946	13
5*/2a	8,7	13,7	531	35/31,2	19114	10,8
№ опыта/ № смеси	Удельное разрушающее усилие $\sigma_b = P_{\max}/S_0$, МПа	Предел вынужден- ной эла- стичности σ_y , МПа	Модуль Юнга E , МПа	Диаметр отпечатка d , мм	Твердость НВ, МПа	Плотность спеченных образцов ρ , г/см ³
1	8	9	10	11	12	13
1/26	76,8	17,4	304	7,0	41,2	3,63
2/26	64,1	18,2	261	7,3	37,3	3,32
3/26	54,8	16,8	256	7,5	34,3	3,11
4*/1	23,5	10	120	—	—	2,32
5*/2a	36	8,3	399	6,2	54,5	3,1

* Образцы прошли предварительное исследование на пористость, проницаемость и скорость прохождения звуковых волн.

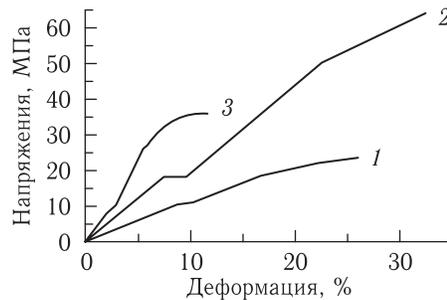


Рис. 4.65. Диаграммы состояния спеченных изделий из МПК: 1 — режим №2; 2 — режим №4; 3 — режим №5 (здесь и далее режимы ЛО по табл. 4.6)

ный и объемный коэффициенты относительного сжатия:

$$\varepsilon = \frac{h_0 - h_k}{h_0} \cdot 100\%, \quad \psi = \frac{S_0 - S_k}{S_0} \cdot 100\%, \quad \beta = \frac{V_0 - V_k}{V_0} \cdot 100\%. \quad (4.23)$$

В частности, для МПК №1 и №2а их различие незначительно при режимах СЛС 4 и 5 из табл. 4.6 ($\psi = 11,7\%$, $\beta = 2,9\%$ и $\psi = 11,1\%$, $\beta = 1\%$ соответственно). В целом сопоставление результатов дает возможность выявить следующие основные

тенденции между параметрами обработки, свойствами исходных материалов МПК и их механическими характеристиками.

МПК на основе порошка латуни и поликарбоната № 2 имеет лучшие механические свойства, нежели МПК № 1, на основе никелевого порошка с полиамидом. Увеличение содержания латунного порошка от 4:1 до 6:1, в общем, ухудшает механические свойства изделий. Это можно объяснить меньшим количеством полимерной составляющей, которая при жидкофазном спекании «склеивает» металлические частицы и удерживает весь каркас синтезируемого изделия. Между тем, модуль Юнга 399 МПа в МПК № 2а почти в полтора раза больше, чем у МПК № 2б по той же причине большего содержания металла в МПК № 2а. Низкие механические показатели МПК № 1 можно отнести за счет более высокой дисперсности этой порошковой фракции, что при выбранном режиме СЛС не обеспечивает эффективного сцепления частиц никелевого порошка с полиамидом. Сопоставление нескольких режимов лазерного спекания (изменялись P и v) для МПК № 2б свидетельствует о том, что при увеличении мощности ЛВ до 10 Вт (и/или меньшей скорости сканирования) механические свойства изделий будут выше. Это понятно, так как энерговыход в порошковый объем при таких условиях больше. Однако лазерного тепла в зону обработки должно быть подведено, с одной стороны, достаточно, чтобы расплавить полимер без его деструкции, а с другой скорость подвода энергии необходимо выбрать так, чтобы времени воздействия хватило на растекание полимерного расплава по порам и скрепления металлического каркаса.

В соответствии с известными представлениями механики деформируемого твердого тела кривые деформационного упрочнения (рис. 4.65) материала изделий можно разбить на несколько участков. Прежде всего, четко обозначается начальный (линейный) участок кривой $\sigma = f(\varepsilon)$, где выполняется закон Гука. Большое содержание металлического порошка в МПК № 2а (рис. 4.65, кривая 3) на половину сокращает размер этого линейного участка. Далее наблюдается короткая зона пластического течения материала, обусловленная, по-видимому, эластичностью полимерной фазы. Эта зона на кривой 3 практически отсутствует. Для кривой 2 данная область пластичности почти горизонтальна, т.е. скорость вынужденно-эластической деформации была сравнима со скоростью нагружения материала, задаваемого прибором (~ 5 мм/мин). Дальнейшее нагружение приводит к деформированию образцов по более сложному режиму и завершается разрушением. Само разрушение происходит по классической схеме, в которой важную роль играют силы трения на торцах образцов. Образцы при этом принимают форму «бочки» (см. фото на рис. 4.66, а слева), либо наблюдается сдвиг на торцах в вертикальном направлении с образованием магистральной трещины (рис. 4.66, б и рис. 4.66, а в центре). Интересно отметить, что сдвиг припекаемых слоев друг относительно друга в горизонтальной плоскости при разрушении практически отсутствует. Это свидетельствует в пользу технологии СЛС, так как говорит о значительных силах сцепления слоев при послойном синтезе деталей.

Для оценки твердости был выбран, среди известных, метод Бринелля, который при минимальной нагрузке и с диаметром шарика, заведомо большим дисперсности спекаемых фракций, не приводил к разрушению исследуемых изделий. На рис. 4.66, а (в центре и справа) на верхней поверхности отчетливо виден отпечаток, оставленный шариком при вдавливании. В тех случаях, когда нарушалась форма и целостность образцов, как на приведенных фотографиях, результаты отбраковывались. В пред-



Рис. 4.66. Внешний вид образцов из порошковых МПК после разрушения: *a* — режим № 4 (слева), режим № 5 (справа); *б* — режимы 1–3

последней графе табл. 4.6 представлены численные величины измерений твердости. Видно, что образцы с более высокой плотностью имеют большую твердость. Характер разрушения при кручении и внешний вид излома (фрактография излома) представлены на рис. 4.67. Видно, что разрушение осуществляется хрупким образом,

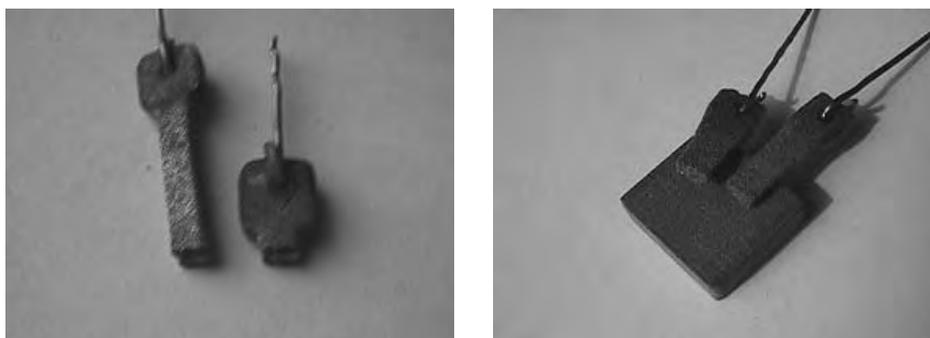


Рис. 4.67. Характер разрушения при кручении и внешний вид излома

однако слоистость образца, обусловленная способом его синтеза, практически не проявляется. Из этого следует, что полимер как связующее выполняет возложенную на него роль при СЛС.

Сопоставление механических свойств моделей, синтезированных методом СЛС из МПК с традиционно используемыми в модельном деле материалами (например, самотвердеющими акриловыми пластмассами марок ТШ и АСТ-Т) показывает (см. табл. 4.7), что МПК могут быть рекомендованы в качестве исходных материалов при изготовлении эталон-моделей. Учитывая высокую производительность метода СЛС и возможность создания в считанные часы сложноконтурных изделий, преимущества этой технологии БП становятся более ощутимыми [250]. Действительно, при скорости сканирования ЛИ $v = 20,5$ см/с время спекания одного слоя цилиндрического образца (см. рис. 4.66, *a*, справа) составило 70 с, т. е. деталь высотой 35 мм (117 слоев) синтезировалась за полезное время $\sim 2,3$ ч.

Измерение удельного коэффициента теплового расширения проводилось по оригинальной методике [252]. Суть ее сводится к регистрации изменений на интерферограмме, снятой с поверхности образца полупроводниковым лазером при контролируемом термпарой нагреве этой поверхности. Образцы нагревались до температур не выше 80–100 °С, так как при более высоких температурах наблюдается пластическая

Таблица 4.7

Свойства акриловых пластмасс [250]

Свойства	ТШ	АСТ-Т
Плотность, г/см ³	1,16–1,18	1,14–1,18
Предел прочности, кг/см ² при растяжении при сжатии при изгибе	300–350	450–500
	550–750	650–800
	400–700	500–700
Ударная вязкость, кгм/см ²	4–8,5	5,5–8,5
Твердость по Бринеллю, НВ	12–15	12–13
Отверждение при 24 °С, час	2–3	2–3

деформация или возможно расслоение изделий. Термопарой отслеживался выход на стационарный режим нагрева, после которого нагреватель выключался и образец остывал. Относительное изменение положения поверхности при растяжении–сжатии записывалось в зависимости от показаний термопары. Удельный коэффициент теплового расширения α по формуле $\Delta L/(L\Delta T)$ определялся в МПК № 1 в продольном и поперечном направлениях, как результат усреднения не менее 10 измерений. При суммарной погрешности $\sim 12\%$, коэффициент теплового расширения параллельно спекаемым слоям составил $(52 \pm 6) \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$, а перпендикулярно слоям — $(71 \pm 9) \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$.

Цилиндрические образцы из МПК № 1 и 2а до механических испытаний исследовались на пористость и проницаемость. Здесь использовались методики, обычно применяемые для изучения физических свойств геологических пород. Схемы измерительных стендов и требования по размерам образцов подробно регламентируются в вышеуказанных ГОСТах. В физическом плане методика измерения опирается на известный закон Дарси [253], согласно которому коэффициент проницаемости при стационарной фильтрации в линейном потоке газа определяется по формуле

$$K = \frac{Q\mu h}{\Delta P \cdot S}, \quad (4.24)$$

где Q — объем газа или жидкости, прошедший через образец высотой h и поперечным сечением S за время t ; μ — динамическая вязкость при нормальных условиях фильтрации (атмосферное давление и комнатная температура), ΔP — перепад давления на входе и выходе измерительной системы. Было определено, что в МПК № 1 $K = 4,47 \text{ мкм}^2$ и пористость $\Phi = 46,1\%$, а в МПК № 2а $K = 0,62 \text{ мкм}^2$, $\Phi = 35,1\%$. С использованием уравнения (4.22) оценки показывают, что проницаемость по воздуху при перепаде давления $\Delta P \sim 0,1 \text{ МПа}$ в МПК № 1 составляет $Q/S \sim 43,5 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$, а в МПК № 2а — $\sim 6 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$. При такой проницаемости и достаточно высокой пористости можно говорить о возможности изготовления из данных МПК газифильтрующих элементов [343, 345]. Фильтрующие свойства изделий из МПК относительно различных жидкостей (вода, масло, кислоты и т. д.) еще будут обсуждаться в гл. 5. Между тем еще до перехода к конкретным оценкам было очевидно, что в принципе не существует ограничений на возможность

предварительного компьютерного моделирования структуры пористого пространства и построения методом СЛС изделия с заранее спрогнозированными и поэтому управляемыми фильтрационными характеристиками [341]. Дополнительно проведенные на тех же образцах исследования условий прохождения ультразвуковых волн показали, что скорость их распространения в МПК № 1 равняется $v_{зв} = 1000$ м/с, а в МПК № 2а — 620 м/с. При приложении вертикальной нагрузки ($P = 100$ атм) величина скорости звука с учетом усадки изменялась непропорционально и составила 1014 м/с и 496 м/с соответственно. Зная скорость звука, модуль Юнга и плотность материала можно оценить его коэффициент Пуассона [181], который, например, для МПК № 2а составил $\sim 0,35$.

Сравнение совокупности определенных выше физико-механических характеристик с известными данными для монолитных материалов, из которых готовились МПК, а также для других природных сред (вода, воздух, песок, глина, известняк и т. п.) показывает, что синтезируемые композиционные материалы не имеют природных аналогов. В действительности они занимают промежуточное положение между полимерами и металлами, так как переносят тепло [179] и свет [174] металлическим каркасом, в то время как по механическим свойствам ближе к полимерам (ρ , α , σ_y , σ_b). Довольно низкие значения $v_{зв}$, E по видимому, обусловлены высокой пористостью структуры.

На заключительной стадии исследования изучались шероховатость спекаемой поверхности кубических образцов со стороной 10 мм в зависимости от скорости сканирования ЛИ (табл. 4.8). Обработка полученных результатов свидетельствует, что несмотря на значительную исходную дисперсность выбираемых фракций, средняя шероховатость изменяется в пределах $R_a = 5,7$ –12 мкм. Другими словами, лазерное жидкофазное спекание уменьшает неровности поверхности в 5–10 раз. Даже при том, что исходная дисперсность МПК № 1 была больше МПК № 2а, режим спекания с $v = 8,2$ см/с приводит к меньшей шероховатости, чем в МПК № 2а с $v = 16,3$ см/с.

Таблица 4.8

Шероховатость поверхности спекаемых изделий [242, 250]

Состав порошковой композиции	Дисперсность фракции, мкм	Условия СЛС: $P = 9,1$ Вт, скорость сканирования v , см/с	Шероховатость, R_a , мкм
МПК № 2а	< 63	16,3	7,8
МПК № 1	$63 < r < 100$	8,2	5,7
МПК № 2б	< 63	16,3	10,9

Результат контроля формы поверхности (сферичности) спекаемых объемных изделий показан на круглограмме рис. 4.68. Нижняя половина диаграммы соответствует теоретической форме поверхности цилиндра диаметром 26 мм, а верхняя половина вычерчена щупом измерительного прибора TALYROND73. Наличие интенсивных «всплесков» и «впадин» на круглограмме свидетельствует о значительном разбросе (шероховатости) формы поверхности. Между тем, эта волнистость не превышает исходной дисперсности порошковой фракции.

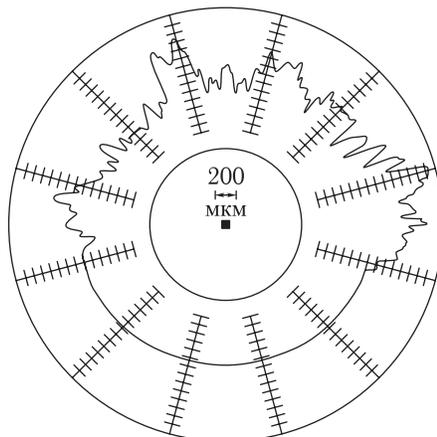


Рис. 4.68. Круглограмма внешней поверхности цилиндрического изделия из порошковой МПК (режим № 4)

Таким образом, в настоящем разделе представлены результаты исследований простейших физико-механических характеристик объемных изделий, синтезированным методом СЛС из МПК. В частности, были определены при оптимальных режимах ЛВ пределы упругости и разрушения, модуль Юнга, линейный, поверхностный и объемный коэффициенты относительного сжатия; измерена твердость по Бринеллю, найдены коэффициенты пористости, проницаемости и теплового расширения, изучена шероховатость и точность воспроизведения поверхности изделий из МПК.

По совокупному спектру исследованных физических характеристик можно сказать, что мы имеем дело с уникальными композиционными материалами и методом создания изделий из них, не имеющим природных аналогов. Целенаправленная оптимизация свойств композиционных материалов, используемых при СЛС, позволяет совершенствовать весь технологический процесс и расширять области применения синтезируемых изделий.

Глава 5

**СОВМЕЩЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО
ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ
И САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА**

5.1. Проблематика исследуемых задач совмещения

При выборе перспективных порошковых композиций для СЛС традиционно исходят из возможности реализации процесса жидкофазного спекания при ЛВ. В таких случаях порошковая композиция представляет собой смесь двух или более порошков со значительно различающимися температурами плавления (см., например, предложенные в разд. 4.2, 4.4 — МПК и БПК [202, 218]). При спекании легкоплавкая фаза растекается по границам зерен тугоплавкой фазы и, кристаллизуясь, выступает в роли связки, которая придает прочность обработанной ЛИ области спекания. Выращенные в результате послойного синтеза трехмерные объекты представляют собой полуфабрикаты (green part), требующие последующей доработки (например, отжига в печи, инфильтрации наполнителем и т. п.) [250]. Необходимость предварительной подготовки порошка, контроль окружающей атмосферы и температуры порошковой среды на платформе, где осуществляется спекание, делает процесс СЛС относительно долгим и сложным. Вместе все это уменьшает преимущества метода СЛС по сравнению с другими методами БП (например, лазерной стереолитографией). Поэтому, наряду с поиском новых перспективных для СЛС порошковых систем и с расширением функциональных возможностей синтезированных изделий, представляется разумным идти по пути не только исследования новых композиционных и/или градиентных материалов, но и совмещения процесса лазерного спекания с другими процессами [192]. Так, совмещение лазерного спекания и пайки (см. [191, 218]) позволяет получать объемные модели из биметаллов, в которых высокая адгезия расплава припоя к металлической фазе улучшает механические свойства изделий.

В настоящей главе экспериментально исследована возможность использования для СЛС порошковых экзотермических смесей, традиционно применяемых в технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Теплофизическое моделирование процессов СЛС + СВС рассмотрено в разд. 3.12 гл. 3, а в разд. 3.10, 3.11 описаны эксперименты по измерению тепловых полей и ЭДС на фронте горения при таком совмещении. При этом необходимо каждый раз убеждаться, что контролируемая экзотермическая реакция горения реализуется точно в пятне ЛИ, при сканировании последнего по поверхности порошковой композиции, поскольку только пространственно-селективное спекание с высоким разрешением позволяет строго выдерживать форму синтезируемого объекта и отвечает конечным целям настоящего исследования. Реализация СВС-процесса методом СЛС впервые

позволила получить не только более прочные вещественные копии изделий сложной формы [263], но и расширить функциональные характеристики этих трехмерных объектов за счет синтеза новых фаз (интерметаллидных, сегнето- и ферроэлектрических и т. п.).

Как отмечалось в гл. 1, технология БП не стоит на месте, в ней появляются новые методики объемного синтеза. Так, на рубеже XX–XXI веков в Японии была предложена методика (названная авторами [258–262] английским термином Reactive Rapid Prototyping — RRP), имеющая косвенное отношение к заявке [263] и более ранним работам [254, 192]. В RRP-способе при выходе из капилляра в виде тонкой струи (обычно более легкоплавкого алюминия) капли расплава электрически заряжаются и селективно попадают на предварительно разровненную поверхность порошка (титана, никеля). С одной стороны, идет контролируемый процесс СВС (и здесь есть сходство с предложенным нами подходом) соответствующих интерметаллидов (системы Ni–Al, Ti–Al, Ti–Al–Ni), с другой стороны — растет послойно объемное изделие. Однако в данном методе отсутствует ЛИ, и это коренным образом отличает методику БП [263] от методики RRP, а с другой стороны, предлагается интересная возможность добавлять через сопло в расплав упрочняющие включения второй фазы (карбид титана и т. п.) [261, 262], что роднит его с методом лазерной наплавки. Причем в работе [261] для синтеза функционально-градиентных слоев (изделий) предлагается совмещать СВС с методикой лазерной раскройки ЛОМ (см. описание этой методики БП в разд. 1.4.5), а в [262] — послойно выращивать слои на стальной подложке (см. похожий метод объемной лазерной наплавки в разд. 1.4.7 и обсуждение в разд. 3.3, 3.9.1).

Наконец, следует сказать, что у исследователей традиционной макрокинетики СВС также ранее появлялись идеи по внешнему управлению процессом СВС (ультразвук, электрические и/или магнитные поля, электронный пучок и т. п.; см. [150, 215, 394] и список цитируемой там литературы). Однако оригинальность нашего подхода среди прочего состоит в том, что ЛВ не сводится лишь к дополнительному тепловому вкладу [215, 320, 328, 329]. Так, определенный подбор частоты и амплитуды внешнего поля по отношению к собственным частотам колебаний системы «порошковая смесь + конечный продукт синтеза» может инициировать ряд явлений резонансного характера. ЛИ как один из способов реализации такого резонансного состояния легко управляемо, энергоемко, имеет точечный характер и поэтому чрезвычайно перспективно в качестве источника внешних электромагнитных полей. В целом вопрос о самоподобных явлениях, которые могут возникать в таких экспериментах, интересен сам по себе и заслуживает отдельного рассмотрения вне рамок данной монографии. Заметим, что самоподобие не есть самоорганизация. Если мы имеем когерентную структуру, а лазер имеет свойство когерентности и действует на многофазные системы, то это и есть одно из условий возникновения самоорганизующих сред.

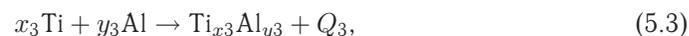
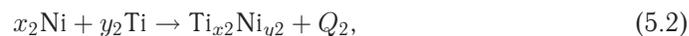
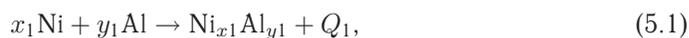
Чтобы яснее понять, о чем здесь идет речь, напомним сначала известные факты. Совмещение СВС-процесса с обработкой ультразвуком, как и совмещение, например, лазерного легирования с ультразвуковой обработкой за счет процессов кавитации в жидкой фазе, значительно улучшает физико-механические свойства конечного продукта. Выбор амплитуды и частоты ультразвуковых колебаний определяется условиями образования стоячих звуковых волн в зоне обработки (во фронте СВС).

ЛИ является электромагнитной волной со своей амплитудой и частотой. В отличие от обычных источников света оно обладает и рядом уникальных, фундаментальных, присущих только ему физических свойств. Это монохроматичность, когерентность (пространственная и временная), узкая направленность ЛИ и строгая поляризация. Если узкая направленность (она определяет высокую локальность ЛВ) и поляризация (она определяет степень поглощения) ЛИ в лазерных технологиях, в том числе и в технологии СЛС, «эксплуатируются» напрямую, то волновые свойства практически не упоминаются. Справедливости ради надо сказать, что они важны для задач голографии, лазерной диагностики и т. п. Однако когда мы начинаем говорить о ультрадисперсных (наноразмерных) порошковых средах, аэрозолях (т. е. когда размеры частиц сравнимы или меньше длины волны света), волновая природа ЛИ (его амплитуда, частота, фаза) начинают играть не последнюю роль. А значит, можно пытаться управлять такими структурами посредством варьирования параметров ЛВ.

В настоящее время уже известно о ряде работ по СЛС, где делаются попытки обыграть обозначенные возможности. Например, в работе [211] предлагается проводить процесс СЛС порошковых композиций, используя соосно в зоне спекания два вида ЛИ (СО₂-лазер с длиной волны $\lambda = 10,6$ мкм и твердотельный лазер с длиной волны $\lambda = 1,06$ мкм). Авторы уверяют, что физико-механические свойства спеченных таким образом изделий значительно лучше.

5.2. Исследование условий СВС интерметаллидов при СЛС порошковых композиций

Для приготовления СВС-смесей использовали порошки, указанные в табл. 5.1. Свойства и состав наплавочного порошка ПГ-СР4 описаны в табл. 3.2. Размер порошковых фракций определяли с помощью ситового анализа и на оптическом микроскопе НЕОРНОТ-30. При этом принципиально было выбрать размер обрабатываемой фракции так, чтобы он не превышал размера пятна ЛИ, поскольку за счет этого достигалось перекрытие и обработка лазерным пучком сразу нескольких частиц порошковой композиции при сканировании ЛИ по поверхности порошка. Порошковые композиции готовили для реализации следующих экзотермических реакций [254, 192]:



где Q_i — тепловые эффекты экзотермической реакции. Эти системы широко используются в технологии СВС, их основные теплофизические характеристики (температура зажигания T_i , энергия активации химической реакции E , тепловые эффекты экзотермических реакций Q_i на один моль Ni) и образующиеся фазы известны (рис. 5.1 и табл. 5.2, 5.3).

В табл. 5.1 $Q_{\text{пл}}$ (кДж/моль) — скрытая теплота плавления, μ — атомный вес, K — стехиометрический коэффициент. В последней графе стрелка вверх показывает, что одну весовую часть наплавочного порошка смешивали с тремя частями алюминия, стрелка вниз — три весовые части этого же порошка смешивали с одной частью титана. Насыпная плотность ρ_n и дисперсность d порошков определялась нами.

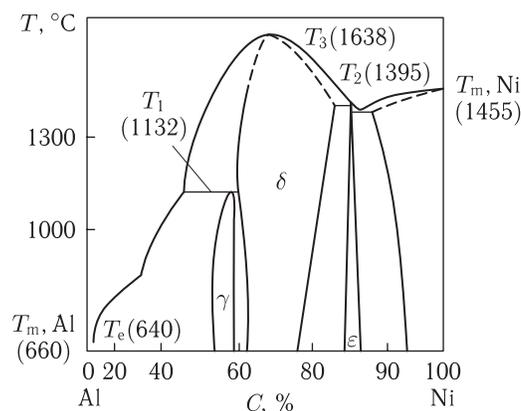


Рис. 5.1. Равновесная диаграмма системы Ni–Al [257]: γ -фаза Ni_2Al_3 , δ -фаза NiAl , ϵ -фаза Ni_3Al

Таблица 5.1
Свойства используемых порошковых материалов [182, 255, 256]

Порошки	d , мкм	ρ , г/см ³	ρ_n , г/см ³	θ	$T_{\text{пл}}$, °C	$Q_{\text{пл}}$, кДж/моль	μ	K
Алюминий (АСД-3, 4)	10–50	1,25	2,7	0,54	660	10,8	27	1
Наплавочный порошок (ПГ-СР 4)	50–160	4,7	$\approx 8,8$	0,47	≈ 1200	17,5 (для Ni)	59	$\downarrow 1/3 \uparrow$
Титан (ПТХ-6)	30–60	1,23	4,5	0,73	1668	15,5	48	3

Таблица 5.2

Теплофизические свойства системы Ni–Al [181, 255, 256]

Фаза	T_i , К	E , кДж/моль	Q , Дж/кг
Ni_2Al_3	—	—	$1,9 \cdot 10^6$
NiAl	910 ± 25	135 ± 27	$9,7 \cdot 10^6$
Ni_3Al	925 ± 16	115 ± 25	$2,4 \cdot 10^6$
Расплав (Ni + Al)	—	48,24	$1,3 \cdot 10^6$

Исследовали условия совмещения СЛС- и контролируемого СВС-процессов за один лазерный проход в зависимости от мощности ЛВ, диаметра пятна, скорости сканирования и состава порошковой композиции. Обработке подвергались порошки, свободно насыпанные в объеме, заведомо большем, чем глубина спекания моно-слоя. Под контролируемым режимом понимается реализация СВС-экзотермической реакции точно в пятне обработки (так называемый диффузионный режим СВС). Случай неконтролируемого совмещения СВС- и СЛС-процессов в системе Ni–Ti был представлен на рис. 3.42. Отчетливо видна на поверхности в середине спека

Таблица 5.3

Теплофизические свойства системы Ni–Ti и Ti–Al [264]

Исходная смесь	T_i , °С, измерение/расчет		E , кДж/моль	α , ЛИ	Примечание РФА
	Начало	Конец			
Al:Ti = 1 : 3	645 ± 10/–	1150 ± 50/1244 (адиабата)	18,0 ± 1	0,17	Ti основа, дополнительная фаза Al, Ti ₃ Al, TiAl, TiAl ₃ минимум
Al:Ti = 1 : 1	645 ± 10/–	1400 ± 50/1245 (адиабата)	19,5 ± 1	0,083	Ti ₃ Al основа, TiAl, дополнительная фаза TiAl ₃
Al:Ti = 3 : 1	645 ± 10/–	1200 ± 50/1271 (адиабата)	22,5 ± 1	0,038	Al основа, Ti, дополнительная фаза TiAl ₃
Ni:Ti = 1 : 2	930 ± 10*/–	–/960 (адиабата)	27,0 ± 0,5	0,14	Одна фаза NiTi ₂
Ni:Ti = 1 : 1	930 ± 10*/–	–/1165 (адиабата)	27,0 ± 0,5	0,142	NiTi основа, NiTi ₂ , Ni ₃ Ti минимум
Ni:Ti = 3 : 1	930 ± 10*/–	–/1187 (адиабат)	27,0 ± 0,5	0,096	Одна фаза Ni ₃ Ti

* $T_i \sim 910$ °С по фазовой диаграмме.

прямоугольная площадка, где только и должно было быть селективное спекание. Однако неоптимально подобранный режим ЛВ привел к тому, что реакция СВС пошла во все стороны от зоны ЛВ и закончилась, когда в подложке прогорел весь насыпанный порошок.

Таким образом, экспериментально был определен интервал глубин контролируемого спекания h одного монослоя при минимальных деформациях формы этого слоя.

На рис. 5.2, 5.3 представлены экспериментальные результаты ЛВ на воздухе на порошковую композицию системы Ni–Al стехиометрического состава. Видно, что при $P < 7$ Вт и скоростях сканирования $v > 25$ см/с глубины спекания малы. При этом спеченные монослои рассыпаются от прикосновения. С увеличением мощности и уменьшением скорости сканирования толщины монослоев растут. В интервале $P \approx 8,4$ –8,8 Вт (см. рис. 5.2) и при $V \approx 2,9$ –8,6 см/с (см. рис. 5.3) визуально наблюдается контролируемая экзотермическая реакция горения точно в пятне ЛИ. Наконец, при $P > 8,8$ Вт, $V = 25$ см/с и $P = 8,8$ Вт, $V < 2,9$ см/с (соответственно рис. 5.2, 5.3) экзотермическая реакция образования интерметаллидов переходит в режим фронтального горения так, что фронт реакции распространяется во все стороны независимо от места ЛВ. Эти режимы можно считать критическими для случая, когда в соответствии с теорией СВС диффузионный режим синтеза интерметаллидов переходит в режим фронтального горения порошковой смеси. На рис. 5.2, 5.3 это обозначено пунктирной кривой, так как далее глубина спекания h перестает быть надежно определяемым параметром. Следует заметить, что согласно равновесной

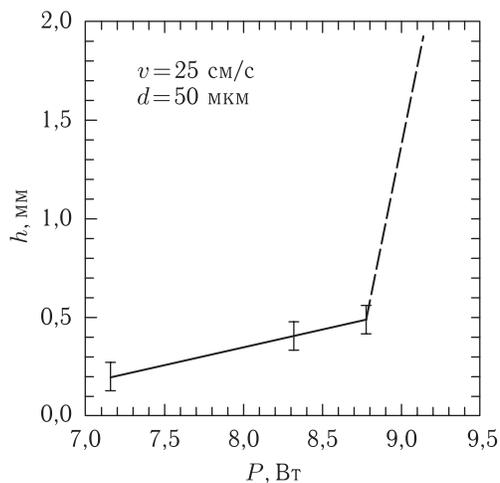


Рис. 5.2. Зависимость глубины спекания от мощности ЛИ для системы Ni-Al (пунктирный участок соответствует переходу к реакции СВС взрывного типа, когда глубина спекания h перестает быть надежно определяемой величиной)

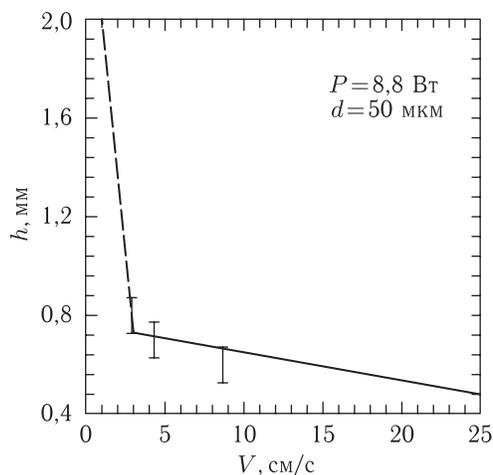


Рис. 5.3. Зависимость глубины спекания от скорости сканирования ЛИ для системы Ni-Al (см. комментарий к рис. 5.2)

диаграмме, представленной на рис. 5.1, на различных стадиях нагрева и охлаждения наблюдаются следующие фазы [257]. При нагреве до температуры меньшей $T_e = 640$ °C зарождается и растет γ -фаза Ni_2Al_3 . При дальнейшем нагреве сосуществуют γ - и δ -фазы, в интервале температур 1132 °C $< T < 1638$ °C γ -фаза расплавляется, остается лишь δ -фаза NiAl. Наконец, только после достижения температуры плавления интерметаллида NiAl ($T_3 = 1638$ °C) из расплава при последующем охлаждении образуются сначала интерметаллид NiAl, а затем ϵ -фаза Ni_3Al . Поэтому в зависимости от выбранных параметров ЛВ и состава порошковой смеси энергии ЛИ может быть достаточно или недостаточно для достижения соответствующих

температур и для получения предполагаемых по равновесной диаграмме фаз в синтезированной методом СЛС модели.

Эксперименты показали, что при значительном увеличении разброса размеров фракции порошков (с фиксированной величины 30–50 мкм до 30–150 мкм) в смеси Ni–Al (стехиометрия 3 : 1), при обработке порошков лазером Квант-60 ($d \sim 50$ мкм) в продуктах лазерного спекания интерметаллиды не образуются, так как СВС-процесс не наблюдается. С другой стороны, разброс в размерах становится менее критичным к процессу образования интерметаллидов при увеличении диаметра пятна ЛИ. Этот размерный эффект был уточнен на другой лазерной установке. Так, проведенная для сравнения обработка той же порошковой смеси с диаметром пятна $d \approx 0,5$ мм на лазерной установке ЛТН-103 уже показала совмещение процессов СЛС и СВС. Эквивалентности обработки на ЛТН-103 достигали подбором режима ЛВ, при котором интегральный параметр — плотность мощности в пятне ($Q = 4P/(\pi d^2)$) соответствовала плотности мощности при обработке лазером Квант-60. Этот размерный эффект имел место и в системе Ni–Ti.

Исследовали также смеси системы Ni–Al составов 1 : 1, 2 : 1, 4 : 1. Эксперименты показали, что отклонение от стехиометрии Ni₃Al значительно сужает интервал оптимальных режимов обработки, так что в одних случаях отсутствует совмещение процессов СЛС и СВС, а в других низкая прочность монослоев вызывает их охрупчивание.

Для порошковой композиции системы Ni–Ti (экзотермическая реакция (5.2)) обнаружено совмещение процессов СЛС и СВС при $V = 2,6$ см/с и $P = 7,2$ – $8,8$ Вт. Однако спекаемые монослои были менее прочными по сравнению с порошковой композицией Ni–Al. Добавка в композицию Ni–Ti порошкового материала с более низкой температурой плавления (латунный порошок ПР-19М-01, ТУ 48-4206-156-82) увеличила прочность монослоев.

Эксперименты позволили оценить время $t_{\text{ЛИ}} = d/V$, в течение которого на порошковую среду действует ЛИ и происходит переход от диффузионного режима образования интерметаллидов к фронтальному горению порошковой смеси. Для рис. 5.2 (при $P > 8,8$ Вт) $t_{\text{ЛИ}} = 0,2$ мс, а для рис. 5.3 (при $V < 2,9$ см/с) $t_{\text{ЛИ}} = 1,7$ мс. Современная теория воспламенения и горения [265] позволяет рассчитывать некоторые параметры СВС-процесса, которые достаточно близко описывают реальную ситуацию. Так, в теории зажигания важным параметром является адиабатический период индукции

$$t_{\text{инд}} = \frac{c}{Qk_0} \frac{RT_i^2}{E} \exp \frac{E}{RT_i}, \quad (5.4)$$

который по смыслу соответствует введенному нами времени $t_{\text{ЛИ}}$ и должен удовлетворять соотношению $t_{\text{инд}} \leq t_{\text{ЛИ}}$. В уравнении (5.4) k_0 — предэкспоненциальный множитель, c — теплоемкость, T_i — температура зажигания, R — газовая постоянная. Другим параметром теории является ширина зоны экзотермической химической реакции в момент зажигания, которая определяется по формуле

$$L_i = \left(\frac{\lambda}{Q\rho k_0} \frac{RT_i^2}{E} \exp \frac{E}{RT_i} \right)^{1/2}, \quad (5.5)$$

где λ — теплопроводность.

Сравним экспериментально определенное время $t_{\text{ЛИ}}$ с теоретически полученным временем $t_{\text{инд}}$. Расчет по уравнению (5.4) для фаз NiAl и Ni₃Al дает $t_{\text{инд}} = 41$

и 0,74 мс, соответственно. Здесь использованы данные табл. 5.1, 5.2, а также значения $c(\text{Ni}) = 462 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, $c(\text{Al}) = 879 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ [181]; $\lambda(\text{NiAl}) = 9 \pm 1 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, $\lambda(\text{Ni}_3\text{Al}) = 11 \pm 1,3 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, $Qk_0(\text{NiAl}) = (14 \pm 2) \cdot 10^{16} \text{ Вт}/\text{м}^3$, $Qk_0(\text{Ni}_3\text{Al}) = (57 \pm 8) \cdot 10^{16} \text{ Вт}/\text{м}^3$ [255]. Видно, что рассчитанные периоды индукции для обеих фаз совпадают по порядку величины с $t_{\text{ли}}$. Более того, значение $t_{\text{инд}}$ для интерметаллида Ni_3Al лежит в экспериментальном интервале 0,2–1,7 мс, т. е. за время ЛВ можно с большой вероятностью получить фазу Ni_3Al в условиях совмещения процессов СЛС и СВС. Расчет по (5.5) дает $L_i(\text{NiAl}) = 428,8 \text{ мкм}$, $L_i(\text{Ni}_3\text{Al}) = 61 \text{ мкм}$. Эти значения также важны, так как необходима пространственная селективность ЛВ. Сделанная оценка показывает, что для фазы Ni_3Al ширина зоны реакции сравнима с диаметром пятна излучения $d = 50 \text{ мкм}$ и размером используемой порошковой фракции. Это еще раз подтверждает, что на оптимальное совмещение процессов СЛС и СВС при создании вещественных копий трехмерных объектов можно рассчитывать только в случае синтеза интерметаллида Ni_3Al . Адиабатический период индукции для термодинамически более выгодной фазы NiAl значительно больше, чем время $t_{\text{ли}}$, т. е. условия образования этой фазы наиболее благоприятны при $v = d/t_{\text{инд}} \approx 0,12 \text{ см}/\text{с}$, когда смесь в наших условиях находится в режиме фронтального горения и уже не контролируется процессом СЛС (см. рис. 5.3). Необходимость большой ширины зоны реакции $L_i(\text{NiAl}) \approx 8\text{--}9$ диаметров лазерного пучка подтверждает этот вывод.

Таким образом, хорошая селективность может быть достигнута при совмещении процессов СЛС и СВС для получения интерметаллидов систем Ni-Ti , Ni-Al , Ti-Al , Ni-Ti-Al . Сопоставление времени ЛВ с теоретически оцененным периодом индукции (система Ni-Al) для экспериментально определенных параметров P , V , d показало, что этого времени достаточно именно для синтеза интерметаллидной фазы Ni_3Al точно в пятне ЛИ. Ширина зоны экзотермической реакции 61 мкм сравнима с диаметром лазерного пучка и дисперсностью порошковой смеси. Это коррелирует с расчетными выводами в гл. III.

5.3. Совмещение процессов СЛС и СВС для получения алюминидов никеля и титана

Интерметаллиды системы Ni-Al являются перспективными материалами, которые используются при создании жаропрочных и радиационно-стойких покрытий. Так, алюминиды никеля NiAl и Ni_3Al отличаются высокими характеристиками жаростойкости, в том числе в условиях высокотемпературных газовых потоков.

Известно, что совмещенные процессы СВС и СЛС являются трудно управляемыми [192]. Начало реакции СВС может «опередить» или «отстать» от собственно процесса спекания и произойдет сгорание (не догорание) исходных компонентов (рис. 5.4). Поэтому главной задачей лазерного синтеза алюминидов никеля является прецизионный подбор режимов ЛВ, при которых оба процесса — СВС и СЛС — находились бы в динамическом равновесии. В работе [192] по лазерному инициированию СВС в системе Ni-Al удалось достичь спекания лишь отдельных монослоев без образования сложных по форме многослойных изделий. В работах [256, 266] представлена оценочная теоретическая модель процесса синтеза никелида алюминия.

Для снижения реакционной способности порошковой смеси в зону реакции подавался инертный газ Ar . Использовались те же порошки, что и разд. 5.2. Порошковые



Рис. 5.4. Внешний вид спека при не контролируемом лазером СВС в системе Ni–Ti [407]

композиции подбирались с учетом стехиометрии образуемых соединений. Фракция порошков была мельче 63 мкм. СЛС осуществлялось на технологической лазерной установке Квант-60, работавшей в непрерывном режиме. При исследовании варьировали мощность P (от 7 до 24 Вт) и скорость сканирования лазерного пучка V_L (от 12 до 60 мм/с) [267].

Полученные образцы монослоев изучались методами рентгеновского фазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 в $K_{\alpha 1}$ -излучении Си. Он выявил, в основном, наличие соединений Ni_2Al_3 и Ni_3Al в различных пропорциях в зависимости от режимов ЛВ (рис. 5.5). Микроструктурные исследования проводились на оптическом мик-

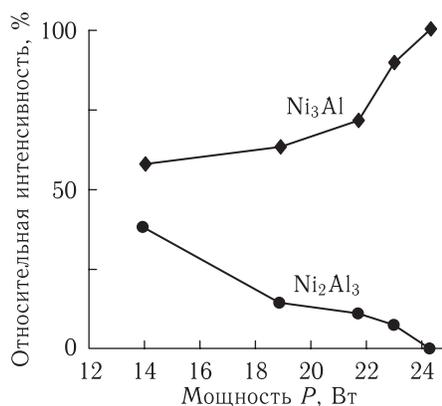


Рис. 5.5. Зависимость относительной интенсивности линий Ni_3Al и Ni_2Al_3 от мощности ЛВ P (Вт) при скорости сканирования луча $V_L = 12$ мм/с

роскопе НЕОРНОТ-30 и сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 фирмы «Carl Zeiss», оснащенном энерго-дисперсионным рентгеновским микроанализатором (EDX) INCA Energy 300 фирмы Oxford Instruments.

Анализ дифрактограмм показал, что при контролируемых ЛИ условиях спекания возможно получить только интерметаллид Ni_3Al (см. также выводы в разд. 5.2). Напротив, получение интерметаллидной фазы $NiAl$ оказалось затруднительным при всех режимах ЛВ, реализованных в эксперименте. По видимому, это связано с тем, что реакция синтеза данной фазы сопровождается большим тепловыделением, а по

времени ее фазообразование наступает позже образования фазы Ni_3Al [256, 266]. Другими словами, контролируемое СЛС «срывается» в режим теплового взрыва. Теоретические оценки, сделанные в разд. 5.2 и работе [192], подтверждают это опытный факт.

При исследовании морфологии поверхности спекаемых образцов отмечался закономерный рост частиц интерметаллидов при увеличении мощности ЛВ и уменьшении скорости сканирования (см. рис. 5.6). Это связано с коагуляцией зарождающихся частиц за счет более длительного времени воздействия. Причины коагуляции частиц при СЛС обсуждались ранее в разд. 4.4.1.

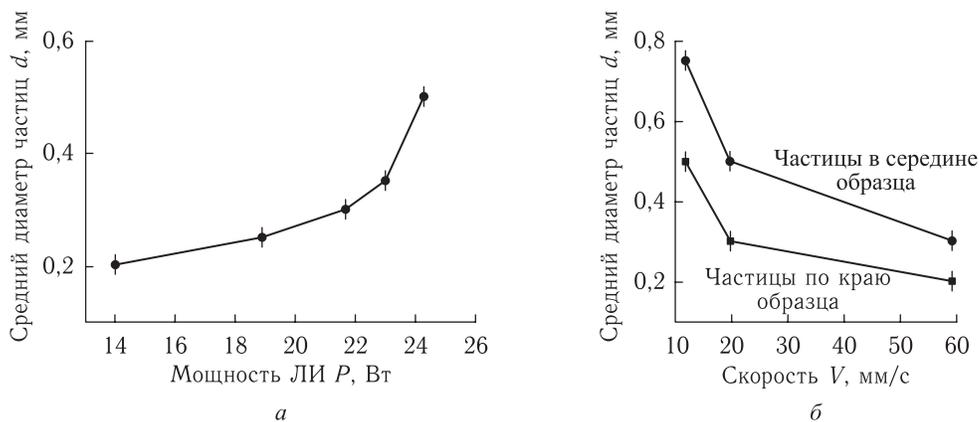


Рис. 5.6. Зависимость размеров частиц интерметаллида d от мощности ЛИ P при $V = 12$ мм/с (а) и скорости сканирования луча v при $P = 24$ Вт (б)

На рис. 5.7, в представлена микроструктура участка спеченной поверхности. Крупные сферические частицы — это элементы исходного никелевого порошка, а чешуйки вокруг них — алюминиевые.

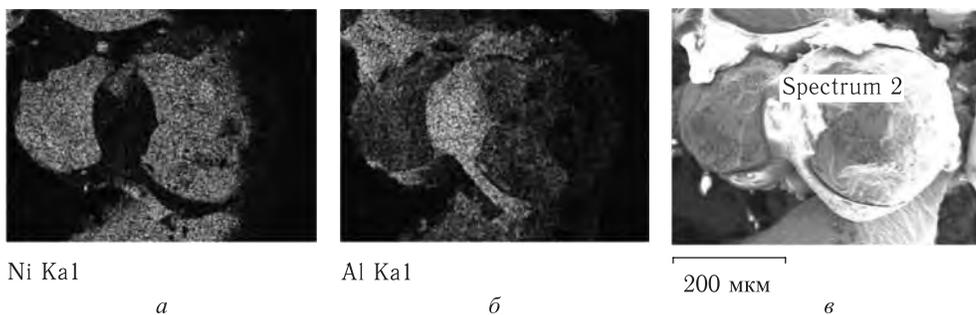


Рис. 5.7. Микроструктура и элементный состав участка спеченной поверхности системы Ni–Al

На рис. 5.7, а, б представлен элементный состав этого же участка, полученный с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора (EDX) INCA Energy 300 фирмы Oxford Instruments. Поскольку в смеси использовался не чистый Ni, а никелевый наплавочный порошок марки ПГ-СР4, который по ГОСТ 21448–75 имеет состав: 1,5–3,8 В, %; 0,6–1,0 С, %; 2,0–4,5 Si, %; 12–18 Cr, %; $\leq 5,0$ Fe, %;

0,04 P,%; 0,04 S,%; остальное Ni,% по массе, то микроанализатор, являясь очень чувствительным прибором, регистрирует наличие следов кремния, углерода, хрома и железа. Присутствующий по ГОСТу бор анализатор не обнаружил, зато есть кислород, что связано с возможным окислением алюминиевого порошка (фаза Al_2O_3) и наличием воздуха между порами исходной укладки смеси до спекания. Наконец, и это самое главное, регистрируется наличие алюминия (рис. 5.7, б), что свидетельствует об образовании интерметаллида. К сожалению, микроанализатор не может определить тип интерметаллидной фазы, но по количественному содержанию названных элементов (в точке, отмеченной на рис. 5.7, в как «Spectrum 2» — см. табл. 5.4), можно предположить, что это фазы типа Ni_3Al , $NiAl$. Для более точного определения стехиометрии интерметаллидных фаз следует обратиться к результатам РФА (рис. 5.5) либо проводить для INCA съемку с большего участка поверхности (т. е. при меньшем увеличении микроскопа).

Таблица 5.4

Элементный состав участка «Spectrum 2» по рис. 5.7, в

Элемент	Мас. %	Ат. %
C	6,57	17,73
O	15,01	30,39
Al	11,82	14,19
Si	1,03	1,18
Cr	4,41	2,75
Fe	1,04	0,60
Ni	60,12	33,17
Всего	100,00	

Интерметаллиды системы Al–Ti (реакция типа (5.3)) из-за их высокой прочности, малой плотности и высокой теплопроводности также являются перспективными материалами, которые используются при создании жаропрочных и радиационно стойких покрытий, а в пористом виде — гетерогенных каталитических носителей. Они применяются и в качестве модифицирующих добавок для различных сплавов в машиностроении.

Наряду с традиционными способами получения алюминидов титана путем СВС, весьма перспективным представляется совмещение процессов СЛС и СВС [254, 192], что позволяет получить объемные изделия заданной конфигурации по безотходной технологии. Как отмечалось ранее, процесс инициации СВС алюминидов титана пучком неподвижного CO_2 -лазера в системе Ti–Al был подробно проанализирован в работе [264]. Методами РФА, сканирующей электронной микроскопии и микроскопии обратного рассеяния электронов в [264] была изучена последовательность фазообразования для данной системы при росте температуры за счет ЛВ (термопарные измерения, см. также измерения в разд. 3.10–3.11) и рассчитаны энергии активации синтеза фаз Ti_xAl_y (см. табл. 5.3, составленную по результатам этой работы). Было

показано, что при достижении $T = 645 \pm 10$ °С реакция горения и синтеза фаз Ti_xAl_y (где $x, y = 1 \dots 3$) идет по границам раздела расплав (Al) — твердое тело (Ti).

В более ранней работе [268] был проведен поиск оптимальных условий синтеза монослоев алюминидов титана путем совмещения процессов СВС и СЛС, а также проведено исследование фазового состава синтезируемых продуктов.

В качестве исходного материала приготавливались смеси из порошков алюминия и титана (размер фракции < 50 мкм) следующих стехиометрических составов:

Al:Ti = 1 : 3 молей или 1 : 5,32 массовых долей — стехиометрия $AlTi_3$;

Al:Ti = 1 : 1 молей или 1 : 1,77 массовых долей — стехиометрия $AlTi$;

Al:Ti = 3 : 1 молей или 1 : 0,59 массовых долей — стехиометрия Al_3Ti .

В работе использовались три газовые среды: аргон, азот и воздух. Обработка осуществлялась на технологической установке Квант-60 в непрерывном режиме. Максимально допустимая мощность ЛИ не превышала 22 Вт. Диаметр пятна фокусировки составлял ≈ 50 мкм. В ходе синтеза варьировались: мощность ЛИ, толщина насыпаемого слоя порошка, скорость сканирования лазерного пучка. После обработки измерялась толщина полученных монослоев.

Основными характеристиками являлись толщина полученных образцов и их фазовый состав. Определяющее влияние на характеристики образцов оказывали режимы ЛВ. По результатам измерений были составлены таблицы зависимости толщины монослоев от состава газовой среды, скорости сканирования V и мощности ЛИ P (табл. 5.5–5.10). Для составов Al + 3Ti и Al + Ti на воздухе; Al + 3Ti в азоте происходит сгорание во всех диапазонах ЛВ. На рис. 5.8 представлен характер изменения толщины спекаемых монослоев в системе Al–Ti от скорости сканирования V и мощности ЛИ P .

Таблица 5.5

Al + 3Ti в аргоне

Мощность ЛИ P , Вт	Скорость сканирования ЛИ V , см/с				
	1,2	1,9	2,9	5,7	11,4
13	1,7	1,5	1,2	1	0,9
15,2	2	1,7	1,5	1,1	1
17,4	2,1	2	1,7	1,3	1
19,9	2,6	2,4	2	1,6	1,1
21,6	2,9	2,5	2,1	1,5	1,1

Как видно из табл. 5.5–5.10, увеличение содержания алюминия в смеси, в целом, приводит к уменьшению толщины образцов и изменению структуры поверхности. И наоборот, рост мощности ЛВ и уменьшение скорости сканирования увеличивают толщину монослоя (рис. 5.8).

Визуальное исследование образцов показало, что происходит изменение толщины поперечного среза по глубине. Если в смеси Al + 3Ti образцы на срезе представляли правильный прямоугольник, то в смеси 3Al + Ti — трапецию, имеющую большее основание на первой линии движения лазерного пучка. Можно предположить, что

Таблица 5.6

Al + Ti в аргоне

Мощность ЛИ P , Вт	Скорость сканирования ЛИ V , см/с				
	1,2	1,9	2,9	5,7	11,4
13	1,3	1,2	1	0,8	0,6
15,2	1,5	1,4	1,1	1	0,8
17,4	1,6	1,3	1,2	1,1	0,9
19,9	1,7	1,5	1,4	1,2	1,1
21,6	2,3	2,1	1,7	1,3	1,1

Таблица 5.7

3Al + Ti в аргоне

Мощность ЛИ P , Вт	Скорость сканирования ЛИ V , см/с				
	1,2	1,9	2,9	5,7	11,4
13	1	0,9	0,5	0,3	
15,2	1	0,9	0,6	0,4	0,3
17,4	1,1	1	0,8	0,7	0,5
19,9	1,5	1	0,8	0,7	0,5
21,6	2	1,8	1,3	1	0,8

Таблица 5.8

Al + Ti в азоте

Мощность ЛИ P , Вт	Скорость сканирования ЛИ V , см/с				
	1,2	1,9	2,9	5,7	11,4
13	1,3	1,2	1	0,5	
15,2	1,8	1,6	1,4	1	
17,4	2,1	2	1,8	1,4	1,1
19,9	2,4	2,1	1,9	1,7	1,3
21,6	2,5	2,3	2,2	1,8	1,4

за счет прогрева порошковой среды вглубь имел место процесс СВС, который неконтролируемо изменял форму моносоля.

Рентгенографический анализ образцов проводился на установке ДРОН-2 в медном K_{α} -излучении. Напряжение на аноде $U_A = 25$ кВ, сила тока $I_A = 15$ мА; размер щели 0,5; 1; 0,5 мм; скорость движения счетчика $v = 2^{\circ}/\text{мин}$, постоянная времени $\tau = 5$, скорость движения бумаги 720 мм/час. Диапазон измерений для угла 2θ равен

Таблица 5.9

3Al + Ti в азоте

Мощность ЛИ P , Вт	Скорость сканирования ЛИ V , см/с				
	1,2	1,9	2,9	5,7	11,4
13	1	0,8	0,7		
15,2	1,3	1,1	1	0,5	
17,4	1,5	1,2	1,1	0,7	0,3
19,9	1,7	1,5	1,4	1,1	0,4
21,6	1,8	1,6	1,3	1	0,5

Таблица 5.10

3Al + Ti на воздухе

Мощность ЛИ P , Вт	Скорость сканирования ЛИ V , см/с				
	1,2	1,9	2,9	5,7	11,4
13	1,4	1,3	1,1	0,9	
15,2	1,5	1,4	1,2	1,1	
17,4	1,7	1,5	1,2	1,1	
19,9	2,5	1,7	1,6	1,5	1,1
21,6	3	2,5	1,7	1,6	1,2

от 20° до 90° (для некоторых образцов до 120°). Это объясняется наличием большого числа возможных интерметаллидных фаз: TiAl, Ti₃Al, TiAl₃, Ti₈Al₂₄, Ti₉Al₂₃, Ti₂Al (рис. 5.9), с низкой симметрией решетки (высокая плотность дифракционных линий и их взаимное наложение), а также возможностью присутствия непрореагировавших порошков Ti и Al. Основные линии продуктов реакции и исходных материалов представлены в табл. 5.11.

По результатам рентгенографического анализа были составлены таблицы с расчетами рентгенограмм. Идентифицирование проводилось посредством сравнения полученных данных со стандартами картотеки ASTM (1969 г.), базой данных PDF (версия 2.02, ICDD, 1999 копирайт) и [272, 273].

В результате рентгенографического анализа был установлен следующий фазовый состав: наиболее интенсивны линии чистого титана, интенсивность чистого алюминия несколько меньше. Наряду с этим на дифрактограмме обнаружена система менее интенсивных линий, которые были идентифицированы как линии интерметаллида. Лучше всего эта система линий ложится на систему линий интерметаллида TiAl. Реакция образования интерметаллида из данной стехиометрической смеси может идти так:



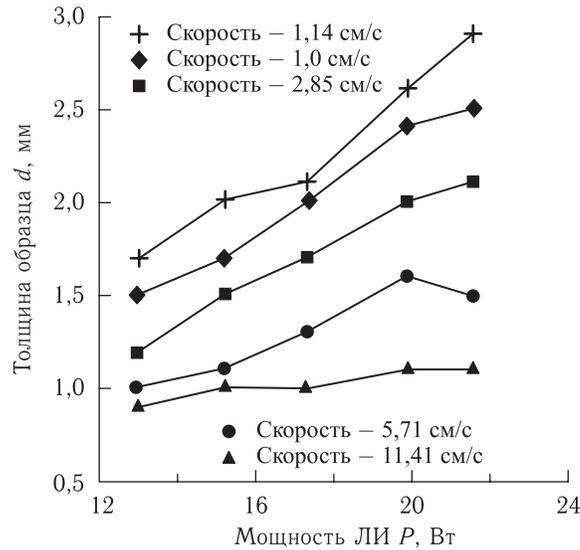


Рис. 5.8. Зависимость толщины образца от скорости сканирования V и мощности ЛИ P для стехиометрии $\text{Al} + 3\text{Ti}$ в аргоне

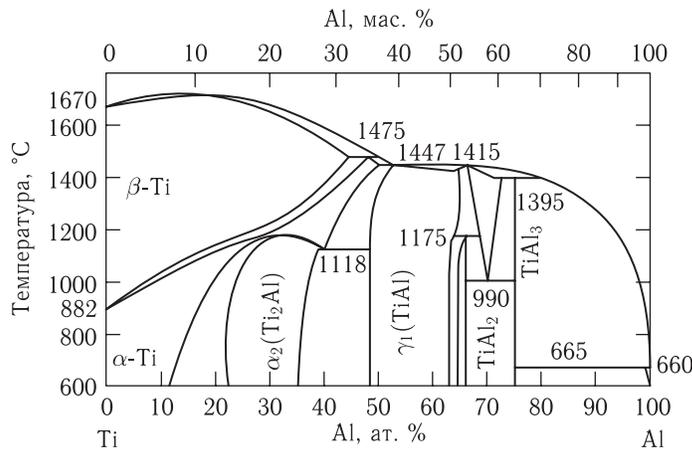


Рис. 5.9. Равновесная диаграмма системы $\text{Ti}-\text{Al}$ [264, 269]

что объясняет наличие большого количества остаточного непрореагировавшего порошка титана и очень малого количества чистого алюминия. При этом корреляция между исходным составом порошковой смеси и фазовым составом спеченных образцов практически не наблюдается. Однако замечена зависимость фазового состава от скорости обработки. Сопоставление с данными табл. 5.3 (последняя графа) работы [264] показывает, что наши предположения справедливы. Однако более точные методы анализа в [264] свидетельствуют о наличии фаз Ti_3Al и TiAl_3 (что, впрочем, не противоречит и результатам табл. 5.12, номера линии 8 и 12).

Другими словами, в изученном диапазоне скоростей ЛИ (от 1,2 до 11,4 см/с) времени ЛВ не хватает для того, чтобы образовать интерметаллид AlTi_3 в достаточном

Таблица 5.11

Основные линии соединений системы Ti-Al

TiAl		Ti ₃ Al		TiAl ₃		Ti ₈ Al ₂₄	
d_{hkl}	$I, \%$	d_{hkl}	$I, \%$	d_{hkl}	$I, \%$	d_{hkl}	$I, \%$
2,31	100	2,19	100	2,29	100	2,299	100
1,99	60	2,48	80	1,92	80	2,114	80
1,424	60	2,30	80	1,43	80	1,938	80
Ti ₉ Al ₂₃		Ti ₂ Al		Ti		Al	
d_{hkl}	$I, \%$	d_{hkl}	$I, \%$	d_{hkl}	$I, \%$	d_{hkl}	$I, \%$
2,278	100	2,21	100	2,16	100	2,34	100
2,092	80	2,32	70	2,55	27	2,02	40
1,919	80	1,70	60	2,03	20	1,43	30

Таблица 5.12

Расшифровка дифрактограммы ($P = 19,9$ Вт, $V = 5,7$ см/с, Ti-Al = 3 : 1)

№ линии	2θ , град	$I, \%$	d_{hkl}	Индекс, фаза
1	31,92	8,5	2,8	(100), β -Ti
2	34,91	9,1	2,567	(111), β -Al
3	35,46	34,1	2,525	(100), α -Ti
4	36,42	22,7	2,468	(101), β -Ti
5	38,71	35,2	2,326	(111), α -Al
6	39,50	17,6	2,278	TiAl
7	40,48	100	2,225	(101), α -Ti
8	42,33	5,1	2,133	Ti ₃ Al
9	45,08	5,7	2,01	TiAl
10	47,71	3,4	1,906	(102), β -Ti
11	53,29	11,9	1,715	(102), α -Ti
12	58,50	2,8	1,574	Al ₃ Ti
13	59,71	2,8	1,546	AlTi ₃
14	63,29	15,3	1,467	(110), α -Ti и (103), β -Ti
15	65,46	5,1	1,423	AlTi
16	70,95	13,6	1,328	(103), α -Ti
17	76,50	8	1,244	(112), α -Ti
18	77,66	4,5	1,228	TiAl

для регистрации количества. Однако присутствие титана не является недостатком. Свободный титан было предложено связать с непрореагировавшим алюминием путем дополнительного печного отжига, что было осуществлено в работе [270]. Лазерное спекание проводилось на смесях следующей стехиометрии: $3\text{Al} + \text{Ti}$, $\text{Al} + \text{Ti}$, $\text{Al} + 3\text{Ti}$, а также нестехиометрического состава $2\text{Al} + \text{Ti}$ и чистых порошков. Характерный вид микроструктуры, полученный при незначительном увеличении на LEO 1450 фирмы «Carl Zeiss», и элементный состав отмеченной области (Spectrum 1) представлены на рис. 5.10.

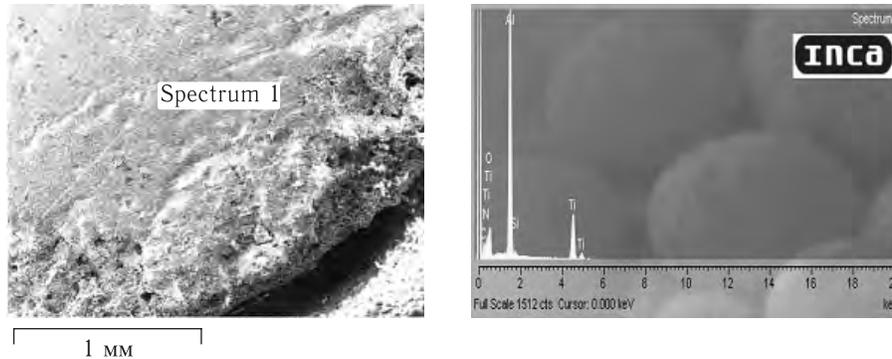


Рис. 5.10. Микроструктура (с края — компанд) и элементный состав шлифованной поверхности спеченной системы $2\text{Al} + \text{Ti}$

Обработка осуществлялась в более щадящем режиме на технологической лазерной установке ЛТН-103 при мощности $P = 76$ Вт и скорости перемещения смеси относительно неподвижного луча ~ 2 мм/с. В ходе эксперимента варьировался диаметр пучка $d_p = 11,7\text{--}2,8$ мм путем смещения линзы ($L = 180\text{--}330$ мм, приближая к образцу, $F \approx 420$ мм). Плотность мощности составляла $Q = 70\text{--}1234$ Вт/см² (для сравнения на Квант-60 при $P = 20$ Вт и диаметре пятна ~ 50 мкм $Q \approx 10^6$ Вт/см²). Полученные образцы также подвергались рентгеноструктурному анализу на ДРОН-3 (Cu K_α , $U = 20$ кВт, $I = 20$ мА, размер щели 1, 4, 1 мм; 1°/мин, 720 мм/час) с поверхности. Микротвердость спеченных материалов измерялась по стандартной методике на приборе ПМТ-3.

Порошки чистых материалов (т.е. Al и Ti) в данном диапазоне режимов ЛВ практически не спекаются. На рис. 5.11 представлен характерный внешний вид спеченных образцов.

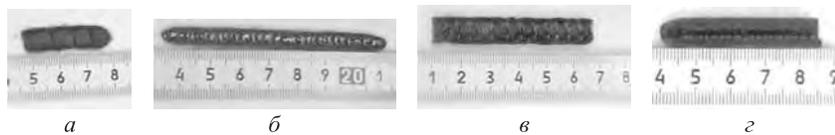


Рис. 5.11. Внешний вид спеченных образцов: *a, б* — система $\text{Al} + 3\text{Ti}$; *в, з* — система $\text{Al} + \text{Ti}$. $Q = 1,1$ (*a*); $Q = 2,1$ (*б*); $Q = 1,5$ (*в*); $Q = 12,3$ Вт/мм² (*з*)

В системе $\text{Al} + 3\text{Ti}$ образцы получались в виде дорожки на поверхности, которой имела «чешуйчатая» структура (рис. 5.11, *a, б*). В системе $\text{Al} + \text{Ti}$ сохраняются «чешуйки» (рис. 5.11, *в*), однако при больших $Q > 140$ Вт/см² имеется дорожка

проплавления (рис. 5.11, *з*). В системе $3\text{Al} + \text{Ti}$ удалось получить при плотностях мощности меньших 190 Вт/см^2 достаточно прочный сплошной спеченный образец без следов плавления. Анализ внешнего вида спеченных композиций показывает, что при содержании $\text{Ti} \sim 60\%$ и более поверхностный слой образцов оплавлен. Степень оплавления тем выше, чем больше содержание алюминия в композиции, что также указывает на дополнительный вклад в процессы спекания теплоты реакций образования интерметаллидов.

Чешуйчатая структура образцов при избытке титана (рис. 5.11, *а*) обусловлена образованием поверхностной зоны расплава и действием в этой зоне сил поверхностного натяжения и термических напряжений, возникающих при остывании. Стягивание расплава в капли (см. также об этом в разд. 4.4 и 4.8, рис. 4.54) приводит к образованию периодической «чешуйчатой» структуры. С другой стороны, со времен ЛТО сталей поверхностно-периодические структуры (названные по тексту выше как «чешуйки») были известны как нелинейно-оптические явления, обусловленные эффектами поглощения, рефракции и переизлучения лазерной энергии неоднородностями обрабатываемой поверхности [271]. Для того чтобы выяснить, какая из названных причин основополагающая, необходимо проводить дополнительные эксперименты.

Существенную информацию о характере процессов спекания можно получить в результате анализа геометрических характеристик зон ЛВ — глубины и ширины ЗТВ. На рис. 5.12 представлена зависимость ширины спеченной дорожки от концентрации Ti в смеси. За единицу ширины дорожки принят диаметр пятна ЛИ на

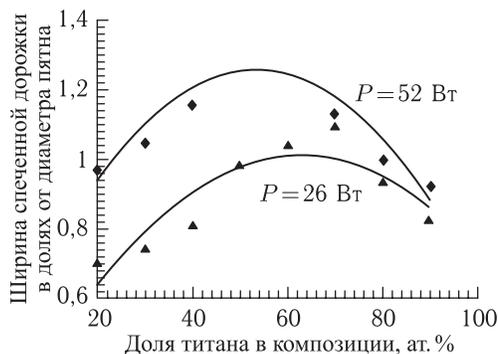


Рис. 5.12. Зависимость ширины спеченной дорожки от концентрации Ti в смеси

поверхности обрабатываемого порошка. Из рисунка видно, что для большинства смесей при мощности излучения 52 Вт ширина спеченного слоя больше диаметра пятна, тогда как при мощности 26 Вт ширина спеченной дорожки близка к единице только для диапазона концентраций 50–40 ат. % Ti . Для этого же диапазона концентраций получают наиболее ровные спеченные дорожки без чешуек.

Ширина и глубина зоны термического ЛВ в общем случае зависит как от параметров ЛО, так и от отражательной способности, плотности и теплофизических свойств обрабатываемого материала. В упоминавшейся ранее работе [264] отмечено (см. табл. 5.3, графа 5), что с повышением содержания Al в смеси отражательная способность композиции закономерно растет (алюминий лучше отражает). Хотя там был использован CO_2 -лазер (длина волны 10,6 мкм), для Nd^{+3} :YAG-лазера тенденция должна сохраниться. Известно также, что при малых скоростях ЛО ЗТВ

может быть заметно больше диаметра пятна. Поэтому нельзя однозначно связывать увеличение ширины ЗТВ при увеличении содержания титана в исходной смеси с экзотермическим характером реакции образования интерметаллидов. Относительные значения ширины спеченной дорожки и значительное их различие при разных мощностях обработки в левой части графика на рис. 5.12 могут объясняться меньшим содержанием титана в составе смеси. Кроме того, различие в диаметрах лазерного пучка эквивалентно разной скорости обработки. Однако характер увеличения ЗТВ с ростом содержания титана и ее величина при доле титана больше 40% указывает на дополнительный энерговклад в зону ЛВ, связанный с экзотермичностью реакций образования интерметаллидов.

На рис. 5.13–5.15 представлены зависимости геометрических параметров спекаемых структур от плотности мощности ЛВ. Основные тенденции таковы: с увели-

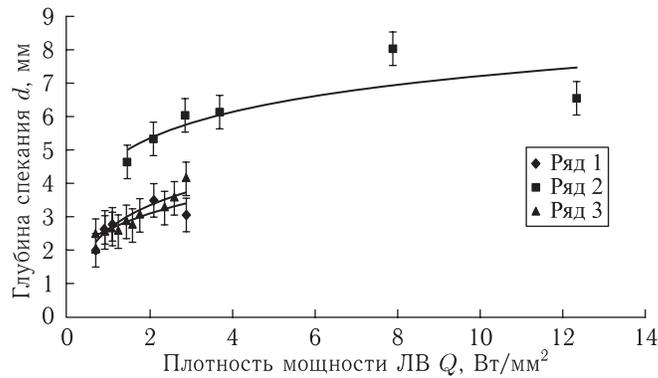


Рис. 5.13. Изменение глубины спекания образцов от плотности мощности ЛВ: 1 — система Al + 3Ti; 2 — Al + Ti; 3 — 3Al + Ti

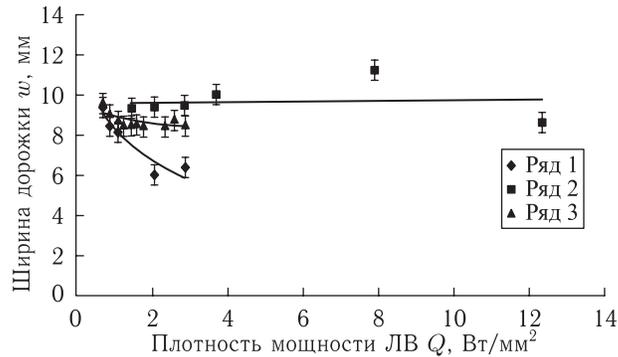


Рис. 5.14. Изменение ширины спекаемой дорожки от плотности мощности ЛВ: 1 — система Al + 3Ti; 2 — Al + Ti; 3 — 3Al + Ti

чением Q глубина спекания растет, ширина дорожек незначительно уменьшается (видимо лазерная энергия идет в глубь порошковой среды), размеры «чешуек» тоже уменьшаются (в системе 3Al + Ti их вообще нет).

Качественный РФА спекенных на ЛТН-103 образцов представлен в табл. 5.13.

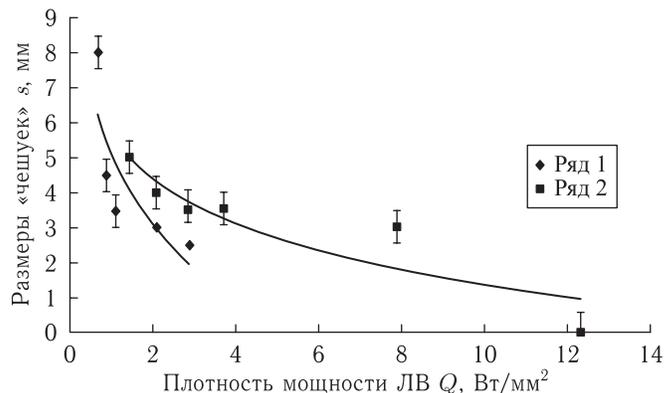


Рис. 5.15. Изменение размеров «чешуек» на поверхности дорожки от плотности мощности ЛВ: 1 — система Al+3Ti; 2 — Al+Ti

В связи с достаточно сложным процессом идентификации, который включает в себя разделение пиков со сходными межплоскостными расстояниями, по результатам качественного РФА был выдвинут ряд утверждений [270]:

- после обработки остается исходный порошок Al;
- возможно присутствие α - и β -фаз Ti;
- при большом диаметре пятна (соответственно, при меньших плотностях мощности) в спеченных монослоях присутствуют оксид титана TiO_2 (анатаз) и, вероятно, Ti_2O ;
- отмечено наличие смеси метастабильных интерметаллидных фаз $Al_{24}Ti_8$ (тетрагональная, $a = 3,875 \text{ \AA}$), $Al_{23}Ti_9$ (тетрагональная, $a = 3,84 \text{ \AA}$);
- выявлены следующие интерметаллидные фазы: $AlTi_2$, $AlTi$, $AlTi_3$ (гексагональная, $a = 5,77 \text{ \AA}$).

Качественный рентгенофазовый анализ показал, что в образцах с содержанием титана 70–90% идет образование соединений $AlTi_2$ и $AlTi_3$, линии которых, наряду с линиями чистого Ti, присутствуют на соответствующих дифрактограммах (рис. 5.16, а). На дифрактограммах образцов с содержанием Ti 60–80% появляются линии, которые могут быть идентифицированы как линии соединения $TiAl$ (рис. 5.16, б).

При содержании Ti $\sim 50\%$ происходят резкие качественные изменения в составе спеченных образцов: формируется система $Al_3Ti-Al-Ti$. Линии остальных интерметаллидов (если они присутствуют в составе композиций) на дифрактограммах находятся на уровне колебаний фона.

Интересно то, что при содержании титана 40–50% получены наиболее качественные по макроструктуре поверхности образцы (рис. 5.11, б). В этом случае образуются ровные без чешуек и застывших капель расплава дорожки. Можно предположить, что такой характер спекания обусловлен теплофизическими характеристиками смеси, при которых происходит полное плавление алюминия и незначительное поверхностное оплавление титана. Реакция образования интерметаллида происходит в первую очередь в области контакта расплавленного алюминия с расплавом титана. В результате образуется интерметаллидный каркас из Al_3Ti с включениями непрореагировавших Al и Ti. Относительно глубокая и широкая ЗТВ и отсутствие сплошной зоны

Таблица 5.13

Расшифровка дифрактограмм при спекании на ЛТН-103

$d_{\text{ср}}$	Фаза, $I_{\text{отн}}$, %	$d_{\text{ист}}$	Δd
3,513	TiO ₂ (анатаз), 100	3,510	-0,003
2,548	α -Al ₂ O ₃ , 92	2,550	0,002
2,340	Al (111), 100, Ti (002), 20	2,338	-0,001
2,302	AlTi ₃ , 80, Al ₂₄ Ti ₈ , 100	2,300	-0,002
2,240	Ti (101), 100	2,243	0,003
2,213 *	ϵ -TiN, 80	2,210	-0,003
2,204	AlTi ₂ , 100	2,203	-0,001
2,153	AlTi ₃ , 100, ?	2,190	0,037
2,027	Al (200), 40	2,025	-0,002
1,994	AlTi, 60	1,990	-0,004
1,971 *	?		—
1,925	Al ₂₃ Ti ₉ , 80	1,919	-0,006
1,675	Al ₂₄ Ti ₈ , 10	1,675	0,000
1,433	Al (220), 30, Al ₂₄ Ti ₈ , 60	1,432	-0,001
1,424	AlTi, 60	1,424	0,000
1,410	Al ₂₃ Ti ₉ , 80	1,414	0,004
1,360	Al ₂₃ Ti ₉ , 70	1,359	-0,001
1,269 *	β -Ti (220), ?	1,275	0,006
1,221	Al (311), 30	1,221	0,000
1,204	AlTi ₂ , 30	1,208	0,004
1,171	Al ₂₄ Ti ₈ , 60, Al (222), 7, Ti ₂ O, 100	1,178	0,007
1,158	AlTi ₂ , 20	1,160	0,002
1,150	Al ₂₄ Ti ₈ , 60	1,151	0,001

* Неизвестная линия; ? — «сомнительные» фазы.

расплава препятствуют образованию чешуек или капель расплава. Неполное расплавление Ti объясняет образование в первую очередь соединения Al₃Ti и значительную интенсивность линий титана на соответствующих дифрактограммах. С дальнейшим ростом содержания алюминия происходит формирование полной системы линий алюминия и падение интенсивности линий Ti и интерметаллида Al₃Ti (рис. 5.16, в).

В образцах с содержанием алюминия выше 70% наблюдается выделение избыточного чистого алюминия в виде застывших капелек (рис. 5.11, в). Здесь нужно отметить, что при таких же параметрах ЛЮ спекания порошка чистого алюминия практически не происходит. Другими словами, и в данном случае образование интерметаллидного соединения Al₃Ti и теплота реакции играют существенную роль в формировании макроструктуры спеченной композиции.

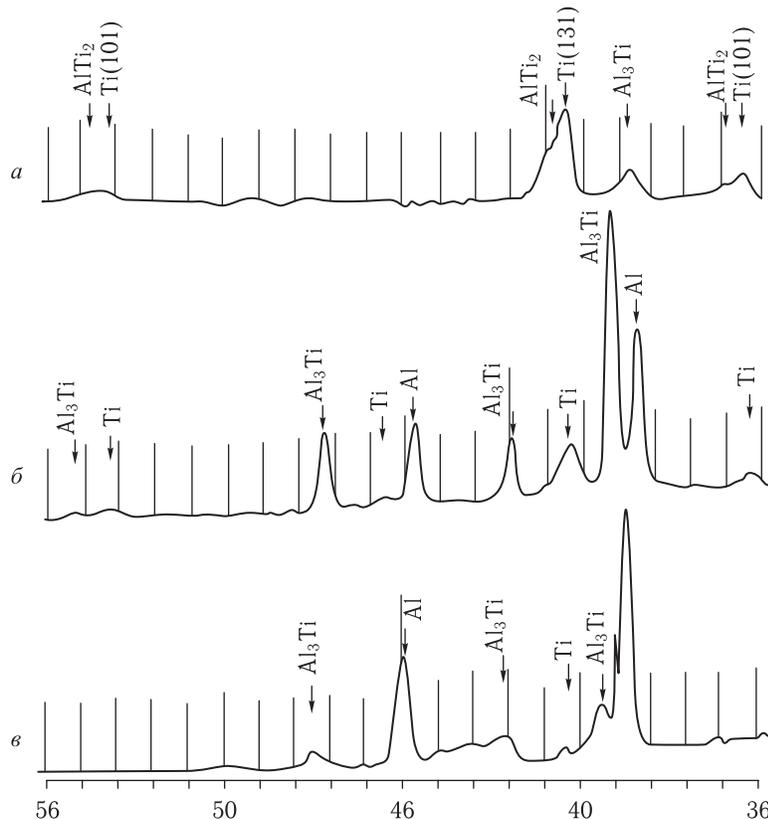


Рис. 5.16. Дифрактограмма полученных образцов с различным содержанием Ti: *a* – 80%, *б* – 50%, *в* – 20%

С целью связать свободный титан и алюминий в [270] проводился термический отжиг в печи при $T = 600$ °С (ниже точки плавления алюминия) в течении 2,5 ч. Образцы стали заметно прочнее, а дифрактометрия показала, что идет уменьшение количества чистого алюминия и увеличение содержания интерметаллидов, однако, поскольку отжиг производился на воздухе, заметно увеличилось количество нитрида титана.

Поскольку спеченные образцы характеризуются значительной пористостью, получить качественную картину зерен методами классической металлографии не удалось. В этих условиях дюриметрическую методику пришлось применять «вслепую», без фиксации принадлежности места попадания индентора на участок той или иной фазы, зерна или фрагмента зерна. Тем не менее, значения микротвердости, полученные на разных образцах, показали уверенное совпадение. Это позволило построить карту значений микротвердости (табл. 5.14), где цифры показывают число совпадений на каждом отдельном образце, в рамках стандартной для методики 5%-й погрешности.

Закономерное совпадение значений микротвердости от образца к образцу говорит о том, что размеры отдельных фазовых составляющих смеси порядка (или немного больше) размеров индентора микротвердомера. В то же время они во всяком случае

Таблица 5.14
 Экспериментальные значения микротвердости (различными оттенками серого обозначены интервалы количества совпадений значений микротвердости)

Al, %	P, Вт	Микротвердость H, кг/мм ²																			
		> 100	107	116	125	137	149	164	181	200	211	223	236	250	265	282	301	321	368	427	> 500
10	52	2	1	4	1	1	3	3	5	2	1	3		4	3			3	2	2	
	26	4	1	2	2	3	4		4	2		1	1	2	2			4	3	1	3
20	52	16	2		6		3	2	1	2	1	1		1	4						
	26						1		1		2		3		3			7	2		1
30	52					1	3		1	1	1	1	6		1			5	1		
	26					1	1	3	2	5	1	2	2	4		4	3	8	4		
40	52				1		2	5	5		13		5								
	26							2		3	3		8	1	5	1	7	4	3	4	
50	52	19		1	3	5	1	4	5	6	1	3		3				4	1		1
	26	47	1	2	1	3	3	1	1	1											
60	52	43		2	1	3	2	2	3		1				2						
	26	35	1	3	1		1	1	3	1	2		1		2			3	1	2	
70	52	49	1	7	2	1															
	26	53	2		2	1			1												
80	52	57																			
	26	56																			

1	2	3	4	5	6	7	>8
---	---	---	---	---	---	---	----

меньше миллиметра, о чем свидетельствует достаточно симметричный вид рентгеновских линий (в условиях характерного размера освещаемой области образца 60 мм^2).

Высокие значения микротвердости в образцах, богатых титаном, говорят о том, что это, по-видимому, значения микротвердости интерметаллидов и чистого титана. Малые значения в богатых алюминием образцах могут свидетельствовать о преобладании квазинепрерывных наборов твердых растворов на основе алюминия в этих объектах, а также чистого алюминия.

Итогом описанных выше исследований по селективному лазерному синтезу алюминидов никеля и титана являются следующие утверждения:

Показана возможность получения интерметаллидных фаз (NiAl , Ni_3Al) в монослоях в порошковой системе Ni-Al в режиме контролируемого ЛИ СВС в аргоне, что подтверждается рентгеновским фазовым анализом. Отмечен закономерный рост размера частиц синтезируемых интерметаллидов при увеличении мощности ЛВ и уменьшении скорости сканирования. При условии совмещения процессов СЛС и СВС выявлены оптимальные режимы синтеза интерметаллида Ni_3Al : $P = 24 \text{ Вт}$ и $V = 59 \text{ см/с}$ или $P = 22 \text{ Вт}$ и $V = 12 \text{ см/с}$. Первая пара значений обеспечивает малое время обработки и отсутствие промежуточных фаз, при достаточной толщине спекаемых образцов, а вторая пара — однородность поверхности и малую степень коагуляции частицы на спекаемой поверхности.

Показана принципиальная возможность реализации контролируемой реакции СВС при СЛС в среде аргона с целью синтеза монослоев алюминидов титана. Оптимальным является следующий интервал режимов синтеза: мощность ЛИ $P = 17,35\text{--}19,9 \text{ Вт}$ и скорость сканирования $V = 2,85\text{--}5,71 \text{ см/с}$. Наличие защитной среды приводит к уменьшению толщины монослоя, однако содержание титана в нем повышается. Качественный рентгеновский фазовый анализ показал, что в смесях присутствует ряд интерметаллидных фаз, среди которых и TiAl . Микротвердость спеченных образцов достигала $200\text{--}400 \text{ кг/мм}^2$. Для алюминидов никеля и титана может быть рекомендован дополнительный термический отжиг, который способствует завершенности фазообразования.

5.4. Формирование биосовместимых интерметаллидных фаз при лазерном спекании порошковых СВС-композиций

Одним из перспективных направлений по использованию технологии СЛС является медицинская импланталогия (см. также разд. 1.4): ортодонтическая стоматология, офтальмология, хирургическая ортопедия и т. п. Однако сложная геометрия реально имплантируемых объектов, высокие требования по их биологической совместимости, специфические индивидуальные особенности конструктивного исполнения этих объектов в соответствии с медицинскими стандартами — все это создает трудности на пути эффективного внедрения данной технологии в медицине. Отсутствие опыта работы медицинского персонала с 3-мерными имплантатами, созданными по технологии БП, с одной стороны, и недостаточное понимание медицинских проблем производителями имплантатов, с другой стороны, дополняет общую картину [274]. Между тем, имеются сообщения о синтезе по результатам компьютерной обработки 3-мерных рентгеновских томограмм моделей из отверждаемых УФ ЛИ олигомеров методом лазерной стереолитографии. Такие модели могут использоваться для

проведения функциональных испытаний, предоперационного анализа вариантов хирургического вмешательства; наконец, по ним могут быть изготовлены отливки из более прочных материалов (алюминия, титановых сплавов и т. п.). Методом СЛС из полимерных порошковых материалов — а в связи с широким внедрением в последнее время производителями СЛС-машин и из металлических порошков — могут быть уже изготовлены функциональные протезы (см. сообщение в [275–278]). Однако, если прочностные свойства СЛС-моделей возможно улучшать, то качество поверхности этих моделей прямо зависит от дисперсности используемых порошков и, видимо, всегда будет уступать стереолитографическим образцам.

Новый импульс по использованию в медицинской имплантологии изделий, синтезированных методом СЛС, может дать, по нашему мнению, совмещение процесса СЛС с известным процессом СВС [254, 192]. Создаваемые в этом случае за счет реакции СВС изделия из интерметаллидов могут обладать комплексом физико-механических свойств, значительно компенсирующим недостатки метода СЛС перед другими методами. В работе [254] была показана возможность реализации контролируемой реакции горения СВС в диффузионном режиме с образованием интерметаллидных фаз Ni_3Al , $NiAl$, Ti_3Ni и $NiTi$ в системах $Ni-Al$ и $Ni-Ti$.

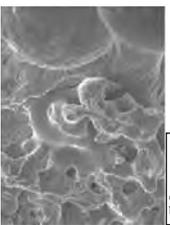
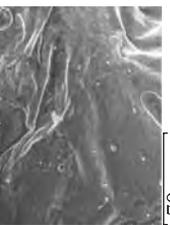
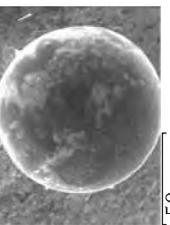
Для нужд медицинской имплантологии наиболее перспективной является система $Ni-Ti$, в которой при определенных условиях может образовываться никелид титана $NiTi$ (в зарубежной литературе известный как «нитинол»). Широко известно, что этот материал обладает, в том числе и в пористом состоянии, высокой удельной прочностью, коррозионной стойкостью, свойством демпфирования и, наконец, уникальным свойством памяти формы, что объясняется термоупругими мартенситными превращениями в нем. Традиционно никелид титана получают двойным переплавом расходного электрода в вакуумно-дуговой печи, и этот метод характеризуется низкой эффективностью из-за загрязнения примесями, выгорания и ликвиации компонентов, что ухудшает параметры формовосстановления и другие свойства материала. Известен способ получения никелида титана в режиме СВС-горения, позволяющий избежать выгорания основных компонентов [279]. Однако, хотя реакция синтеза никелида титана является слабо экзотермической и осуществляется при температурах не более 1100–1200 °С, проконтролировать в ходе реакции форму будущего спека, т. е. непосредственно синтезировать медицинский имплантат, практически невозможно.

В связи с вышеизложенными перспективами и опытом работы автора [254, 192, 280, 281, 286, 466], была поставлена задача реализовать контролируемую реакцию диффузионного горения в системе $Ni-Ti$ и определить те параметры ЛВ, которые позволяют в режиме совмещения СЛС и СВС получать именно никелид титана, в том числе и для целей имплантологии.

При этом важно отметить, что наличие пористости интерметаллида может оказаться положительным фактором для имплантологии [282], поскольку обеспечивает прорастание мягких тканей в имплантат (см. исследования в [283]), позволяет инфльтровывать поры стерилизующими препаратами [284], способствует повышению биологической совместимости и активизирует процесс заживления. Эффект памяти формы в пористом никелиде титана обеспечивает восстановление протезов-имплантатов в рабочее состояние при температуре человеческого тела [285].

Порошковые композиции приготавливались из следующих марок порошков: никелевая составляющая — наплавочный порошок ПГСР4 или чистый никель типа ПНК1,

Таблица 5.15
 Сканирующая электронная микроскопия и элементный состав в системе Ni-Ti = 1 : 1. Марки порошков: 1) ПГСР4+ПТОМ; 2) ПГСР4+ПТХ; 3) ПНК1+ПТХ; 4) Т1, плакированный Ni (подробнее о способе приготовления этого порошка см. в [299])

№	Микроструктура поверхности	Элементный состав спеченной поверхности			
		Ni	Ti	Cr	Fe
1	 50 мкм	 Ni Ka1	 Ti Ka1	 Cr Ka1	 Fe Ka1
2	 70 мкм	 Ni Ka1	 Ti Ka1	 Cr Ka1	 Fe Ka1
3	 70 мкм	 Ni Ka1	 Ti Ka1	 Cr Ka1	 Fe Ka1
4	 50 мкм	 Ni Ka1	 Ti Ka1	 Cr Ka1	 Fe Ka1

титановая составляющая — ПТОМ или ПТХ. Порошок титана предварительно сушили в вакуумном шкафу. Выбирался размер фракций < 50 мкм. Использовались смеси следующих составов: 1) ПГСР4 : ПТОМ = 1 : 1; 2) ПГСР4 : ПТОМ = 3 : 1; 3) ПНК1 : ПТХ = 1 : 1; 4) ПНК1 : ПТХ = 3 : 1. Контроль размеров частиц порошковой фракции проводился с помощью ситового анализа. Микроструктура исследовалась на оптическом микроскопе НЕОРНОТ-30 и сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 фирмы «Carl Zeiss». Рентгенофазовый анализ проводился на установке ДРОН-3 в кобальтовом K_{α} -излучении, а также с помощью энерго-дисперсионного рентгеновского микроанализатора (EDX) INCA Energy 300 фирмы «Oxford Instruments» (результаты см. в табл. 5.15).

Первоначально обрабатывались порошковые смеси 1–4, свободно насыпанные в объеме, заведомо большем, чем глубина спекания отдельного монослоя. Определялись условия совмещения процессов СЛС и контролируемого СВС в течении одного лазерного прохода в зависимости от мощности ЛВ P и скорости сканирования V . Под контролируемым режимом мы, как обычно, понимали возможность реализации селективно реакции СВС диффузионного типа точно в пятне обработки, т. е. без теплового взрыва порошковой смеси. Для последующего послойного синтеза 3-мерных моделей были найдены оптимальные интервалы глубин спекания одного монослоя, при которых не наблюдается рассыпание или деформация формы этого слоя.

На рис. 5.17–5.20 представлены экспериментальные результаты ЛВ в порошковых смесях 1–4 на воздухе и в защитной среде Аг. Исследования показали, что в защитной среде процесс спекания в изученном интервале P и V ЛИ происходил контролируемым образом. Наоборот, при лазерном спекании на воздухе во всех смесях достигался режим фронтального горения, который распространялся во все стороны от места инициации неконтролируемым образом. В частности, на рис. 5.17 показано, что спекать монослои толщиной 2 мм и более не удается и это связано именно с переходом реакции в режим фронтального горения.

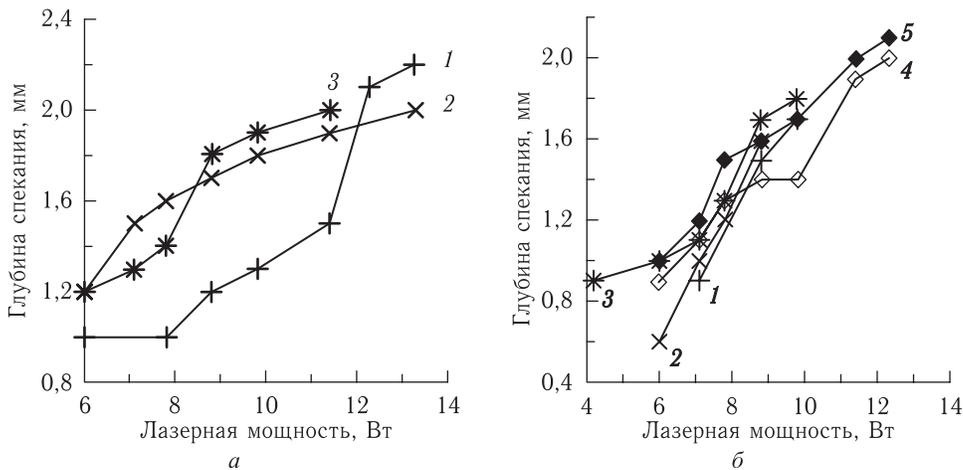


Рис. 5.17. Зависимость глубины спекания от лазерной мощности при обработке на воздухе: а — порошковая смесь № 1, $d_n = 50$ мкм; скорость сканирования V : 1 — 10,1; 2 — 5,1; 3 — 3,4 см/с; б — порошковая смесь № 3, $d_n = 50$ мкм; скорость сканирования V : 1 — 15,1; 2 — 10,1; 3 — 8,7; 4 — 7,6; 5 — 6,1 см/с

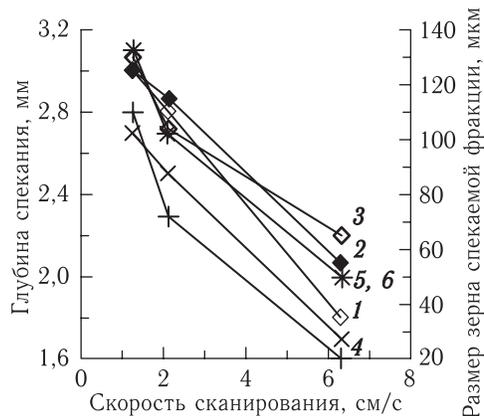


Рис. 5.18. Зависимость глубины спекания (1–3) и среднего размера зерна спекаемой фракции (4–6) в аргоне от скорости сканирования лазерного луча. Порошковая смесь № 3, $d_n = 100$ мкм. Лазерная мощность P : 1, 4 – 9,6; 2, 5 – 12,9; 3, 6 – 16,3 Вт

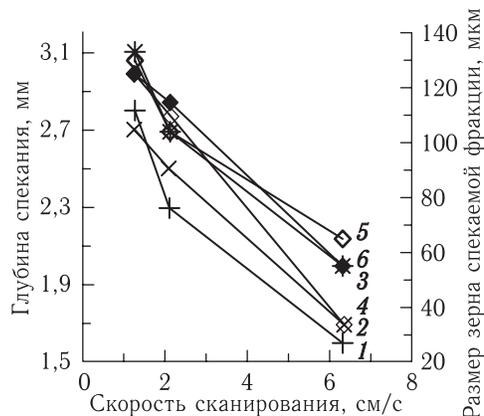


Рис. 5.19. Зависимость глубины спекания (1–3) и среднего размера зерна спекаемой фракции (4–6) в аргоне от скорости сканирования лазерного луча. Порошковая смесь № 1, $d_n = 100$ мкм. Лазерная мощность P : 1, 4 – 10,8; 2, 5 – 14,7; 3, 6 – 16,3 Вт

Последующий рентгенофазовый анализ показал, что мы наблюдали, в основном, не столько синтез интерметаллидных фаз, как реакцию окисление Ti на воздухе. Однако в смеси № 1 все же некоторое количество интерметаллидной (в том числе и NiTi) фазы присутствует (см. также результаты работы [254]). Это может быть связано с наличием в наплавочном порошке ПГСР-4 флюсующих добавок, которые сдерживают окисление Ti. Таким образом, можно предположить, что добавка легкоплавких лигатур в порошковую смесь позволяет надеяться на реализацию контролируемой СВС-реакции для получения интерметаллидов на воздухе. На рис. 5.18–5.20 представлены характерные глубины спекания в Ag в зависимости от P и V , которые, как видно из рисунка, могут быть и больше, нежели чем при спекании на воздухе. На правой вертикальной оси рис. 5.18–5.20 (кривые 4–6) показаны характерные средние размеры частиц в спекаемых монослоях, определенные с помощью оптической

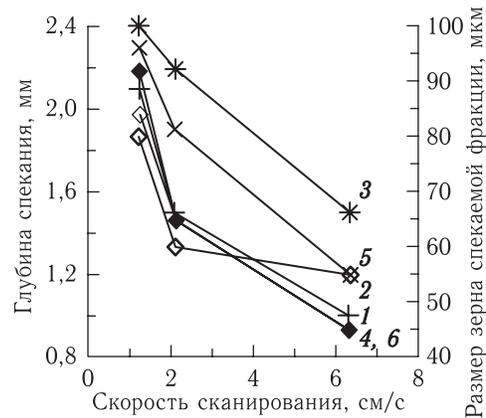


Рис. 5.20. Зависимость глубины спекания (1–3) и среднего размера зерна спекаемой фракции (4–6) в аргоне от скорости сканирования лазерного луча. Порошковая смесь № 4, $d_n = 100$ мкм. Лазерная мощность P : 1, 4 – 10,8; 2, 5 – 14,7; 3, 6 – 16,3 Вт

микроскопии. Эти размеры в несколько раз превышают размеры исходных фракций и возрастают по мере увеличения P и уменьшения V .

На рис. 5.21 представлен вид микроструктуры спеченного в Ag монослоя порошковой смеси № 4. Видно, что структура представляет собой однородную крупно-

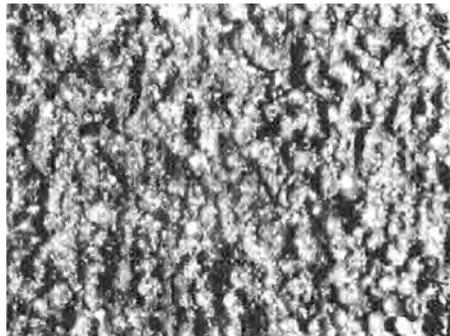


Рис. 5.21. Микроструктура поверхности спеченного на воздухе монослоя, порошковая смесь № 4, $d_n = 100$ мкм, лазерная мощность $P = 16,3$ Вт, $V = 2,1$ см/с. Увеличение $\times 16$

зернистую фазу, в которой хаотично расположены поры. Размер зерен составляет ~ 60 – 80 мкм, что свидетельствует об интенсивном процессе коагуляции при кристаллизации расплава эвтектики Ni–Ti. В работе [279] отмечается, что после достижения температуры эвтектического плавления при СВС на границе порошков Ni и Ti появляется жидкая фаза, в которой, очевидно, и происходит процесс перемешивания на молекулярном уровне с выделением тепла и растворение реагентов. В табл. 5.15 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии (графа 2) и элементный состав (графы 3–6) спеченной ЛИ поверхности. При большем увеличении на LEO 1450 фирмы «Carl Zeiss» видно, что титан практически полностью переплавляется и смешивается с никелем (строки 1–3), за исключением порошка титана, плакированного никелем. В следующем разделе мы обсудим эту смесь более подроб-

но. Здесь же добавим, что плакирующие и легирующие добавки ПГСП4 (Cr, Fe, Si, B, C и т. п.) благотворно влияют на смешивание Ti и Ni при жидкофазном спекании.

В СВС-спеке в зависимости от начальной пористости могут присутствовать также фазы $NiTi_2$, Ni_3Ti . Количество фазы $NiTi$ зависит от соотношения парциальных коэффициентов диффузии и определяется структурой зоны реакции горения. Увеличение P и уменьшение V приводит не только к укрупнению размеров зерен, но и изменению цвета монослоев. Так, обратная сторона монослоев, а также поверхности монослоев спекаемых при малых P и больших V из исследуемого диапазона имеют синевато-фиолетовый оттенок, что свидетельствует также о процессах окисления порошка Ti. При больших P и малых V монослои приобретают уже желтовато-серый цвет, присущий интерметаллидным фазам. На рис. 5.22 показаны общий вид 3-мерного кубика и монослоя, спеченных на нашем экспериментальном стенде.

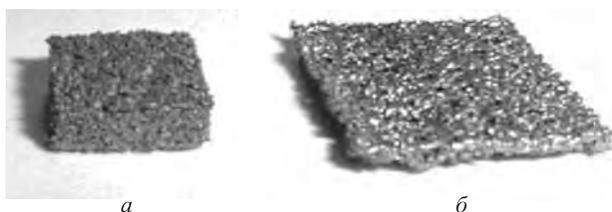


Рис. 5.22. Внешний вид объемных моделей: *a* — спекание на воздухе, порошковая смесь № 1, $d_n = 50$ мкм, $P = 8,6$ Вт, $V = 4,1$ см/с, толщина приращения слоев ~ 400 мкм; *b* — монослой, спеченный в защитной среде Ar из порошковой смеси № 1, $P = 10,8$ Вт, $V = 2,1$ см/с, $d_n = 100$ мкм

Качественно фазовый состав спеченных ЛИ слоев системы Ni–Ti удалось идентифицировать из анализа дифрактограмм. На рис. 5.23–5.25 изображены относительные интенсивности, соответственно, фаз Ni, $NiTi_2$ и $NiTi$ (смеси и режимы

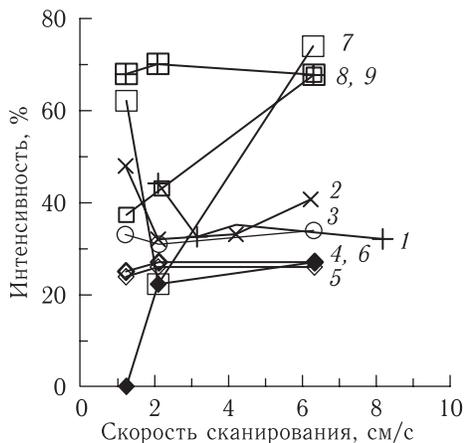


Рис. 5.23. Относительная интенсивность фазы Ni в монослое, спеченном в среде Ar, в зависимости от скорости сканирования лазерного луча и его мощности: 1–3 — смесь № 3, 4–6 — смесь № 4, 7–9 — смесь № 1; 1 — $P = 9,6$ Вт; 2 — $P = 12,9$ Вт; 3, 6, 9 — $P = 16,3$ Вт; 5, 8 — $P = 14,7$ Вт; 4, 7 — $P = 10,8$ Вт

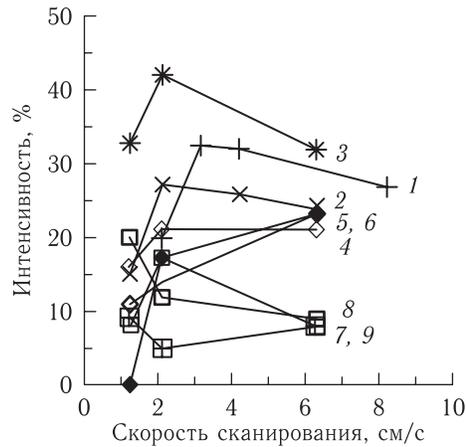


Рис. 5.24. Относительная интенсивность фазы NiTi_2 в монослое, спеченном в среде Ag, в зависимости от скорости сканирования лазерного луча и его мощности: 1–3 — смесь № 3; 4–6 — смесь № 1; 7–9 — смесь № 4: 1 — $P = 9,6$ Вт; 2 — $P = 12,9$ Вт; 3, 6, 9 — $P = 16,3$ Вт; 5, 8 — $P = 14,7$ Вт; 4, 7 — $P = 10,8$ Вт

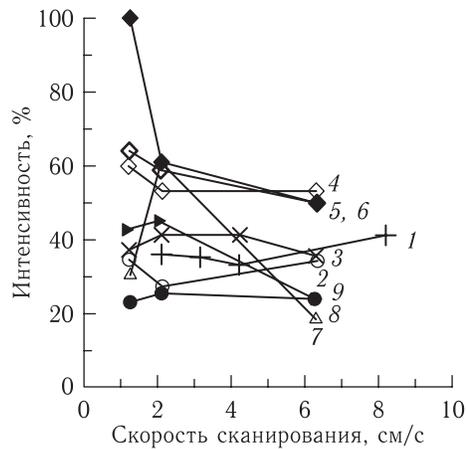


Рис. 5.25. Относительная интенсивность фазы NiTi в монослое, спеченном в среде Ag, в зависимости от скорости сканирования лазерного луча и его мощности: 1–3 — смесь № 3; 4–6 — смесь № 1; 7–9 — смесь № 4: 1 — $P = 9,6$ Вт; 2 — $P = 12,9$ Вт; 3, 6, 9 — $P = 16,3$ Вт; 5, 8 — $P = 14,7$ Вт; 4, 7 — $P = 10,8$ Вт

ЛО указаны на самих рисунках). Общие тенденции таковы, что в порошковой смеси № 3 наблюдаются интерметаллидные фазы NiTi_2 и NiTi (в меньшей мере Ni_3Ti ; рис. 5.26). В порошковой смеси № 4 наблюдается фаза Ni_3Ti и в меньшей мере Ni_2Ti . Замена порошка Ni на наплавочный порошок ПГСП-4 (смесь № 1) ведет к преимущественному формированию интерметаллидной фазы NiTi , в то время как остальные интерметаллидные фазы Ni_3Ti , Ni_2Ti практически не разрешаются. Выборочно на некоторых образцах проводился рентгенофазовый анализ тыльной стороны спекаемых монослоев. Исследования показали, что интенсивность NiTi -фазы там несколько ниже, чем на поверхности.

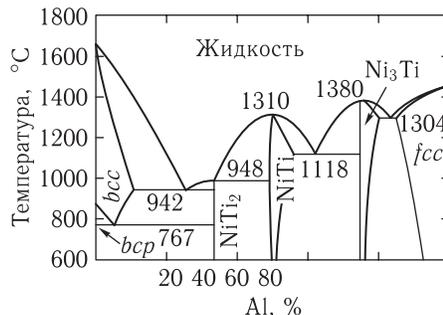


Рис. 5.26. Равновесная диаграмма системы Ti–Ni [264, 287]

5.5. Синтез биокомпозита на основе никелида титана и гидроксиапатита при СЛС

Как уже отмечалось, никелид титана — NiTi является перспективным материалом для медицинской имплантологии за счет присущих ему, в том числе и в пористом состоянии, эффекту памяти формы, биосовместимости, удельной прочности и коррозионной стойкости [282]. Традиционно NiTi получают многократным переплавом в вакуумно-дуговой печи, либо методом СВС [288]. Использование данных методик получения NiTi непосредственно для нужд имплантологии затруднительно, в связи с трудоемкостью и многостадийностью процесса изготовления функциональных медицинских имплантатов с заранее заданными индивидуальными формо-размерами.

Уже и в российской научной периодике имеются сообщения об успешном синтезе, по результатам компьютерной обработки данных рентгеновской, ЯМР или ультразвуковой томографии, моделей из отверждаемых ультрафиолетовым ЛИ олигомеров методом лазерной стереолитографии [289], в то время как на западе этот подход давно получил всеобщее признание [39, 55, 56, 59, 62, 80, 86, 274–278]. Для придания биосовместимости таким, в общем случае толерантным живому организму олигомерным моделям, предлагается добавлять в них, либо наносить на поверхность готовых моделей, широко известный в медицинских кругах препарат на основе фосфата кальция — гидроксиапатит кальция ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), который повышает вживляемость и стабилизирует остеогенез тканей [290].

В работах [192, 254] впервые была реализована точно в пятне ЛИ контролируемая реакция СВС интерметаллидных фаз на базе порошковых систем Ni–Al, Ni–Ti при их послойном СЛС. В частности, была показана возможность синтеза NiTi при лазерном спекании в среде защитного газа Ar [280, 281], что открывает широкие перспективы для имплантологии.

В настоящем разделе [291] методами рентгеновского фазового анализа и электронной микроскопии исследуются условия синтеза NiTi при контролируемом ЛИ совмещении процессов СВС и СЛС в порошковой смеси Ni–Ti с добавкой гидроксиапатита. Процесс печного спекания порошков готового NiTi с гидроксиапатитом исследовался уже в работе [292]. После спекания при температурах 800–1150 °C в течение 2 ч было обнаружено наличие продуктов разложения гидроксиапатита в виде фосфатов кальция $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а также соединений типа P_2O_5 , CaO, CaTiO_3 , Ti_3P , NiTi₂, Ni₃Ti и т. п. Причем, если соединения из первой серии

сохраняют свойства биосовместимости (для этого важно, чтобы соотношение Ca/P было в интервале 1,55–2,2 [290]), то соединения второго типа свидетельствуют о взаимодействии гидроксиапатита и его продуктов распада с NiTi и о превращениях последнего. В нашем случае важно было выяснить, как влияет добавка гидроксиапатита и наличие его продуктов распада на результат контролируемого СВС NiTi при скоростном лазерном нагреве.

Рентгеновский анализ проводили на установке ДРОН-2 в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении. Электроннооптические исследования осуществляли на электронном микроскопе ЭМВ-100 В при ускоряющем напряжении 75 кВ. Процесс СЛС был реализован в защитной среде аргона по методике, описанной в разд. 5.4 и [192, 254] на технологической лазерной установке Квант-60, при режимах ЛВ, ранее оптимизированных для системы Ni–Ti в работах [280, 281].

Для синтеза NiTi использовалась смесь порошка титана марки ПТХ с 55,06 мас. % Ni из наплавочного порошка ПГСР-4. В эту реакционную смесь добавляли 1/4 весовую часть порошка гидроксиапатита марки «гидроскиапол» — ГАП85, д (медицинский стандарт ВФС 42-2378-94) по отношению к приготовленной смеси ПГСР4 + ПТХ. Заметим при этом, что если соотношение компонентов в системе Ni–Ti строго определено стехиометрией синтезируемого соединения NiTi, то количество ГАП, достаточное для реализации его фармакологических свойств, в литературе отсутствует. Для сравнения результатов синтеза NiTi и влияния на него добавки ГАП при совмещении процессов СЛС и СВС, ЛВ подвергалась смесь готового NiTi марки ПН55Т45 с ГАП в пропорции 4 : 1, а также вышеуказанные порошковые композиции без добавления ГАП.

Морфология спеченной поверхности изображена на рис. 5.27 [293]. На рис. 5.27, а представлен вид спеченной ЛИ поверхности готового порошка никелида титана

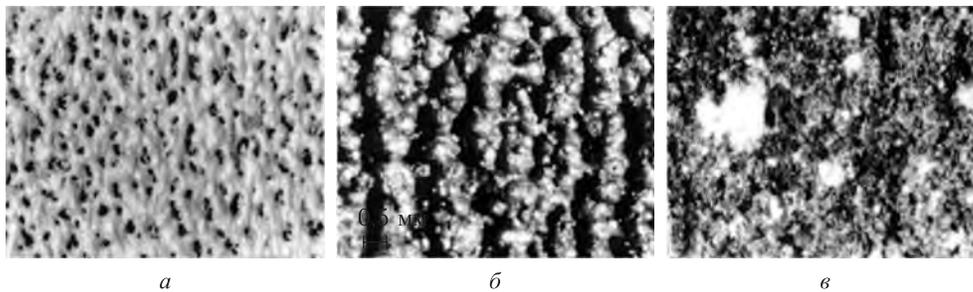


Рис. 5.27. Микроструктура спеченной поверхности. Режимы ЛВ (см. табл. 5.16): а — № 5 на воздухе; б — № 6 в Ag; в — № 2 в Ag

марки ПН55Т45. Видно, что на воздухе при СЛС никелид титана окисляется (белый налет на фото), и это подтверждается рентгеноструктурным анализом, который фиксирует наличие оксидов титана и никеля. На рис. 5.27, б при спекании в Ag смеси ПГСР4 + ПТХ белый налет уже отсутствует и морфология спеченной поверхности представляет собой гомогенную крупнозернистую структуру с упорядоченным расположением пор. Капли расплава располагаются параллельно движению лазерного луча. Размеры пор составляли $\sim 0,5\text{--}1,9$ мм. Поверхность имела большую шероховатость, а размеры капель были $\sim 1,5\text{--}2,5$ мм. Наконец, на рис. 5.27, в представлен монослой спеченной композиции ПГСР4 + ПТХ + ГАП. Ясно видны белые вкрапле-

ния гидроксиапатита, который не разложился в результате интенсивного ЛВ. Этот факт подтверждается РФА.

СЛС осуществлялось в свободно насыпанном объеме порошковой среды, заведомо большем, чем толщины спекаемых монослоев. В табл. 5.16 представлены результаты рентгенофазового анализа по наиболее интенсивным линиям, наблюдаемым в спеченных монослоях в зависимости от мощности ЛВ P (скорость сканирования $V = 3,1$ см/с и диаметр пятна $d_{\text{п}} \sim 50$ мкм ЛИ были постоянными) и состава порошковой смеси.

Таблица 5.16
Рентгенофазовый анализ продуктов СЛС и условия ЛВ

№	Состав порошковой композиции	P , Вт	D , мм	Фазовый состав
1	ПГСР4 + ПТХ + ГАП	23	2,0	33 % ГАП, 23 % Ni ₂ P (*Ni ₃ P ₂), 16 % Ni ₃ Ti, 14 % CaHPO ₄ , 14 % NiTi ₂
2	ПГСР4 + ПТХ + ГАП	13	1,8	34 % ГАП, 14 % Ni ₃ Ti, 14 % NiTi, 22 % NiTi ₂ , 17 % TiO ₂
3	ПН55Т45 + ГАП	23	2,8	9,5 % ГАП, 18 % NiTiO ₃ (*Ni ₃ Ti), 8 % NiTi, 56 % NiTi ₂ , 8,5 % Ni ₂ Ti ₄ O
4	ПН55Т45 + ГАП	13	1,4	40 % NiTi ₂ , 16 % Ca(H ₂ PO ₄) ₂ , 13 % NiTiO ₃ (*Ni ₃ Ti), 15 % CaHPO ₄ , 13 % NiP ₂
5	ПН55Т45	13	слои рассыпались	46 % NiTi ₂ , 29 % NiTiO ₃ (*Ni ₃ Ti), 25 % Ni ₃ Ti (*NiTi)
6	ПГСР4 + ПТХ	13		50 % NiTi, 29 % Ni, 21 % Ti

В табл. 5.16 через D обозначена толщина спекаемых монослоев, а звездочкой отмечены фазы, у которых рентгеновские линии могут совпадать. Как видно, скоростной лазерный нагрев в сравнении с печным [292] вообще не приводит к образованию фаз типа Ca₄P₂O₉, Ca₃(PO₄)₂, P₂O₅, CaO, CaTiO₃, Ti₃P, т.е. глубокого распада ГАП не наблюдается, а фазы Ca(H₂PO₄)₂ и CaHPO₄ сохраняют фармакологические свойства ГАП [290].

Освобождаемые при нагреве кислород и фосфор успевают прореагировать с NiTi до соединений NiTiO₃, NiP₂. Между тем, наличие самого ГАП ухудшает условия синтеза NiTi (сравним по табл. 5.16 строку 6 с 1, 2), а в порошковой смеси с готовым NiTi (строки 3, 4) создаются условия для синтеза других интерметаллидных фаз — NiTi₂, Ni₃Ti. Причем, чем больше мощность ЛВ, тем эти условия благоприятнее.

На рис. 5.28 представлены результаты РФА химически чистого ГАП, полученного в лаборатории профессора М.В. Чайкиной Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, после СЛС на нашей установке. Изменение мощности ЛВ практически не влияет на общую картину линий интенсивности, характерных для этого материала. Более того, можно утверждать, что кратковременное ЛВ действи-

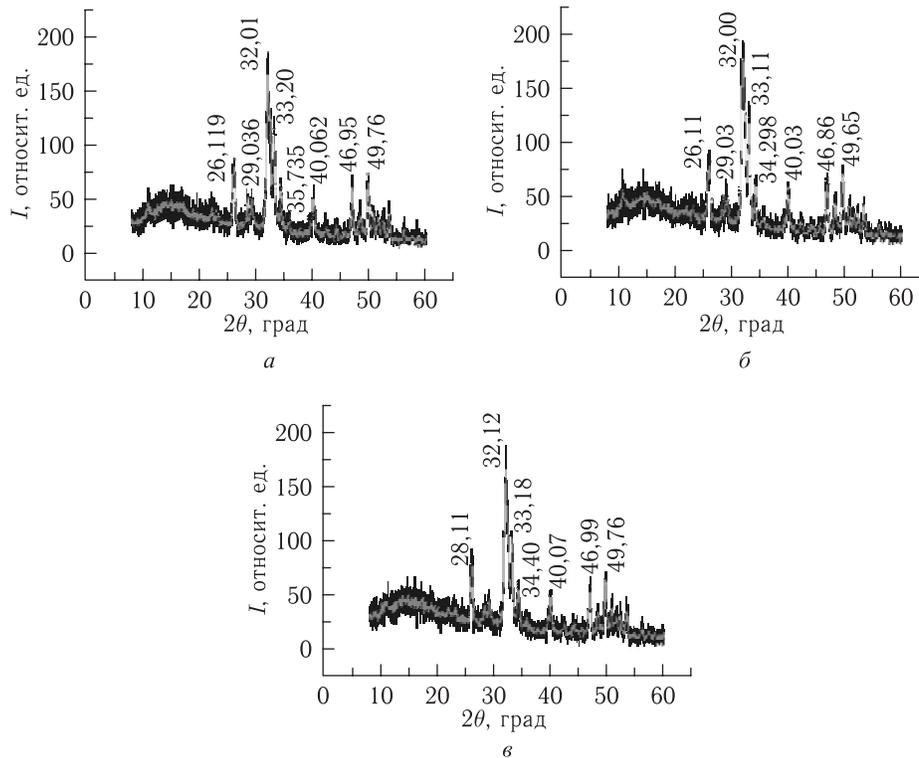


Рис. 5.28. РФА чистого ГАП после СЛС. Режим ЛВ: $V = 1,5$ см/с, $d_n \sim 100$ мкм, $P = 15,7$ Вт (а); $P = 18,5$ Вт (б); $P = 25,8$ Вт (в) (данные профессора М. В. Чайкиной)

тельно не сказывается на структурно-фазовом составе данного материала, в отличие от продолжительного печного нагрева.

Электронно-микроскопические исследования методом нанесения тонкого слоя спеченной порошковой композиции на бесструктурную угольную реплику позволили точнее определить процентное содержание сосуществующих фаз. На рис. 5.29 представлены электронограммы образцов, спекаемых по режимам 2, 3 (табл. 5.16). Их анализ подтверждает общие выводы рентгенофазового исследования. На рис. 5.29, а значения межплоскостных расстояний соответствуют, в основном, фазам ГАП, CaHPO_4 , NiTiO_3 , NiTi_2 , Ni_3Ti , а по рис. 5.29, б зафиксированы фазы ГАП, NiTi_2 , Ni_3Ti . Основываясь на результатах эксперимента [292] можно предположить, что печной отжиг изделий после спекания не изменит ситуацию в противоположную сторону.

5.6. Структура и свойства интерметаллидных фаз системы Ni–Ti, синтезированных при СЛС

Предложенный нами способ получения интерметаллидов в контролируемой ЛИ реакции СВС [263] и основанный на нем метод создания имплантатов [286] потребовал более тщательного изучения структуры и свойств (механических, кор-

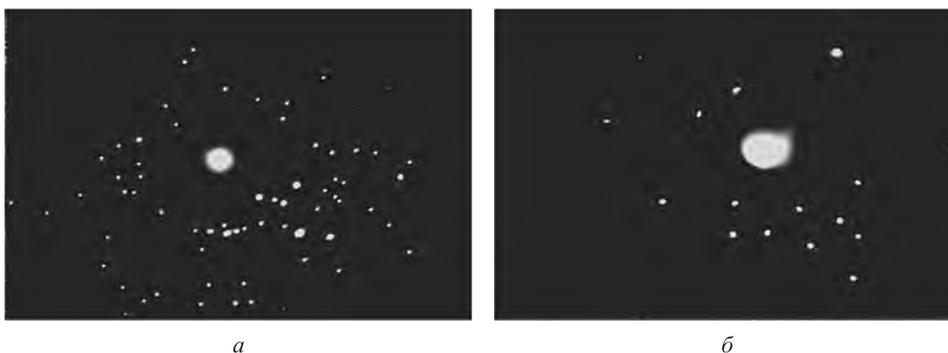


Рис. 5.29. Электронограммы реплик спеченных при ЛВ монослоев. Режимы ЛВ и составы порошковых композиций соответствуют условиям табл. 5.16: *a* — строка 2; *b* — строка 3

розионных, электрофизических и т. п.) синтезированного никелида титана, именно с точки зрения медицинских приложений. Следующие несколько разделов посвящены изложению этих вопросов.

5.6.1. Рентгеновский фазовый анализ. Сплав порошков титана с никелем эквиатомного состава (никелид титана — нитинол) обладает рядом уникальных свойств, к которым относятся высокая удельная прочность, коррозионная стойкость, эффекты памяти формы, псевдоупругости и демпфирования, наличие нескольких пределов текучести и т. д. [287, 295]. В литературе широко обсуждается возможность использования этих свойств никелида титана в ортопедии, в том числе при создании пористых имплантатов [296, 282]. Вместе с тем, перечисленные свойства никелида титана и перспективы применения интерметаллида в медицине существенно зависят от его химической чистоты, а также от способа получения.

Традиционно получение никелида титана основано на многократном переплаве или использовании СВС в режиме горения [287, 288, 295–297]. Известен также способ спекания уплотненных порошковых смесей Ni и Ti за счет взаимной диффузии этих компонентов друг в друга в твердой фазе [294]. При реализации этих методик образуются слитки или спеки интерметаллида неконтролируемой формы и потому требующие дополнительной обработки применительно к их последующему использованию.

В работах [192, 254] впервые была показана возможность реализации точно в пятне ЛИ контролируемой реакции СВС диффузионного типа в порошковых системах Ni–Ti и Ni–Al. Это открывает широкие перспективы послойного создания функциональных объемных изделий любой наперед заданной формы (в том числе и индивидуальных протезов) по компьютерным моделям методом СЛС [281] из синтезируемых интерметаллидных фаз. Действительно, в работе [280] (см. разд. 5.4) в системе Ni–Ti путем изменения состава, дисперсности порошковых фракций и параметров ЛВ были определены оптимальные режимы обработки для синтеза интерметаллидов системы Ni–Ti в виде монослоев. В разд. 5.5 было показано также [291], что добавка гидроксиапатита в реакционную смесь для повышения биосовместимости синтезируемых изделий не ухудшает условия фазообразования при скоростном ЛВ.

В настоящем разделе с использованием метода рентгеновского фазового анализа обсуждаются условия структуро- и фазообразования, при которых в результате уже

многослойного СЛС, а также путем дополнительного термического отжига спеченных образцов в порошковой композиции Ni–Ti эквиатомного состава удается синтезировать максимально возможное количество интерметаллидной фазы NiTi [298].

Использовались порошковые композиции состава Ti + 55,06 мас. % Ni (стехиометрия фазы NiTi). В разд. 5.4 указаны марки и размер частиц порошков, из которых приготавливались следующие смеси: № 1 — ПГСП + ПТОМ; № 2 — ПГСП + ПТХ; № 3 — ПНК + ПТХ; № 4 — Ti. В качестве смеси № 4 использовали титан, плакированный никелем, химический способ приготовления которого описан в методике [299]. Размеры фракций, как правило составляющие менее 63 мкм, контролировались ситовым анализом. Порошки титана предварительно сушили в вакуумном шкафу. Рентгеновский анализ проводился на установках ДРОН-2 и 3 в $Co_{K_{\alpha,\beta}}$ -излучении.

Процесс СЛС осуществлялся по методике [280, 291] в защитной среде Ar с помощью сканирующего ЛИ на непрерывном Nd:YAG лазере Квант-60. Диаметр лазерного пучка в фокусе составлял ~ 100 мкм. Мощность лазерного пучка изменялась в пределах 1–23 Вт на поверхности смесей и контролировалась измерителем мощности ТИ-3.

Отжиг синтезированных образцов проводили в термической вакуумной печи СШВЛ-0,6.2/16М01. Режим отжига был выбран в соответствии с равновесной фазовой диаграммой системы Ni–Ti (рис. 5.26), согласно которой наблюдается существование эвтектики фазы NiTi при температуре 900 °С.

Образцы синтезировались в режимах, оптимизированных ранее в [280, 291]. Спекались как отдельные монослои размерами 15 × 15 мм, так и многослойные объемные изделия (см. рис. 5.22). В последнем случае толщина свободных наносимых слоев порошковых композиций составляла ~ 100 –150 мкм и выбиралась с точки зрения припекаемости монослоев друг к другу. Фактически многослойное напекание представляет собой дополнительное термическое воздействие на уже синтезированную (т.е. прореагировавшую) структуру монослоя, поэтому важно было выяснить и то, как изменяется фазовый состав при многослойном спекании в результате многократного ЛВ.

Первоначально рентгеновскому фазовому анализу подвергались исходные порошковые смеси для выявления «нежелательных» примесей, а также расположения на дифрактограммах пиков интенсивности основных фаз. За исключением «сильного» пика $2\theta \sim 43,3^\circ$ (TiO₂) в смесях № 2 и 4 фазовый состав исходных композиций в целом соответствовал приготавливаемой рецептуре. В табл. 5.17 представлены результаты обработки рентгеновских дифрактограмм некоторых смесей в зависимости от условий ЛВ (P — мощность ЛВ, V — скорость сканирования ЛИ, d — толщина спеченного объекта; режимы 1–14 для смеси № 2, 15–19 для смеси № 4), количества синтезированных слоев и сочетания СЛС с термическим отжигом. Анализ данной таблицы не позволяет выявить какие-либо общие закономерности в формировании интерметаллидных фаз. Увеличение мощности ЛВ или уменьшение скорости сканирования ЛИ, приводящие к возрастанию энерговыклада, не всегда увеличивают содержание интерметаллидной фазы NiTi. Уменьшение скорости сканирования ЛИ при постоянной мощности фактически увеличивает время воздействия ЛИ на порошковую композицию и должно активизировать диффузионные процессы, однако никелида титана при этом становится меньше. Используя рассчитанный в модели пористой порошковой диффузионной пары Ni–Ti коэффициент взаимной диффузии

D ($T = 1073\text{--}1273\text{ K} = 0,06 \exp(-183\,000/RT)$) [294], можно оценить расстояние, которое проходит диффузионный фронт за время ЛВ: $t = V/(2R) \sim 3,2\text{--}7,7$ мс. Оно составит лишь $\sim (3\text{--}5) \cdot 10^{-3}$ мкм, что много меньше размеров частицготавливаемой композиции, следовательно об активной диффузии говорить не приходится. Нанесение слоя на слой, т. е. дополнительное термическое воздействие, в основном увеличивает количество фазы NiTi. Наконец, короткий печной термический отжиг после СЛС (20 мин) уменьшает содержание NiTi или приводит к перераспределению в другие интерметаллидные фазы NiTi₂, Ni₃Ti. Сравнение результатов спекания смесей № 2 и 4 свидетельствует, что фазовый состав смеси № 2 более предпочтителен для синтеза никелида титана.

Представляется разумным для описания процесса объемного спекания использовать параметр Эндрю (введенный ранее в гл. 4; см. (4.2)), модифицированный нами к следующему виду: $A_V = A/H$ [Дж/м³]. Тогда результаты табл. 5.20 (режимы 1–14 для смеси № 2) могут быть сведены в график (рис. 5.30, а). Из сравнения рис. 5.30, а

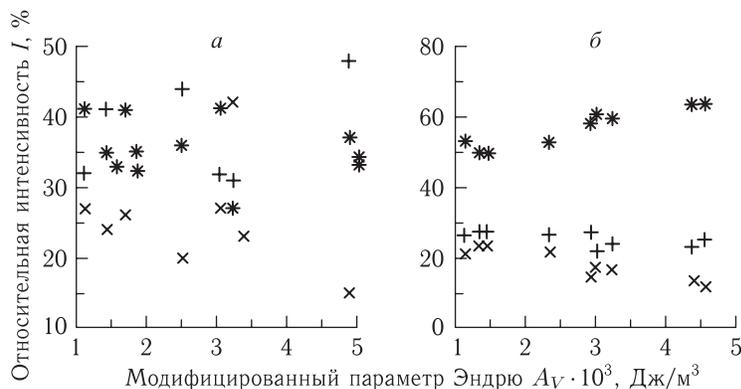


Рис. 5.30. Зависимость относительной интенсивности I для Ni (+); NiTi₂ (x); NiTi (*) от объемной плотности лазерной энергии A_V : а — смесь № 2, б — смесь № 1

с рис. 5.30, б (смесь № 1) видно, что с увеличением объемного энерговклада процентное содержание фазы NiTi в смеси № 2 остается приблизительно одинаковым, монотонно изменяясь (флуктуируя), в отличие от смеси № 1. Флуктуационный характер измерения относительной интенсивности фаз NiTi, NiTi₂ может быть связан с колебательным характером передвижения фронта реакции горения в экзотермической смеси Ni–Ti. В частности, фронт горения может догонять (опережать) лазерный источник и тогда образуется «много» интерметаллидных фаз, либо отставать от него, и тогда в большом количестве должны присутствовать исходные фазы (на рис. 5.30 это Ni).

Можно взглянуть на этот факт и с другой стороны. В разд. 4.4.2 был развит, применительно к спекаемым макроструктурам на поверхности порошковых композиций, фрактальный подход, сообразуясь с которым флуктуация интерметаллидных фаз может быть описана как топологические превращения на мезоуровне, которое реализуется в виде зон когерентного спекания (сравни рис. 4.23 и рис. 5.30).

Для образцов монослоев, синтезированных из смеси № 1, был проведен более продолжительный термический отжиг (2 ч) при температуре эвтектики $T = 900$ °С (см. рис. 5.26) для увеличения степени завершенности диффузионных процессов.

Таблица 5.17

Режимы ЛО и фазовый состав синтезируемых образцов

№	P , Вт	V , см/с	d мм	Ni, мас. %	NiTi ₂ , мас. %	NiTi, мас. %	Примечания
1	13	3,1	1,5	33,3	0	66,7	СЛС, 1 слой
2	13	3,1	3,8	29,1	16,7	54,2	СЛС, 4 слоя
3	13	3,1	3,8	25	25	50	СЛС, 4 слоя + термический отжиг
4	13	2,1	1,6	67,9	12,5	19,6	СЛС, 1 слой
6	13	2,1	3,9	0	47,6	52,4	СЛС, 4 слоя + термический отжиг
7	13	1,3	1,9	20,5	35,9	43,6	СЛС, 1 слой
8	13	1,3	4	14,3	35,7	50	СЛС, 4 слоя
9	13	1,3	4	34,5	17,2	48,3	СЛС, 4 слоя + термический отжиг
10	15,5	3,1	1,8	67,6	10,8	21,6	СЛС, 1 слой
11	15,5	3,1	3,5	38,7	16,1	45,2	СЛС, 4 слоя
12	15,5	3,1	3,5	50	0	50	СЛС, 4 слоя + термический отжиг
13	22,9	1,3	3,5	31,4	45,1	23,5	СЛС, 1 слой
14	22,9	1,3	4	21,7	65,2	13,1	СЛС, 4 слоя
15	22,9	1,6	3,5	52,9	11,8	35,3	СЛС, 1 слой
16	22,9	1,6	4	44,1	13,7	42,2	СЛС, 4 слоя
17	22,9	1,6	—	50	14,3	35,7	СЛС, 4 слоя + термический отжиг
18	22,9	1,3	4	31,3	0	68,7	СЛС, 1 слой
19	22,9	1,3	4,8	20	0	80	СЛС, 4 слоя

На рис. 5.31 представлены участки дифрактограмм, по которым можно проследить динамику фазового перераспределения. Заметим, что поскольку образцы обладали высокой пористостью, а размеры как исходных фракций, так и образовавшихся структур составляли $\sim 50\text{--}100$ мкм, то интенсивности рентгеновских пиков основных фаз по отношению к «шуму» выделяются недостаточно четко. Более того, при скоростях охлаждения после ЛВ $\sim (1,5\text{--}3,6) \cdot 10^5$ °C/с можно ожидать образование аморфной структуры. После СЛС (рис. 5.31, а) наблюдаются слабые линии непрореагировавшего в СВС реакции α -Ti и Ni. Монослой представляет собой смесь двух фаз NiTi и NiTi₂. Термическая обработка (рис. 5.31, б) активизирует диффузионные процессы,

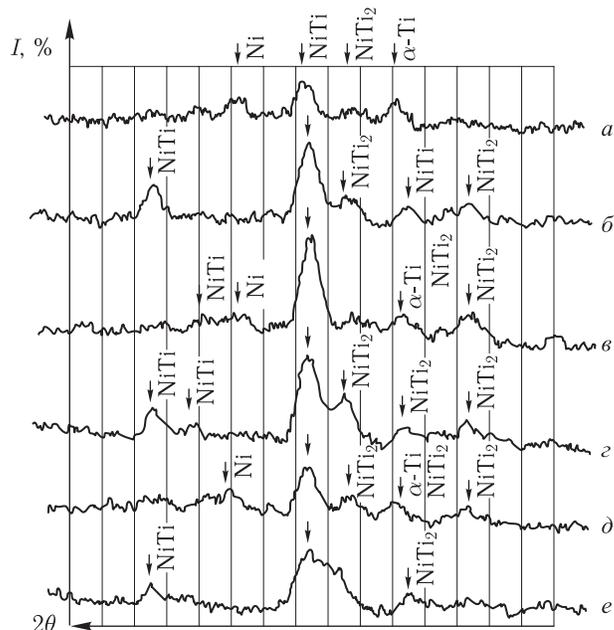


Рис. 5.31. Участки рентгенограмм образцов, синтезированных методом СЛС из смеси № 1 при различных скоростях сканирования ЛИ ($P = 16,3$ Вт) ($a, в, д$) и в сочетании СЛС с термическим отжигом ($б, з, е$): $a, б - V = 6,3$ см/с, $в, з - V = 2,1$ см/с, $д, е - V = 1,3$ см/с

время на протекание которых теперь оказывается достаточным, чтобы в результате свободные Ni и Ti вступили в реакцию с образованием дополнительного количества фаз NiTi и NiTi₂. На дифрактограммах наблюдается увеличение интенсивности их линий и появление новых интерференционных линий, что свидетельствует о положительном влиянии продолжительного термического отжига на рост никелида титана.

Уменьшение скорости сканирования ЛИ в 3 раза (рис. 5.31, в) и более (рис. 5.31, д), т.е. увеличение энерговклада от лазерного источника, понижает количество непрореагировавшего Ni и Ti уже на стадии СЛС, причем в последнем образце (рис. 5.31, д) титан вообще не обнаруживается. После СЛС видны сильные пики интерметаллидных фаз NiTi и NiTi₂, интенсивность которых после отжига только увеличивается (рис. 5.31, з, 5.31, е). Хорошо видно уширение линии NiTi за счет NiTi₂, в то время как исходные фазы Ni и Ti исчезают окончательно.

Заметим, что некоторое количество фазы NiTi₂ присутствовало практически во всех проанализированных образцах. Остается надеяться, что это не должно существенно сказаться на свойстве биосовместимости синтезируемых методом СЛС объемных имплантатов.

5.6.2. Микроструктура и коррозионные свойства. В предыдущем разд. 5.6.1 были обсуждены условия фазообразования интерметаллидов, синтезируемых из смеси порошков Ni и Ti при послойном СЛС в сочетании с дополнительным термическим отжигом.

Сформированные методом СЛС пористые объемные изделия заданной внешней формы могут быть рекомендованы в качестве имплантационного материала, при

условии высокой прочности и коррозионной стойкости изделий по отношению к живым тканям. Известно, что монолитный никелид титана [282, 300] обладает такими характеристиками. При этом важно отметить, что электрохимическое поведение никелида титана определяется не только составом и наличием в нем легирующих элементов (Cu, Fe, Ni, Mn, Al), но и способом получения сплава, а также состоянием его поверхности.

Поэтому в продолжение исследований [298] изучались микроструктура, плотность, открытая пористость, водопоглощение и коррозионные свойства синтезированных путем совмещения процессов СЛС и СВС образцов [301].

Микроструктура образцов исследовалась на оптическом микроскопе НЕОРНОТ-30 и сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 фирмы «Carl Zeiss» с приставкой INCA. Плотность, водопоглощение и открытая пористость измерялись пикнометрическим методом. В частности, если известны массы пористых образцов (m_0 — исходная масса образца на воздухе, m_2 — в дистиллированной H_2O , m_1 — на воздухе при насыщении дистиллятом после кипячения в течение 40 мин), то плотность ρ , водопоглощение W и открытая пористость N определяются по формулам:

$$\rho = \frac{m_0 \rho_{H_2O}}{m_1 - m_2}, \quad W = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100 \%, \quad (5.7)$$

$$N = \frac{m_1 - m_0}{m_1 - m_2} \cdot 100 \%, \quad N = W \frac{\rho}{\rho_{H_2O}}.$$

Измерение электродных потенциалов проводили в кислой (водный раствор HCl с pH = 6,0) и щелочной (водный раствор KOH с pH = 7,9) средах, имитирующих свойства тканевых жидкостей. В качестве электрода сравнения использовался хлор-серебряный электрод в насыщенном растворе KCl типа ЭВЛ-1МЗ. ЭДС гальванического элемента, составленного из двух полуэлементов, соединенных электролитическим мостиком, проводили компенсационным методом Поггендорфа с использованием высокоомного потенциометра постоянного тока типа ППТВ-1. Одним из полуэлементов был исследуемый образец, погруженный в кислую или щелочную среду, другим — тестовый хлорсеребряный электрод. В момент компенсации при измерении ЭДС проходили электрические токи не более 10^{-8} А, что обеспечивает практически равновесные условия протекания окислительно-восстановительных реакций в элементе.

На рис. 5.32 изображена макроструктура поверхности пористых образцов, которые получены при контролируемой лазерным источником нагрева экзотерми-

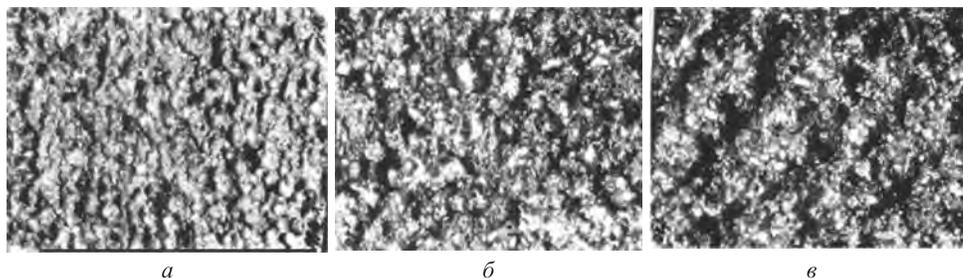


Рис. 5.32. Макроструктура, увеличение $\times 16$. Режимы ЛВ: *a* — смесь № 2, $P = 16,3$ Вт, $V = 2,1$ см/с; *б* — смесь № 2, $P = 23$ Вт, $V = 1,6$ см/с; *в* — смесь № 4, $P = 21$ Вт, $V = 1,6$ см/с

ческой реакции СВС. Видно, что морфология спекаемой поверхности представлена чередованием темных и светлых областей. Поверхность образцов волнистая и наблюдаются сплошные борозды, в основном вдоль направления хода лазерного луча. Соединяющиеся темные зоны соответствуют развитой структуре пор, а крупные, сферической формы включения светлого цвета — синтезированные интерметаллидные фазы (NiTi , NiTi_2 и т. д.). Характерный размер коагулированных из расплава капель составляет $\sim 2\text{--}2,9$ мкм, что больше чем на порядок превышает исходный размер смешиваемых порошковых композиций (см. предыдущий разд. 5.6.1 и [298]). Это свидетельствует о том, что времени ЛВ достаточно для процесса коагуляции отдельных частиц расплава в более крупные образования (см. также разд. 4.4.1, где описаны закономерности этого процесса при жидкофазном СЛС). Развитая внутренняя и внешняя пористость синтезированных образцов имеет ряд преимуществ при использовании их в качестве имплантатов [282]. Можно ожидать, что наличие такой губчатой структуры (в виде пор и щелевидных пространств) создает условия для врастания в поры остеогенной ткани и обрастания протезов костной тканью, позволяет инфильтровать поры стерилизующими препаратами, а в результате способствует повышению биологической совместимости и активизирует процесс заживления.

На рис. 5.33 представлена микроструктура поверхности объемного изделия (параллелепипед — рис. 5.37, *з*), синтезированного методом совмещения процессов СЛС и СВС из порошковой системы $\text{Ni-Ti} = 1 : 1$ (ПГСП4–ПТОМ). Видно, что несмотря на высокую пористость (на рис. 5.33 размер капли ~ 200 мкм), сама капля по стехиометрии состава является именно никелидом титана NiTi . Присутствие Fe, Cr, Si, C обусловлено использованием наплавочного порошка ПГСП-4 и, по-видимому, только улучшает смачиваемость расплава при жидкофазном спекании на стадии завершения контролируемого лазером СВС.

Результаты пикнометрических измерений представлены на рис. 5.34 для образцов смеси № 1 (см. разд. 5.6.1). Анализ показывает, что с увеличением скорости сканирования ЛИ, т. е. уменьшением энерговыклада от лазерного источника, плотность образцов закономерно падает. При этом увеличивается их водопоглощающая способность и открытая пористость. Влияние длительного отжига (2 ч) или изменение состава смеси (№ 2–4) сказывается на результатах измерений незначительно. Интервал значений плотности $3,3\text{--}4,1$ г/см³ пористых образцов практически в 2 раза меньше известной плотности монолитного никелида титана ($6,45$ г/см³). Такая низкая плотность более соответствует плотности костной (хрящевой) ткани, что также полезно с точки зрения биосовместимости. Однако прочностные свойства интерметаллидных образцов будут, видимо, значительно ниже, чем у твердых сплавов на основе никелида титана (см. далее разд. 5.6.3).

Основные трудности при измерении электродных потенциалов были связаны также с большой пористостью поверхности образцов. Пористость способствует капиллярному подъему жидкого электролита к контактам и отрицательно сказывается на результатах измерений, увеличивая их погрешность. Кроме того, в процессе измерений было выявлено наличие окисной пленки на непрореагировавших при СВС частичках Ni и Ti, которая сдвигает потенциал в область положительной полярности, повышая пассивируемость образцов (что, безусловно, положительно с точки зрения их использования [282, 302]), но сказывается на точности результатов измерения.

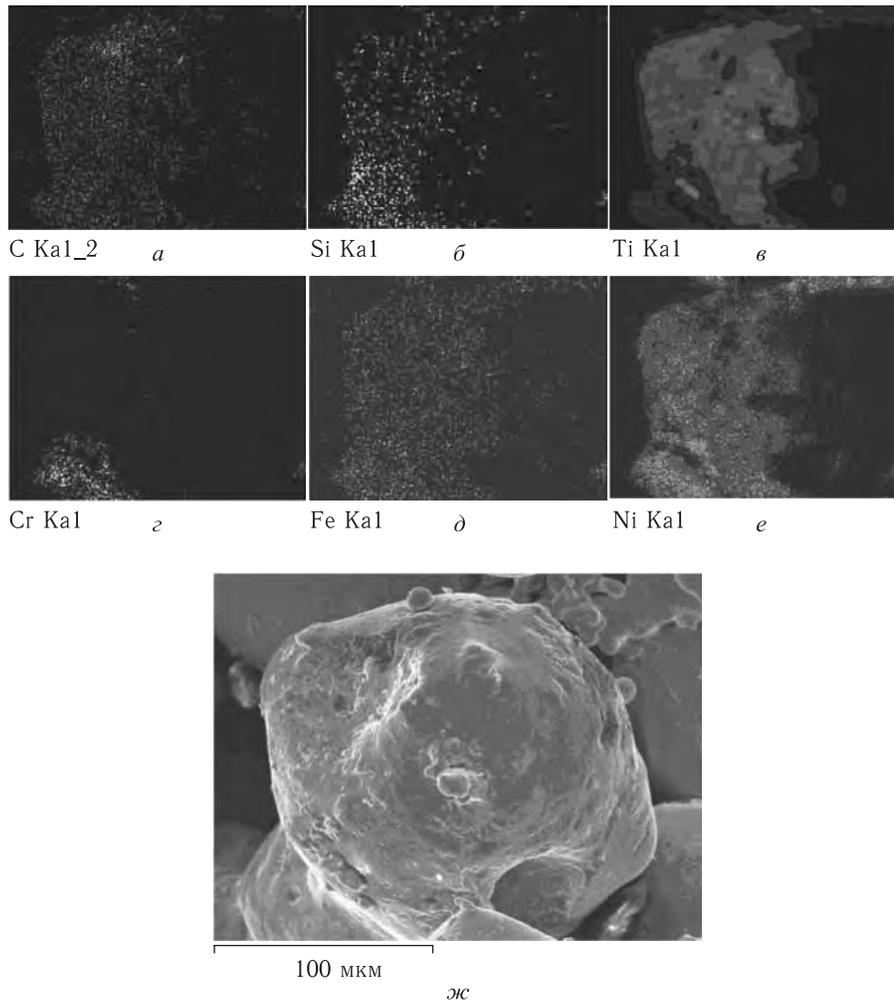


Рис. 5.33. Микроструктура и элементный состав поверхности объемного изделия

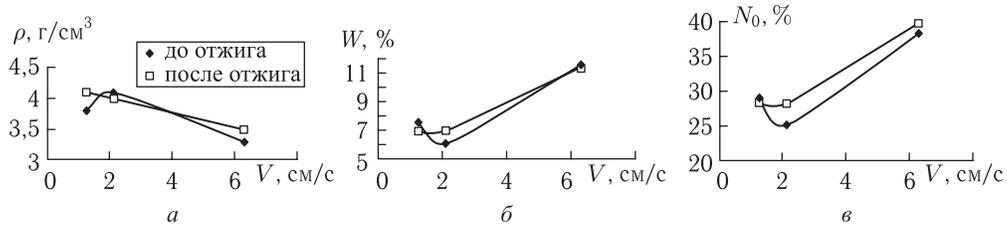


Рис. 5.34. Зависимость плотности ρ (а), водопоглощения W (б) и открытой пористости N (в) от скорости сканирования V лазерного луча до и после длительного термического отжига. Смесь № 1, мощность ЛВ $P = 16,3$ Вт

Поэтому перед измерением электродных потенциалов $\Delta\phi$ образцы подвергали механической очистке (наждачной бумагой), а также обрабатывали в горячей серной кислоте в течение 1,5 ч при температуре 85–90 °С по методике [303]. В табл. 5.18 представлены результаты измерений для смеси № 1. В столбцах 4 и 5 через черточку последовательно указаны значения $\Delta\phi$ после горячей обработки в H_2SO_4 , повторной горячей обработки через час и измерения, сделанные через сутки после обработки. Из таблицы видно, что если механическая чистка незначительно изменяет электродный потенциал (это обусловлено высокой поверхностной пористостью), то горячая обработка серной кислотой существенно снижает $\Delta\phi$, который, однако, спустя сутки практически восстанавливается. Другими словами, поверхность образцов окисляется вновь. Уменьшение скорости сканирования ЛИ увеличивает электродный потенциал. Значение $\Delta\phi$ в кислой и щелочной средах сопоставимы.

Таблица 5.18

Результаты измерения электродных потенциалов

V , см/с	P , Вт	$\Delta\phi$, В (кислая среда), после механической очистки	$\Delta\phi$, В (кислая среда), после обработки горячей H_2SO_4	$\Delta\phi$, В (щелочная среда), после обработки горячей H_2SO_4
6,3	16,3	+0,265	+0,173/+0,189/+0,229	+0,172/+0,195/+0,225
2,1	16,3	+0,274	+0,2/+0,188/+0,253	+0,189/+0,185/+0,235
1,3	16,3	+0,281/+0,27 (без механической чистки)	+0,194/+0,186/+0,24	+0,183/+0,183/+0,259

На рис. 5.35 представлена динамика изменения потенциала поляризованного электрода в зависимости от времени. Измерения проводились: при среднем токе

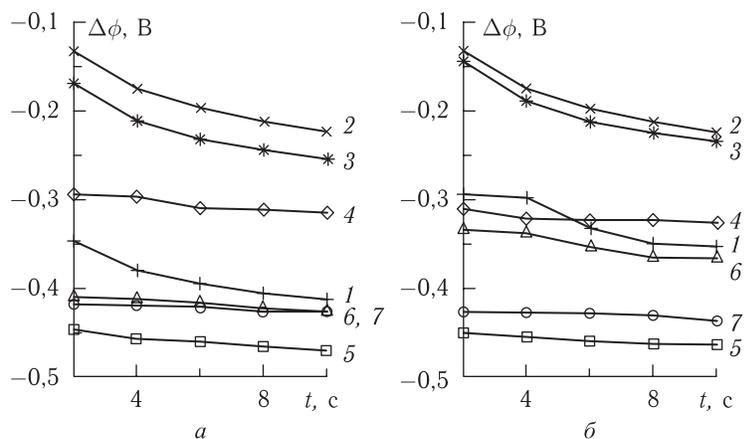


Рис. 5.35. Изменение потенциалов поляризованных электродов $\Delta\phi$ с течением времени t : a — кислая среда; b — щелочная среда. Кривые 1–3 — смесь № 3, мощность ЛВ $P = 16,3$ Вт, 4–6 — смесь № 1, мощность ЛВ $P = 14,7$ Вт. Кривые 1, 4 — скорость сканирования ЛИ $V = 6,3$ см/с; 2, 5 — 2,1 см/с; 3, 6 — 1,3 см/с

катодной поляризации $\sim 50\text{--}60$ мкА, в кислой и щелочной средах, на смесях № 1 и 3, в сравнении с чистым титаном (кривая 7). Видно, что смесь № 1 имеет более низкий электрохимический потенциал. Это обусловлено большим содержанием свободного Ni после реакции СВС, который легко окисляется, повышая пассивируемость образцов. В смеси № 3 после СЛС (см. результаты РФА в разд. 5.6.1 и [298]) присутствуют, в основном, интерметаллидные фазы, и динамика изменения $\Delta\phi$ в этих образцах от времени подобна поведению $\Delta\phi$ для чистого титана. На рис. 5.36 изображена

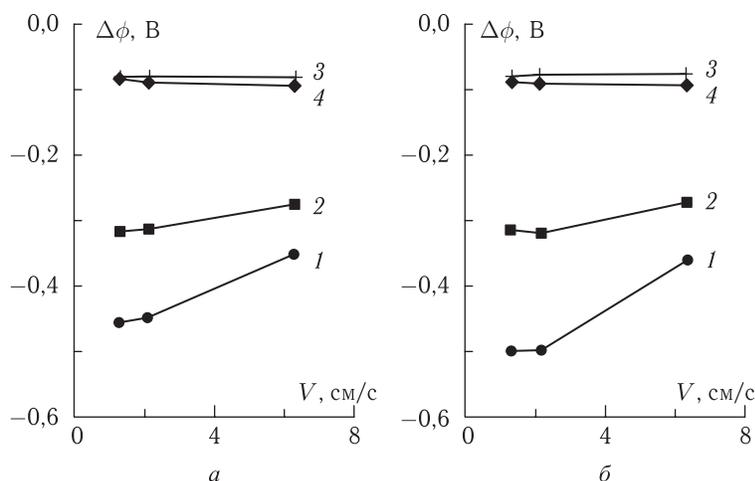


Рис. 5.36. Зависимость потенциала поляризованного электрода $\Delta\phi$ от скорости сканирования ЛИ V в смеси № 3: *a* — кислая среда; *b* — щелочная среда. Кривые 1, 2 — после 20 мин; 3, 4 — после отключения поляризации. Кривые 1, 3 — мощность ЛВ $P = 14,7$ Вт, 2, 4 — $P = 16,3$ Вт

зависимость $\Delta\phi$ от скорости сканирования ЛИ спустя 20 мин работы и после отключения (выдержка 60–80 с) катодной поляризации. Образцы с большим содержанием никелида титана (кривая 2) имеют более низкий потенциал и, следовательно, менее подвержены коррозии спустя 20 мин измерений $\Delta\phi$. После отключения поляризации начинается интенсивная пассивация поверхности электродов и их потенциалы практически выравниваются для приведенных условий эксперимента.

5.6.3. Механические свойства и эффект памяти формы. Знание прочностных свойств создаваемых послойно изделий принципиально важно для приложений. Как отмечалось в разд. 4.9, традиционные методы изучения механических свойств (например, измерение твердости методами Бринеля, Викерса, Роквелла; предела разрушения на сжатие, изгиб, кручение и т. п.) не применимы для хрупких и пористых мезо- и микрообъектов, синтезируемых методом СЛС. В случае с синтезируемым никелидом титана эти проблемы обозначились особенно остро. Следует сказать, что в работах томской школы исследователей [282, 306, 307] широко обсуждаются результаты, полученные при изучении структурных, теплофизических и физико-механических свойств в пористом NiTi и сравнение с аналогичными свойствами в литом сплаве. Приведены закономерности влияния легирования (отклонения от стехиометрии фазы NiTi) на последовательность структурно-фазовых превращений [308]. Однако СЛС обладает возможностью формировать послойно объемные изделия лю-

бой наперед заданной формы, что важно для медицинских приложений. С другой стороны, методические подходы к исследованию механических свойств у обычных спеков и сложно-контурных образцов отличаются. Поэтому нами были разработаны собственные оригинальные методики для исследования механических свойств и эффекта памяти формы (ЭПФ) в объемных изделиях из никелида титана [304, 305, 467, 468].

Заметим также, что, в принципе, можно получать объемные изделия методом жидкофазного СЛС (гл. 4) из порошка готового никелида титана, без совмещения процессов СВС и СЛС. Поэтому и были проведены работы по сравнению характеристик и условий спекания готового порошка никелида титана (марки ПВ Н55Т45, ОАО «Полема», г. Тула) и синтезированного нами никелида титана из порошковой стехиометрической смеси $Ni + Ti = 1 : 1$ [309, 467].

В результате спекания по оптимизированным режимам (методика поиска таких режимов описана на примере МПК в разд. 4.7, а сами режимы СЛС в разд. 5.4–5.6.1) формировались плоские образцы размером $\sim 10 \times 30 \times d$ мм, где d — толщина отдельного монослоя или объемного изделия. Измерение размеров спеченных образцов проводилось с помощью штангельциркуля. Внешний вид образцов представлен на рис. 5.37.

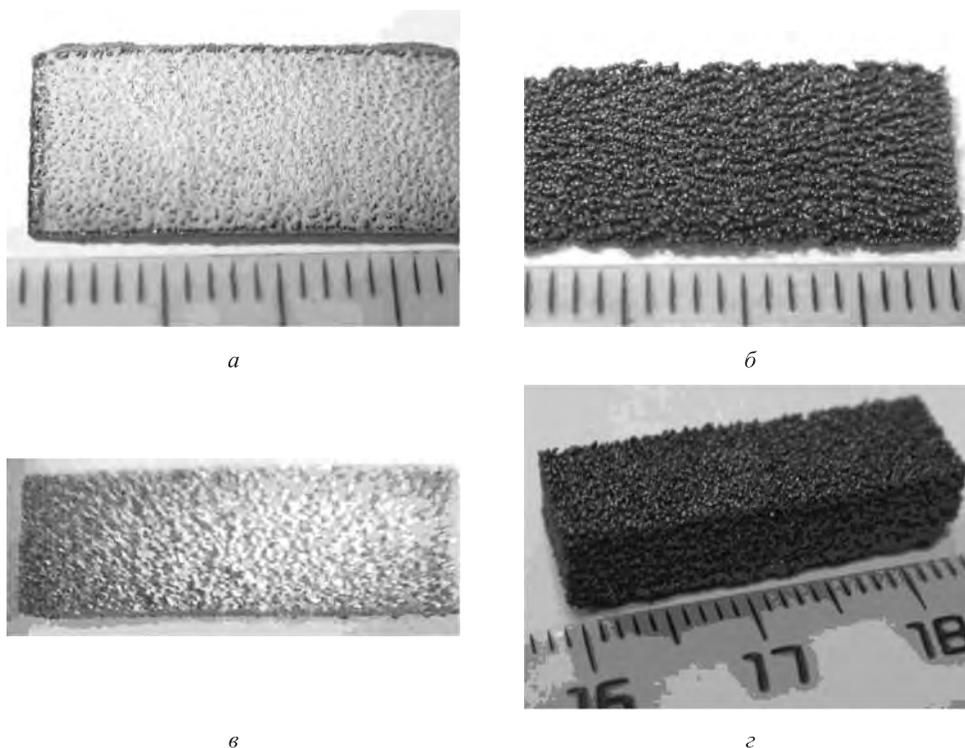


Рис. 5.37. Внешний вид синтезированных образцов: *а–в* — монослой; *г* — объемное изделие-«пластинка»; *а, б* — готовый никелид титана ПВ Н55Т45 [309]; *в, г* — синтезированный никелид титана [304]

На рис. 5.38, *а, б, г* изображена микроструктура поверхности спеченных монослоев из порошка ПВ Н55Т45 на воздухе и в среде аргона. Белый налет на рис. 5.37, *а*

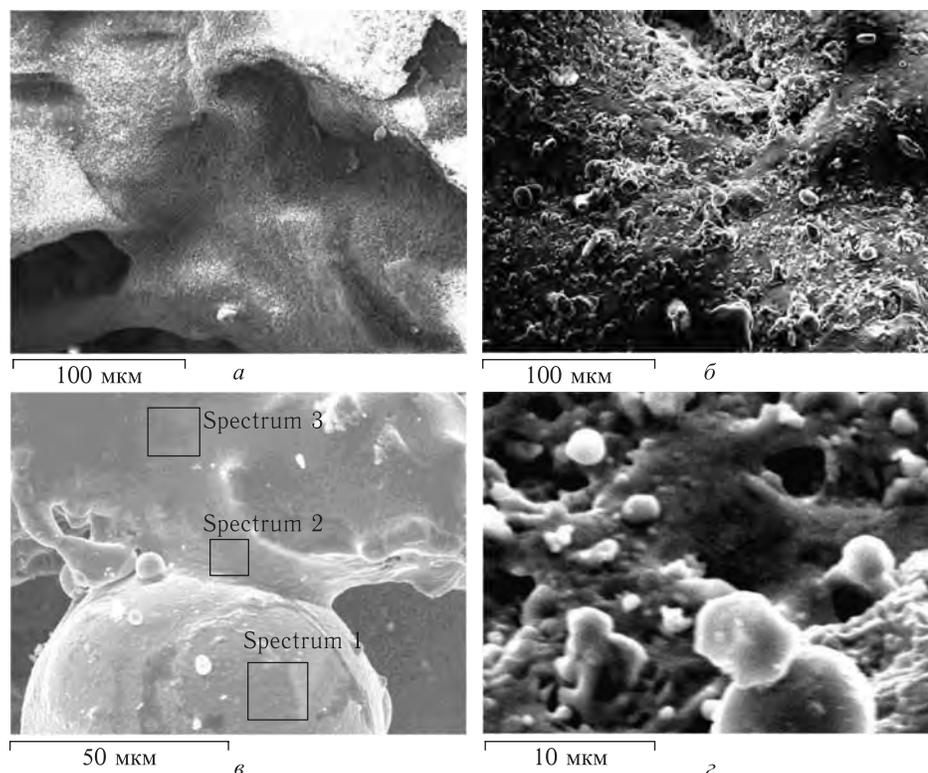


Рис. 5.38. Морфология спеченной поверхности готового никелида титана ПВ Н55Т45 (*а, б, г*) и синтезированного нитинола (*в*): *а* — спекание на воздухе; *б-г* — спекание в среде аргона

связан со значительным окислением поверхности из-за спекания на воздухе. Проведенный далее микроанализ монослоев на LEO 1450 фирмы «Carl Zeiss» (рис. 5.38, *а*) и дополнительная съемка рентгенограммы на ДРОН-2 (в $Fe_{\alpha,\beta}$ нефильтрованном излучении) подтвердили факт образования оксида титана. Можно предположить, что в результате ЛВ на воздухе интерметаллидная фаза NiTi распалась (ее температура плавления 1200 °С по фазовой диаграмме), а высвобожденный титан окислился. Причем по количеству содержащегося титана и кислорода можно предположить, что образовался Ti_2O . Никель в образце по рис. 5.38, *а, б* микроанализатор вообще не определяет, из чего следует, что в поверхностных слоях его нет (глубина анализа для пористых образцов на (EDX) INCA Energy 300 составляет $\sim 0,5-3$ мкм, диаметр пятна сканирования $\sim 2-8$ мкм в зависимости от плотности материала). При СЛС ПВ Н55Т45 в аргоне (рис. 5.37, *б, в*, 5.38, *б, г*) интерметаллид NiTi сохранился, что также подтверждается результатами микроанализа (т. е. количественное содержание никеля и титана соответствует стехиометрии этой фазы). Сама микроструктура имеет темный цвет с микровкраплениями порядка десятка микрон глобулярного типа (при большем увеличении см. на рис. 5.38, *г*) переплавленного никелида титана. Сравни-

вая этот вид микроструктуры поверхности готового никелида титана ПВ Н55Т45 (рис. 5.38, б) и синтезированного в экспериментах (см. рис. 5.32 или рис. 5.38, в), следует отметить, что при совмещении СВС и СЛС, за счет дополнительного энерговклада от экзотермической реакции, имеют место высокие температуры (см. разд. 3.10, 3.12) и идет активное каплеобразование (см. также разд. 4.4.1).

Таблица 5.19

Спектр EDX по SEM-снимку на LEO 1450 фирмы «Carl Zeiss» с приставкой INCA по рис. 5.38, в. Содержание элементов, ат. %

Спектры	O	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Всего
Спектр 1	8,47	1,51	2,35	2,96	12,64	2,67	69,40	100,00
Спектр 2	17,68		3,89	31,16	6,84	1,03	39,40	100,00
Спектр 3			3,40	49,06	5,35	1,49	40,70	100,00
Максимальное	17,68	1,51	3,89	49,06	12,64	2,67	69,40	
Минимальное	8,47	1,51	2,35	2,96	5,35	1,03	39,40	

Спектральный состав (табл. 5.19) за счет плакирующего порошка ПГСП-4 дополнительно содержит линии Cr, Fe, Si. Наличие Al представляется здесь артефактом, а появление кислорода связано, возможно, с некачественной подготовкой смеси Ni-Ti.

Для исследования механических свойств полученных при спекании пористых образцов NiTi типа рис. 5.37, з, была собрана схема, представленная на рис. 5.39.

Схема состояла из He-Ne-лазера 3 (рис. 5.39), подключенного к блоку питания 4. Лазерный луч, проходя через телескоп 2 и далее по поверхности образца 1, от-

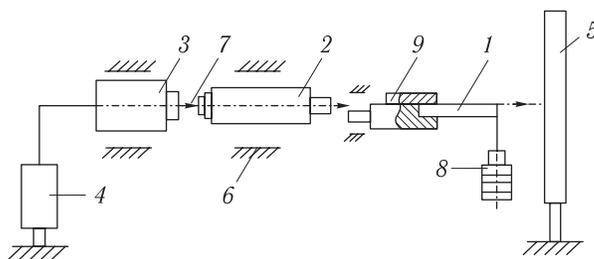


Рис. 5.39. Стенд для механических испытаний: 1 — образец, 2 — телескоп, 3 — He-Ne-лазер, 4 — блок питания лазера, 5 — экран, 6 — опоры крепления, 7 — оптическая ось, 8 — груз, 9 — зажим образца

ражается на экране 5. Образец для исследования крепится при помощи стойки 9 так, что проходящий лазерный луч проецирует его тень на экране. Это позволяет точно оценить отклонение образца вследствие нагружения. Вся конструкция жестко закреплена на оптическом столе опорами 6. Нагружение образца осуществлялось грузами 8, подвешенными на нити. Схема нагружения образца представлена на рис. 5.40, а. При нагружении образца происходило его отклонение Δ' от первоначального положения, величину которого можно было увидеть визуально и определить при помощи замера отклонения Δ , проецируемого на экране (рис. 5.39 и 5.40, б).

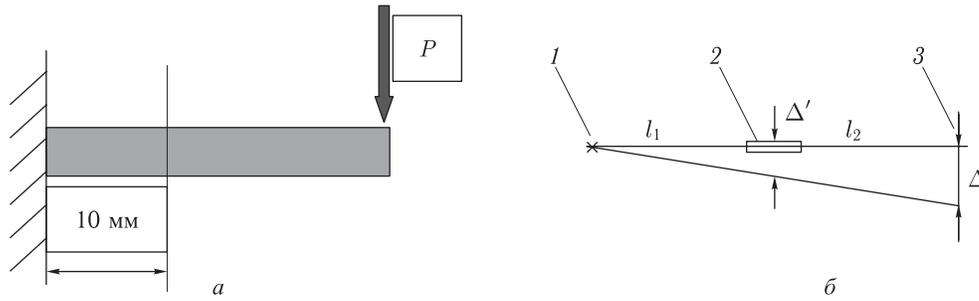


Рис. 5.40. Схема нагружения образца (а), методика оценки смещения (б): 1 — лазер, 2 — образец, 3 — экран, l_1 и l_2 — расстояния от лазера до образца и от образца до экрана, Δ и Δ' — смещение в результате нагрузки на экране (измеряемое) и реальное (рассчитываемое)

Далее, зная геометрические размеры схемы нагружения (l_1 , l_2 , Δ , Δ_1) по известной пропорции можно определить величину прогиба Δ' в зависимости от веса груза P .

Ранее в разд. 4.5 и в работе [240] было предложено регистрировать особенности формирующихся при СЛС структур методом измерения удельного электросопротивления. В настоящем разделе этот метод предлагается использовать для изучения наличия эффекта памяти формы в пористых образцах, получаемых в результате лазерного синтеза. Обоснованность и применимость этой методики для изучения ЭПФ в пористых образцах обсуждалась в работах [238, 239], в том числе и для NiTi [306, 307].

Электросопротивление спеченных образцов измерялось потенциометрическим методом через падение потенциала. Схема измерительного стенда представлена на рис. 5.41. Температура определялась с помощью хромель-копелевых термопар. Про-

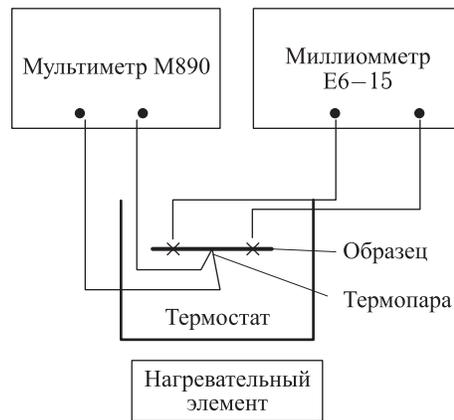


Рис. 5.41. Схема для исследования ЭПФ методом измерения удельного электросопротивления

водники, используемые для измерений, имели малое сопротивление и закреплялись, как и термопары, на шероховатой пористой поверхности образцов методом лазерной сварки. Суммарная относительная ошибка измерения удельного электросопротивления составляла $\sim 6-7\%$, а допустимая погрешность при измерении температуры бралась $\sim \pm 0,2$ мВ.

В табл. 5.17 и 5.20 представлены оптимальные режимы синтеза NiTi при совмещении процессов СВС и СЛС, найденные ранее в [281, 298, 301, 309, 467, 468]. Проведенный в разд. 5.6.1 рентгеновский анализ показал наличие следующих интерметаллидных фаз NiTi, NiTi₂, NiTi₃. При данных режимах совмещения процессов

Таблица 5.20

Режимы лазерной обработки

Номер режима	Мощность ЛВ P , Вт	Скорость сканирования ЛИ V , см/с	Глубина спекания d , мм	Лазерный энергозатрат, Дж/см ²
Синтез NiTi из смеси Ni + Ti (ПТОМ) в режиме совмещения СЛС и СВС [298]				
1	11,7	5,7	0,12	103,05
4	13,9	5,7	0,13	122,42
7	15,7	5,7	0,14	138,28
2	11,7	3,8	0,17	154,57
5	13,9	3,8	0,19	183,63
8	15,7	3,8	0,22	207,41
3	11,7	2,8	0,23	206,1
6	13,9	2,8	0,25	244,85
9	15,7	2,8	0,28	276,56
Синтез NiTi из смеси Ni + Ti (ПТС) в режиме совмещения СЛС и СВС [304, 468]				
11	9,8	4,9	0,05	100
12	9,8	3,6	0,07	136,11
13	9,8	2,9	0,09	168,97
14	9,8	2,4	0,11	204,17
15	12,4	4,9	0,12	126,53
16	12,4	3,6	0,14	172,22
17	12,4	2,9	0,15	213,79
18	12,4	2,4	0,17	258,33
19	16,1	4,9	0,122	164,29
20	16,1	3,6	0,139	223,61
21	16,1	2,9	0,173	277,57
22	16,1	2,4	0,19	335,42

СЛС и СВС содержание NiTi колеблется от 60 до 80% [281, 298]. В последней графе табл. 5.20 под лазерным энергокладом понимается величина, определенная по формуле (4.2). Как видно из таблицы, с ростом энергоклада толщина спекания монослоев растет. Однако при очень больших энергокладах в порошок объем (в табл. 5.20 они не представлены как неоптимальные) спекаемые слои деформируются, что не позволяет в последующем формировать объемные изделия без расслоения.

На рис. 5.42 приведена усредненная зависимость толщины спеченных монослоев (их внешний вид см. на рис. 5.37, а-в) от величины энергоклада лазерного источ-

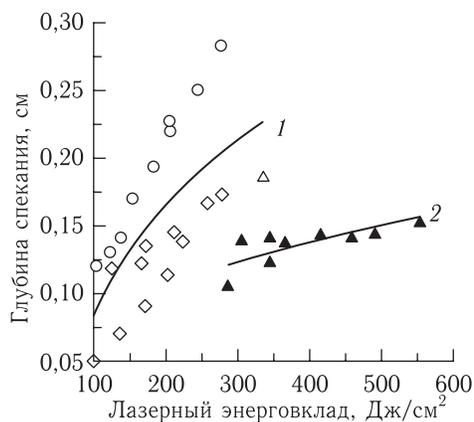


Рис. 5.42. Зависимость толщины спеченных монослоев d от величины энергоклада от лазерного источника A для готового никелида титана ПВ Н55Т45 (кривая 2 [309]) и экзотермической порошковой смеси Ni-Ti (кривая 1 [304]). Кривая 1 построена усреднением по данным табл. 5.20 (в смеси титан марки ПТОМ (○) и марки ПТХ (◊))

ника, построенная по данным из табл. 5.20 для готового и синтезированного нами никелида титана. Заметим также, что толщины спекания у готового никелида титана ПВ Н55Т45 (кривая 2, взято из работы [309]) в несколько раз меньше толщин лазерного спекания в порошковой смеси Ni-Ti (кривая 1, взято из работ [298, 304]), в то время как величина энергоклада от лазера много больше. Это связано с тем, что при СЛС порошковой смеси Ni-Ti реализовывалась экзотермическая реакция горения диффузионного типа СВС интерметаллидной фазы NiTi. Дополнительный энергоклад от экзотермической реакции увеличивал толщину спекаемых монослоев. Между тем справедливо заметить, что в схеме контролируемого совмещения процессов СЛС и СВС в [281, 293] не удалось подобрать режимы ЛВ, когда бы имел место 100%-й выход никелида титана (даже с учетом дополнительного термического отжига изделий). В спеченных образцах всегда присутствовали другие интерметаллидные фазы — Ni₃Ti, NiTi₂ или исходные компоненты — Ni, Ti. В этой связи рассматриваемое в настоящем разделе предложение об использовании готового продукта — порошка никелида титана типа ПВ Н55Т45 для создания медицинских имплантатов представляется довольно привлекательным.

Учитывая, что важнейшими характеристическими параметрами, посредством которых можно оценить «запас надежности» трехмерных изделий, являются пределы упругости (текучести) σ_y и разрушения σ_b проводились исследования механических

характеристик объемных образцов (их внешний вид см. на рис. 5.37, *г*) на экспериментальной стенде рис. 5.39.

На рис. 5.43 представлены построенные по результатам обработки данных зависимости $\sigma = f(\varepsilon)$. Все кривые обрываются, так как нагружение заканчивается

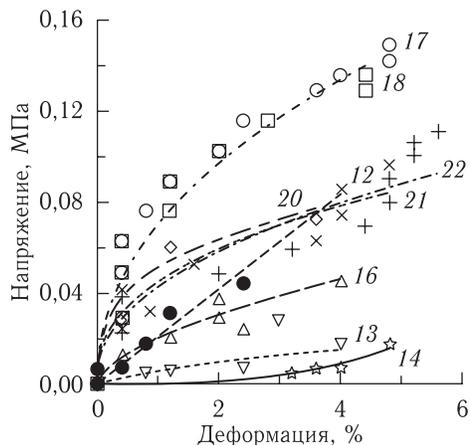


Рис. 5.43. Диаграмма напряжение–деформация для пористых объемных образцов NiTi. Цифрами обозначены режимы СЛС из табл. 5.20

хрупким или хрупко-пластическим разрушением образцов. На рис. 5.44 представлена зависимость предела разрушения образцов при изгибе σ_b от условий лазерного синтеза. Видно, что при энерговыкладах $\sim 180\text{--}240 \text{ Дж/см}^2$ получались самые прочные образцы.

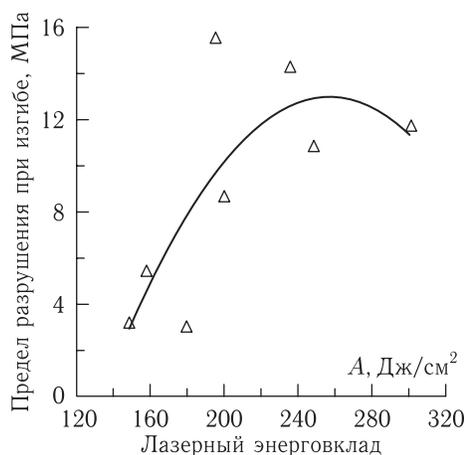


Рис. 5.44. Зависимость предела прочности на сдвиг от условий лазерного синтеза

В соответствии с известными представлениями механики деформируемого твердого тела кривые деформационного упрочнения (рис. 5.43) материала изделий можно разбить на несколько участков. Прежде всего, на всех режимах синтеза (11–19 по табл. 5.20) четко обозначается начальный (линейный) участок кривой $\sigma = f(\varepsilon)$,

где выполняется закон Гука. Причем для режимов 12–16 имеет место только линейный участок диаграммы $\sigma = f(\varepsilon)$. Отсутствие пластичности означает, что для этих режимов ЭПФ наблюдаться не будет. В основном, это режимы с низким лазерным энерговыделением. Тот же результат следует из анализа измерений удельного электросопротивления. Далее, для режимов 20–22 при $\sigma_{y1} \sim 0,04\text{--}0,06$ МПа, а для режимов 17–18 при $\sigma_{y2} \sim 0,08\text{--}0,1$ МПа наблюдается переход в область пластичности. Эти величины (σ_{y1} , σ_{y2}), видимо, и следует считать пределом упругости для полученной пористой интерметаллидной фазы NiTi (плюс возможные добавки NiTi₂, NiTi₃). Для сравнения укажем, что в литых сплавах на основе NiTi предел текучести равен $\sim 250\text{--}800$ МПа, а предел прочности $\sim 700\text{--}1000$ МПа [282]. Видно, что σ_{y1} и σ_{y2} меньше почти на несколько порядков. Это основное препятствие на пути использования наших образцов в качестве имплантатов.

Так как согласно рис. 5.43 область пластичности не является пологой, то можно предположить, что рост деформации в пористых образцах NiTi на режимах 17–22 приводит к незначительному деформационному упрочнению. С другой стороны, именно на этих режимах синтеза NiTi возможно ожидать наличия ЭПФ.

На рис. 5.45 представлена трехмерная зависимость $\sigma = f(\varepsilon, A)$ и контурный график этой зависимости. Из его анализа следует, что диапазон лазерных энерговыделений

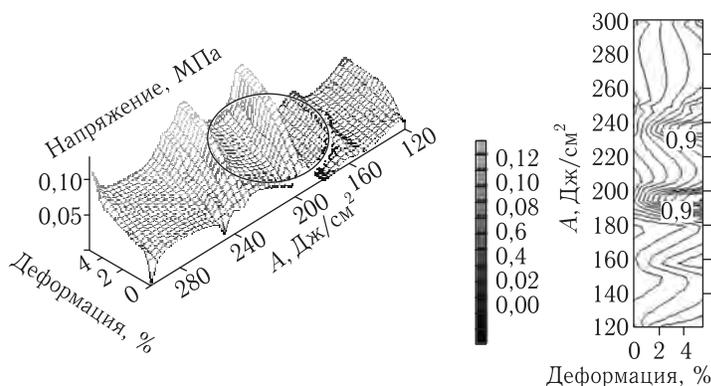


Рис. 5.45. Трехмерная диаграмма зависимости $\sigma = f(\varepsilon, A)$

$\sim 180\text{--}240$ Дж/см² является оптимальным с точки зрения механических свойств. Эта область на рис. 5.45 выделена в виде эллипса.

Дальнейшее нагружение приводит к деформированию образцов по более сложному механизму и завершается, в основном, хрупким разрушением. Фрактография поверхностей излома некоторых образцов показана на рис. 5.46, где видна явная пористость излома. На фото рис. 5.46, а, б видны темные участки, которые можно назвать магистральными трещинами. Более пористый образец (режим рис. 5.46, в с большой скоростью сканирования ЛИ) сломался идеально хрупким путем.

На рис. 5.47 показана температурная зависимость удельного электросопротивления от лазерного энерговыдела для NiTi ПВ Н55Т45.

Следует сразу сказать, что однозначно ответить на вопрос о присутствии в данном материале ЭПФ только из анализа $\rho = \rho(T, A)$ по рис. 5.47–5.49 нельзя, так как необходимы дополнительные рентгеноструктурные и/или механические исследования (что мы и делали, см. выше). Опираясь на известный опыт томских исследова-

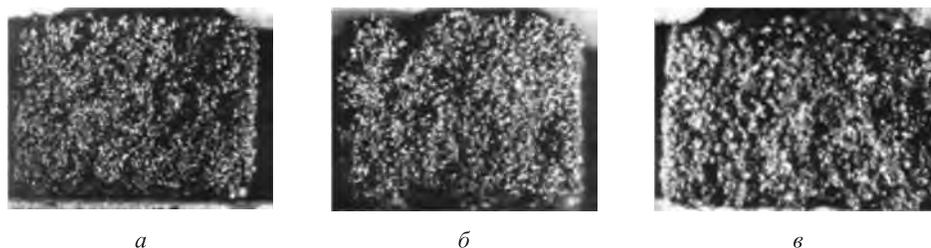


Рис. 5.46. Фрактография излома образцов. Увеличение $\times 10$, $P = 14,4$ Вт: $a - V = 2,4$ см/с; $b - V = 2,9$ см/с; $c - V = 3,6$ см/с

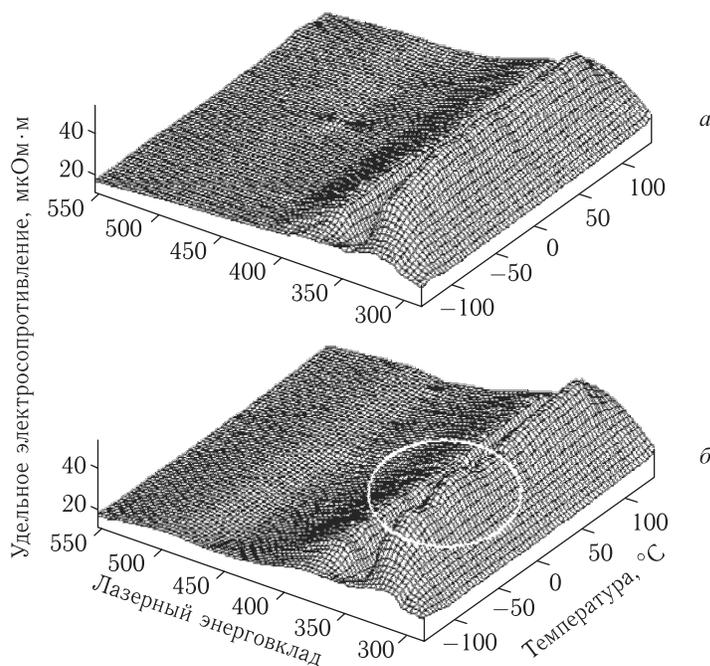


Рис. 5.47. Температурная зависимость удельного электросопротивления от величины лазерного энергоклада A для никелида титана ПВ Н55Т45: $a -$ стадия нагрева от -100 до $+100$ °С; $b -$ стадия охлаждения от $+100$ до -100 °С

телей [282] и способы анализа температурных зависимостей электросопротивления [238–240] можно выявить те температурные диапазоны, где ЭПФ наиболее вероятен. Так в образцах из никелида титана ПВ Н55Т45 на стадии нагрева происходит аустенитное превращение (диапазон температур $A_s = (-40) - (-20)$ °С; $A_f = 0 - 30$ °С [282, 311]) и наблюдается (рис. 5.47, a), в основном, монотонный рост величины удельного сопротивления с температурой. На стадии охлаждения в диапазоне температур $M_s = (-30) - (-50)$ °С; $M_f = (-60) - (-80)$ °С по [282, 310, 311] наблюдается (рис. 5.47, b) мартенситное превращение. Однако, как и у нас, в пористых структурах эти диапазоны температур существенно смещаются, о чем говорилось в монографии [282]. Поэтому лишь температурные области со «скачками» или «быстрым темпом» изменения ρ температурой на графиках (рис. 5.47–5.49), можно трактовать как

стремление материала к структурно-фазовому превращению, в том числе и к «восстановлению» исходной деформации (формы) [238]. На рис. 5.47, б такая область выделена в виде окружности (особенно при энерговыкладе ~ 350 Дж/см²). То есть на стадии мартенситного превращения отчетливо виден пик, который может быть приписан R-фазе мартенсита. Можно предположить, что здесь идет восстановление формы. Рост величины A , в целом, снижает удельное электросопротивление, за исключением диапазона 300–400 Дж/см². По абсолютной величине значения удельного электросопротивления в пористом NiTi из порошка ПВ Н55Т45 превышают соответствующие значению для монолитного NiTi (например, сплав ТН10 $\rho \sim 0,65\text{--}0,83$ мкОм·м в аустените и $\rho \sim 0,9\text{--}1$ мкОм·м в мартенсите [282, 310]) в сотни раз. Лишь при больших энерговыкладах, когда плотность пористых слоев уменьшается, измеренная величина ρ стремится к значениям для монолитного никелида титана.

На рис. 5.48 представлены результаты измерений удельного электросопротивления ρ в температурном диапазоне от -100 до $+100$ °С. Для тестирования измеритель-

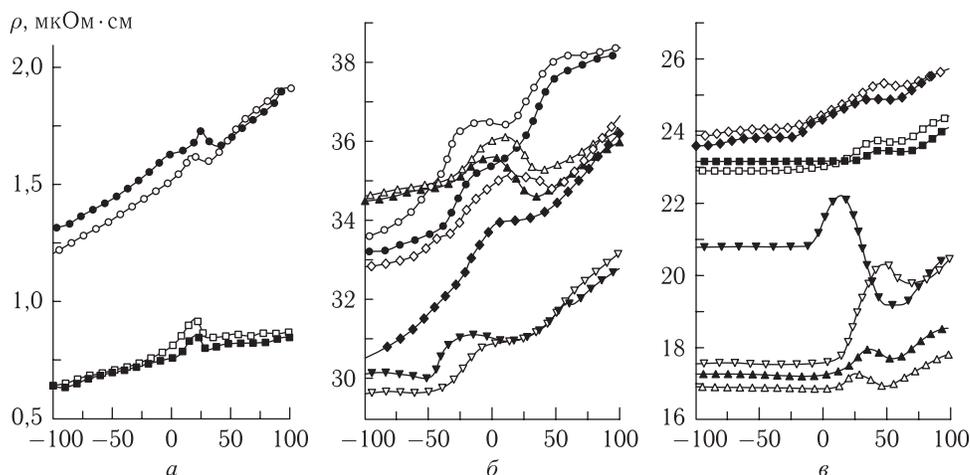


Рис. 5.48. Зависимость удельного электросопротивления ρ от температуры T в NiTi: a — литая проволока, диаметр проволоки 1,8 (●) и 0,5 (■), мм; b — синтезирован из смеси Ni + Ti в режиме совмещения СЛС и СВС; режимы: 5 (●), 8 (▲), 9 (◇), 3 (▼); v — спечен под действием ЛИ (марка ПВ Н55Т45), режимы: 16 (◇), 17 (□), 12 (▼), 8 (▲); b, v — пористые образцы. Темные значки соответствуют стадии нагрева, светлые — охлаждения

ной схемы рис. 5.41 было промерено сопротивление для литой проволоки диаметром 1,8 и 0,5 мм из сплава NiTi (см. рис. 5.48, a). На этом рисунке и далее каждая из кривых состоит из двух частей: стадии нагрева образца от -100 до $+100$ °С отвечают темные значки, а стадии охлаждения от $+100$ до -100 °С — светлые. Для проволоки диаметром 0,5 мм значение ρ соответствует справочным данным. Как видно, сама зависимость $\rho(T)$ полностью аналогична приводимым в литературе графикам (см., например, рис. 2.35 из [282] или [310]). То есть при нагреве имеется пик на кривой удельного электросопротивления в диапазоне аустенитного превращения, а при охлаждении, подобный пик соответствует переходу из высокотемпературной фазы В19 для NiTi в низкотемпературную фазу В2. Здесь, видимо, и следует ожидать проявления эффекта памяти формы в этой литой проволоке.

На рис. 5.48, б показаны результаты измерений, которые были сделаны для синтезированных пористых монослоев NiTi. Значки на кривых соответствуют режимам ЛВ, приведенным в табл. 5.20. Для режимов из табл. 5.20, не представленных на рис. 5.48, б, зависимость $\rho(T)$ имела полностью или почти монотонный характер, что свидетельствует (см. рассуждения о «скачках» или «быстром темпе» зависимости $\rho(T)$ в предыдущем абзаце) об отсутствии (или малой доле) структурно-фазовых превращений для таких образцов. Интересно отметить, что монотонный характер зависимости $\rho(T)$ был присущ, в основном, режимам с малым лазерным энерговыделением (табл. 5.20), как это было и при исследовании механических свойств.

При анализе рис. 5.48, б следует прежде всего сказать, что интервалы аустенитного и мартенситного превращений значительно смещаются и уширяются по сравнению с литым NiTi. Это отмечалось и в работах [310, 306, 307]. Для пористого NiTi величина удельного электросопротивления почти в ~ 40 раз превышает абсолютные значения ρ для литого материала. Так как известно [298], что в синтезированном NiTi возможно присутствие и других интерметаллидных фаз (см. также [308] о влиянии легирующих добавок на $\rho = \rho(T)$), величина удельного электросопротивления на рис. 5.48, б значительно отличается от литого NiTi. Сравнение показывает также, что в синтезированном NiTi смещение интервалов структурно-фазовых превращений идет, в основном, в сторону отрицательных температур. Таким образом, для синтезированного пористого NiTi (рис. 5.48, б) по кривым охлаждения интервал вероятного проявления ЭПФ находится в области температур $-50-0$ °С. Для спекаемого ЛИ пористого NiTi из ПВ H55T45 следует назвать интервал температур $+25-+50$ °С.

На рис. 5.49 представлен объемный график зависимости удельного электросопротивления от температуры и лазерного энерговыделения $\rho = \rho(T, A)$ в синтезированном

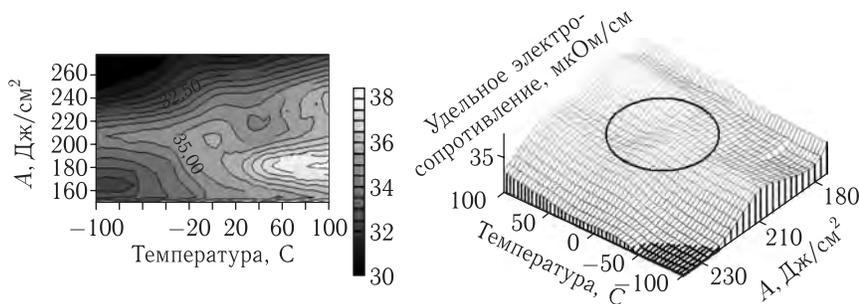


Рис. 5.49. Трехмерная зависимость $\rho = \rho(T, A)$

NiTi. Область не монотонного, а резкого изменения удельного электросопротивления выделена в виде эллипса. Как и по результатам механических испытаний, она лежит в интервале $A \sim 180-240$ Дж/см².

Таким образом, впервые была показана возможность реализации контролируемой реакции СВС интерметаллида NiTi при СЛС в системе Ni-Ti и определены оптимальные режимы ЛВ (P, V, d) для спекания монослоев и объемных изделий из этого материала (см. разд. 5.4–5.6.3). Наиболее успешные результаты были достигнуты при использовании никелевого наплавочного порошка ПГСР-4, титанового порошка ПТОМ и защитного газа Ag. Рентгеновским фазовым анализом выявлен фазовый состав спеченных структур. В частности, показано, что основной форми-

рующей интерметаллидной фазой при лазерном спекании в системе Ni–Ti является NiTi-материал с памятью формы, перспективный для использования в медицине. Предложенная нами методика СЛС пористых трехмерных образцов с программируемыми на стадии компьютерного моделирования формой поверхности и внутренней структурой может быть использована в имплантологии (челюстно-лицевая хирургия, ортопедия). Несмотря на низкую прочность таких изделий, широкие возможности по моделированию поровой структуры и заполнению NiTi-каркаса живой тканью и/или стерилизующими препаратами дают надежду на востребованность данного подхода в целом.

С учетом практической значимости этого результата, были экспериментально исследованы микроструктура, плотность, водопоглощение (открытая пористость) и коррозионные свойства синтезированных объемных образцов из смеси порошков Ni–Ti методом СЛС. Показано, что спекаемые изделия имеют развитую пористость (до 40%) с характерным размером структуры $\sim 2\text{--}2,5$ мм, низкую плотность $\sim 3,3\text{--}4,1$ г/см³ и высокую пассивируемость в кислой и щелочной средах. Методом РФА были исследованы условия фазообразования в пористых объемных образцах, сформированных при СЛС из порошковых смесей системы Ni–Ti. Характер перераспределения интерметаллидных фаз в зависимости от режима лазерной обработки и последующего кратковременного термического (лазерного) отжига неоднозначен ввиду малой длительности воздействия. Длительный же печной термический отжиг обеспечивает продолжение реакции синтеза непрореагировавших при СЛС Ni и Ti и увеличивает содержание интерметаллидных фаз NiTi₂, NiTi (последней в большей степени). Отмечен флуктуационный характер изменения относительной интенсивности интерметаллидных фаз. Показана возможность синтеза биосовместимого композитного материала на основе никелида титана путем контролируемого ЛИ совмещения процессов СЛС и СВС при добавлении в порошковую реакционную смесь Ni–Ti гидроксиапатита. Выход никелида титана в процессе СЛС из порошковой смеси Ni + Ti с добавкой гидроксиапатита выше, чем при лазерном спекании готового никелида титана с гидроксиапатитом.

Сравнительным анализом была показана принципиальная возможность синтеза объемных изделий методом СЛС в среде аргона как из порошка готового никелида титана в диапазоне лазерных энергокладов 300–550 Дж/см², так и из смеси порошков титана и никеля в диапазоне лазерных энергокладов 100–300 Дж/см², что свидетельствует о меньшей энергоемкости последнего процесса за счет допирования энергии из СВС реакции. Исследование механических характеристик пористого NiTi позволило построить диаграмму деформационного упрочнения $\sigma = f(\epsilon, A)$ материала, в зависимости от лазерного энергоклада. Были определены предел текучести ($\sim 0,04\text{--}0,06$ МПа) и предел разрушения ($\sim 0,06\text{--}0,12$ МПа) объемных изделий из NiTi при изгибе, изучена фрактография изломов объемных образцов при разрушении.

С помощью оригинальной методики измерения температурной зависимости удельного электросопротивления, с учетом влияния на него лазерного энергоклада $\rho = \rho(T, A)$, было показано, что при некоторых режимах синтеза (диапазон $A \sim 180\text{--}240$ Дж/см² для синтезированного NiTi и $A \sim 300\text{--}400$ Дж/см² для готового NiTi) существуют области температур ($-50\text{--}0$ °С), где возможно наблюдать ЭПФ. Существование ЭПФ в пористом NiTi, синтезируемом послойно методом СЛС и в объемных трехмерных изделиях любой наперед заданной формы, возможность управления его параметрами через структуру и условия лазерного синтеза, крайне

полезны для технологии биоMEMS (сенсоров, зажимов, имплантатов), перспективы использования которых подробнее будут обсуждаться в разд. 6.7 следующей главы.

5.7. Исследование условий СЛС керамических порошковых материалов системы циконат-титанат-свинца

Изделия из керамических материалов на основе твердого раствора цирконата-титаната свинца $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (ЦТС) традиционно изготавливаются в виде монолитных композитов, которые после простейшего формования поляризуются и находят самое широкое применение в технике за счет свойственного им пьезоэлектрического эффекта [312]. Однако существуют приложения (медицинская ультразвуковая техника, гидрология и т. п.), для которых важны, даже возможно за счет ухудшения других параметров, например пьезомодуля, более высокие значения гидростатического заряда d_h , гидростатического напряжения g_h и величины акустического согласования — между керамикой и исследуемой средой [313, 403]. Получение из системы ЦТС керамических биосовместимых объемных изделий любой наперед заданной формы и пониженной плотности невозможно традиционными методами и требует использования новых технологических подходов. В частности, в [102–108, 314], из заранее приготовленной порошковой ЦТС-керамики, методом выборочной (селективной) заливки этой керамики расплавом полимера с ингибиторами и пластификаторами (FDM; см. описание метода в разд. 1.4.4), выращиваются послойно объемные изделия. После застывания полимера в объеме образца создавалось изделие-полуфабрикат. Затем при последующем отжиге полуфабриката полимерная связка удалялась, а дополнительное спекание окончательно формировало керамическую структуру. В рамках наших исследований представляло интерес проанализировать возможность замены одной или нескольких операций (спекание, формование) при традиционном синтезе изделий из ЦТС-керамики путем использования технологии послойного СЛС [315–318, 320, 469].

В качестве исходного спекаемого материала по методике [312] приготавливалась смесь порошков: TiO_2 (СТУ 62), ZrO_2 (ПТУ 4357–53) и PbO (ГОСТ 5539–50) в следующей пропорции: 67,17% PbO , 20,87% ZrO_2 и 11,95% TiO_2 . По первой схеме приготовления СЛС подвергалась исходная смесь оксидов [315, 316]. Реакция синтеза конечного продукта является экзотермической, поэтому фактически и здесь шла речь о совмещении процессов СВС и СЛС. В другой схеме приготовления процесс получения пьезокерамических материалов проходил в две стадии [316–318]. На первой стадии смесь отжигалась в муфельной печи по следующей схеме: подъем температуры до 850 °С, выдержка при этой температуре в течение 1,5 ч, подъем температуры до 910 °С, выдержка в течение 1,5 ч и медленное охлаждение в печи в течении 10 ч. Смесь, получаемая после первого отжига, состояла уже из более сложных оксидов $PbTiO_3$, $PbZrO_3$ и PbO . Полученная после такого отжига смесь использовалась затем для лазерного спекания. После лазерного синтеза осуществлялся отжиг объемных моделей в термической вакуумной печи УВНШ-1600. Режим отжига был следующим [312]: подъем температуры за 30 мин до 1000 °С, выдержка 10 мин, выход на рабочую температуру 1240 °С, отжиг 3 ч.

СЛС осуществлялось на непрерывном Nd:YAG-лазере Квант-60. Максимально допустимая мощность ЛИ не превышала 16 Вт и контролировалась с помощью прибора ТИ-3. Диаметр пятна фокусировки составлял 50 мкм. Спекание осуществлялось на воздухе.

Макро- и микроструктурные исследования проводили на оптических микроскопах МБС-9, НЕОРНОТ-30, МВТ-71 и сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 фирмы «Carl Zeiss» с приставкой INCA. Съемку рентгенограмм полученных образцов проводили на дифрактометрах ДРОН-3 в K_{α} -излучении Со и ДРОН-2 в K_{α} -излучении Си, а также в фокусирующей камере — монохроматоре FR-552 типа камеры Гинье на K_{α} -излучении Си с внутренним стандартом, в качестве которого использовался германий. Промер рентгенограмм осуществляли в компараторе ИЗА-2 с точностью 0,002 мм. Интенсивность линий оценивали визуально по сто бальной шкале. Чувствительность рентгенофазового анализа составляла около 0,5 мас. %.

Первоначально порошковая композиция обрабатывалась в свободно насыпанном объеме, заведомо большем, чем толщина спекаемого монослоя [315]. В ходе спекания варьировали параметры P и V , что позволяло определять интервал возможных толщин спекания Z за один лазерный проход при минимальных деформациях. На рис. 5.50 приведены характерные результаты лазерного спекания. При малых

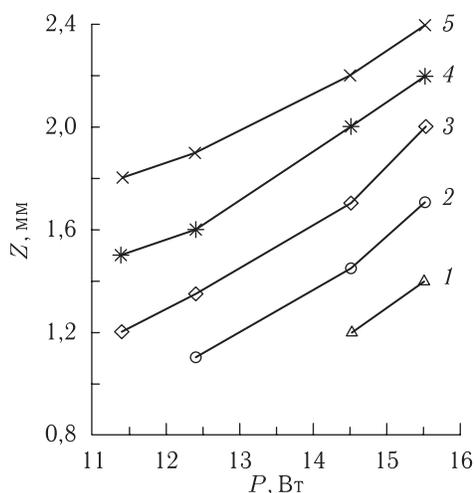


Рис. 5.50. Зависимость глубины спекания монослоя Z в объеме исходной порошковой композиции от мощности ЛИ P при различных значениях скорости сканирования луча V , мм/с: 1 — 60, 2 — 30, 3 — 20, 4 — 15, 5 — 12

мощностях ЛВ глубина спекаемого слоя настолько мала, что монослои рассыпаются от прикосновения. С повышением P и уменьшением V толщина спекаемого монослоя увеличивается (см. рис. 5.50). Одновременно с этим наблюдается увеличение деформаций, которое достигает критических значений при больших мощностях. Это является нежелательным, поскольку не позволяет в дальнейшем при послойном СЛС эффективно припекать слои друг к другу. В результате из требований прочности и минимизации коробления установлены оптимальные интервалы параметров спекания монослоев керамики: $P = 11-14,5$ Вт, $V = 15-30$ мм/с.

Используя экспериментально установленные оптимальные режимы ЛВ при спекании монослоев, далее проводилось СЛС объемных изделий системы ЦТС. Формирование объемных образцов осуществлялось при: 1) $P = 11,4$ Вт, $V = 30$ мм/с; 2) $P = 14,5$ Вт, $V = 30$ мм/с; 3) $P = 11,4$ Вт, $V = 15$ мм/с (по три на каждый режим). Изделия имели форму параллелепипеда с площадью сечения $10,1 \times 10,1$ мм и высотой $\sim 3,2$ – $3,5$ мм (рис. 5.51).

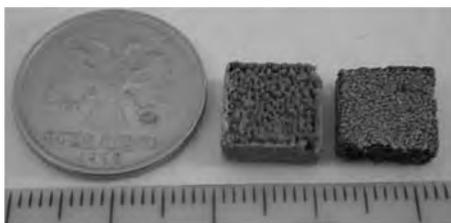


Рис. 5.51. Внешний вид изделий

Ключевым технологическим параметром при послойном спекании является толщина наносимого слоя порошка H [316]. Очевидно, что она не должна быть более глубины спекания монослоя для данного режима ЛВ, чтобы обеспечивать надежное сцепление слоев друг с другом. С другой стороны, H не может быть меньше размера частиц порошковой фракции, с тем чтобы не приводить к деформациям при спекании. В экспериментах H изменялась в пределах $0,2$ – $0,6$ мм.

На рис. 5.52 представлены результаты экспериментальной оптимизации процесса послойного спекания по этому параметру. Видно, что наибольшая плотность, а сле-

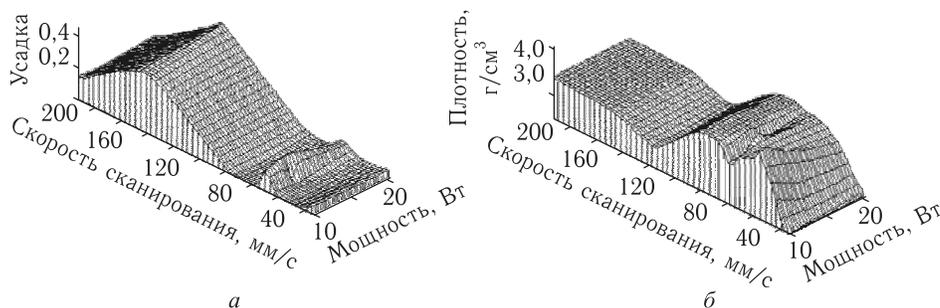


Рис. 5.52. Плотность и усадка объемных ЦТС-изделий в зависимости от параметров ЛВ P и V

довательно и прочность, спекаемых объемных изделий наблюдается уже в интервале $P = 10$ – 20 Вт при $V = 40$ – 100 мм/с. Плотности синтезированной методом СЛС пористой ЦТС-керамики находятся в интервале от 3 до 4 г/см³ (плотность монолитной ЦТС марки PZT501A $\sim 7,9$ г/см³), что соответствует плотностям, достигаемым в ЦТС-полимерных композитах, формируемых методом заливки [102–108]. Практически этому же интервалу параметров ЛВ отвечает малая усадка спекаемых моделей (рис. 5.52, б), что не менее важно для практики. При использовании введенного ранее в (3.2) модифицированного параметра Эндрю $A_V = A/H$ [Дж/м³] процесс оптимизации приобретает логически завершенный вид. На рис. 5.53 показана зависимость плотности спекаемых образцов и величины усадки от объемной плотности поглощен-

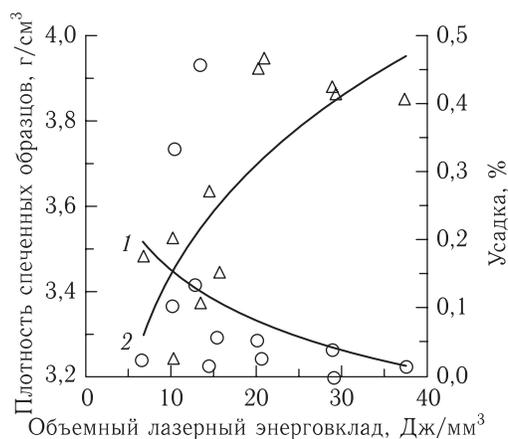


Рис. 5.53. Зависимость усадки (1, о) и плотности (2, Δ) спеченных ЦТС-образцов от объемной плотности поглощенной энергии A_V

ной энергии ЛИ A_V . Видно, что экспериментальные результаты неплохо укладываются на изображенные кривые. При этом важно отметить, что с модифицированным параметром Эндрю, включающем в себя все выше обсуждавшиеся параметры (P , V , R , H , K), выводы аналогичны (сравнить с рис. 5.52), а оптимизация режимов упрощается и приобретает большую наглядность.

На рис. 5.54 приведены фотографии макроструктуры поверхности синтезированной по первой схеме ЦТС-керамики. Видно, что образцы представляют собой пори-

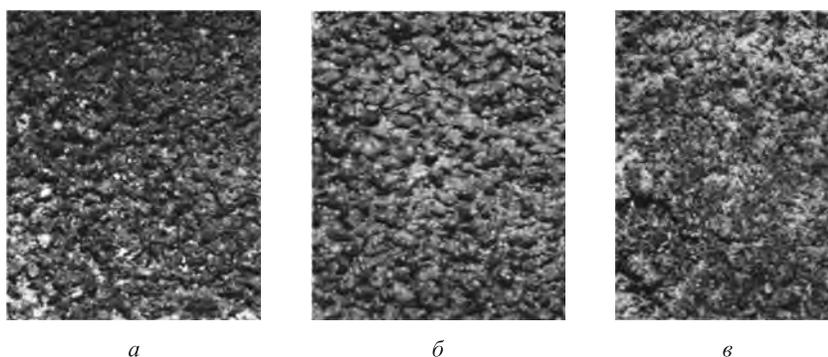


Рис. 5.54. Макроструктура поверхности спеченных образцов ЦТС-керамики методом СЛС (а), СЛС + отжиг (б), СЛС + отжиг + поляризация (в): $P = 14,5$ Вт, $V = 30$ мм/с. Увеличение $\times 16$

стую систему, состоящую из равноосных зерен серого цвета. Характерный размер зерна после СЛС составил $\sim 0,36-0,45$ мм (см. рис. 5.54, б), при исходной дисперсности смеси ~ 50 мкм. Плотность при данном режиме ЛВ оказалась $\sim 1,65$ г/см³. На рис. 5.55 представлена микроструктура поверхности ЦТС-керамики, спеченной по второй схеме. Как видно из табл. 5.21 элементный состав, полученный с помощью энерго-дисперсионного анализатора соответствует стехиометрии ЦТС-фазы.

Проводился качественный и количественный РА. На дифрактограммах образцов после СЛС кристаллографические рефлексы были слабо выражены, что связано

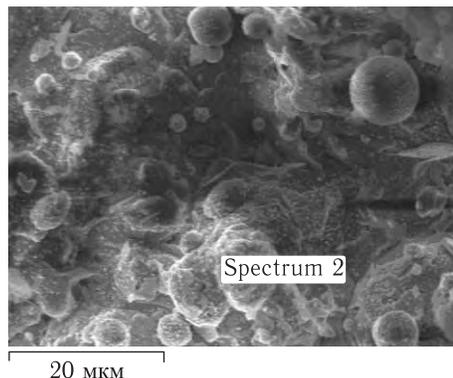


Рис. 5.55. Микроструктура спеченной ЦТС

Таблица 5.21

EDX-анализ частиц (рис. 5.55). Содержание элементов

Элемент	Мас. %	Ат. %
C	9,45	25,38
O	23,25	46,88
Al	0,71	0,85
Ti	17,72	11,94
Zr	37,06	13,11
Pb	11,82	1,84
Всего	100,00	

с образованием крупных зерен мелкокристаллической (почти аморфной) фазы после скоростного ЛВ. Более светлые включения между крупными зернами идентифицировать не удалось. Однако подобная картина наблюдалась и при плазмохимическом синтезе ЦТС-керамики [319]. Далее шесть образцов (по 2 на каждый режим) были отожжены по описанной выше схеме. При этом линейная усадка составила не более 10%. Средний размер зерна после отжига уменьшился до $\sim 0,27\text{--}0,32$ мкм, а плотность образцов возросла от 2,0 до 4,0 г/см³ (см. рис. 5.53, 5.54, б). В табл. 5.22 приведены результаты расчета дифрактограммы ЦТС-керамики для этого случая.

Видно, что длительный высокотемпературный отжиг позволил сформироваться ЦТС-фазе, хотя интенсивности окислов достаточно высоки. Проблема выделения окислов существует и в традиционной технологии [312] и должна решаться более тщательным подбором режима отжига.

При приготовлении смеси оксидов по второй схеме в течении СЛС наблюдалась еще более значительная усадка по высоте H [315, 317]. Частично компенсировать усадку удалось подсыпанием дополнительных слоев. Были использованы две схемы приращения слоев: подвижный поршень опускался на определенную высоту на каждом насыпаемом слое и через один слой. В первом случае реально насыпаемый слой порошка каждый раз был несколько больше шага поршня из-за усадки предыдущего

Таблица 5.22

Относительные интенсивности и межплоскостные расстояния до выявленных фаз в ЦТС-керамике после СЛС

I , отн. ед.	d , Å	Фаза
0,19	2,871	ЦТС
0,19	2,544	TiO ₂
0,27	2,454	Pb
0,72	2,103	Pb ₂ O ₃
1,00	1,809	PbO ₂
0,04	1,672	ЦТС
0,28	1,662	ЦТС
0,18	1,569	—
0,22	1,440	ЦТС
0,13	1,403	—

слоя, во втором — каждый второй слой насыпаемого порошка компенсировал усадку предыдущего. В табл. 5.23 представлена зависимость плотности спекаемых образцов от параметров ЛО и схемы приращения слоев.

Для рентгенофазового анализа были выбраны 4 образца с номерами № 4–6, 17 (см. табл. 5.23). Согласно результатам рентгенофазового анализа во всех образцах присутствуют фазы ZrO₂ и PbTiO₃. Кроме того, в образцах 4 и 5 оказалось несколько слабых линий, отвечающих некоторой фазе X , идентифицировать которую не удалось. Линии, отвечающие фазе PbTiO₃, на всех образцах были незначительно смещены относительно линий германия, с которым проводилось сравнение, что, указывает на изменение параметров элементарной ячейки. В связи с этим было проведено индицирование линий рентгенограмм PbTiO₃. Результаты индицирования приведены в табл. 5.24, а параметры элементарных ячеек в табл. 5.25.

Указанное смещение свидетельствовало о том, что в изученных образцах присутствуют твердые растворы со структурой PbTiO₃. Учитывая наличие в синтезируемых образцах Zr(IV), а также имеющиеся литературные данные, можно считать, что эти твердые растворы имеют состав Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O₃. Анализ параметров элементарной ячейки (табл. 5.28) полученных образцов и стандартного PbTiO₃ показывает, что параметр a увеличивается, тогда как параметр c уменьшается. Известно, что твердому раствору состава Pb(Ti_{0,5}Zr_{0,5})O₃ отвечают параметры ячейки $a = 4,03E$, $c = 4,149E$. Так как установленные параметры a и c твердых растворов лежат в диапазоне между значениями для PbTiO₃ ($a = 3,899E$) и Pb(Ti_{0,5}Zr_{0,5})O₃ ($a = 4,03E$), то можно считать, что в полученных твердых растворах коэффициент x лежит в области $0 < x < 0,5$. Для всех исследованных образцов была определена пространственная группа симметрии $P4mm$ (точечная группа C_{4v}). Известно, что для тетрагональных структур возможны точечные группы симметрии C_4 , C_{4h} , D_4 , C_{4v} , D_{2h} , D_{4h} , но пьезоэлектрические свойства при комнатной температуре могут быть только у структур с группами C_4 и C_{4v} .

Таблица 5.23

Плотность спекаемых образцов в зависимости от режимов спекания

№	Мощность, Вт	Скорость, мм/с	Приращение, мкм	Схема приращения	Плотность, г/см ³
1	9,7	65	400	каждый слой	3,4
2	9,7	33	400	каждый слой	3,4
3	9,7	22	600	каждый слой	2,1
4	10,6	44	200	через один слой	4,1
5	12,9	65	400	каждый слой	3,2
6	12,9	65	400	через один слой	3,9
7	12,9	47	400	каждый слой	3,6
8	12,9	47	400	через один слой	3,9
9	12,9	33	400	каждый слой	3,0
10	13,0	213	200	через один слой	2,8
11	13,0	129	200	через один слой	2,9
12	13,0	93	200	через один слой	3,9
13	13,2	72	200	через один слой	3,9
14	20,7	161	400	через один слой	3,4
15	20,7	161	400	каждый слой	3,5
16	20,7	108	200	каждый слой	3,9
17	20,7	108	400	каждый слой	3,5

Приготовленные по первой схеме образцы прямоугольной формы (см. рис. 5.51) подвергались поляризации. Максимальное напряжение, выдерживаемое образцами до пробоя, составило $\sim 0,95$ кВ/мм. Пробой в основном наблюдался по поровым промежуткам (см. также рис. 5.54, в). Заполнение их эпоксидной смолой повышало порог пробоя лишь незначительно. С другой стороны, чрезмерное заполнение пор эпоксидной смолой приводит к разрушению образцов из-за деформаций. Поэтому для всей этой партии оптимизированный режим поляризации был выбран следующим: поле с напряжением 0,54 кВ/мм в течение 2 ч 40 мин в масле при температуре 70 °С. На дифрактограммах поляризованных образцов положение основных линий сохраняется, но наблюдается их незначительное уширение по сравнению с дифрактограммой отожженного образца. На рис. 5.56, 5.57 представлены результаты электрофизических измерений ЦТС-керамики, синтезированной по первой схеме спекания. Несколько кривых соответствуют нескольким номерам испытуемых образцов, что свидетельствует о повторяемости измеряемых параметров.

Таблица 5.24

Результаты индирования пьезокерамики PbTiO_3

№	Образец № 4			Образец № 6			Образец № 17			Образец № 5			hkl
	d	$Q_э$	$Q_в$	d	$Q_э$	$Q_в$	d	$Q_э$	$Q_в$	d	$Q_э$	$Q_в$	
1	4,164	577	586	4,15	581	581	4,155	579	583	4,155	579	579	001
2	3,9434	643	646	3,9499	641	947	3,9697	645	645	3,9499	641	648	100
3	2,8474	1233	1232	2,8512	1230	1228	2,8602	1222	1222	2,8564	1226	1227	101
4	2,783	1291	1292	2,7792	1294	1295	2,798	1227	1275	2,7868	1288	1290	110
5	2,3089	1875	1879	2,3099	1874	1876	2,3205	1857	1857	2,3093	1875	1875	111
6	1,9666	2586	2584	1,9653	2589	2590	1,977	2559	2559	1,9638	2593	2593	200
7	1,7753	3172	3171										201
8	1,6152	3833	3817	1,6179	3820	3819							211

Примечание. Здесь d [Å] — межплоскостное расстояние, $Q_э = 10^4/d^2$ — экспериментальные значения, $Q_в = 10^4/d^2$ — вычисленные значения.

Таблица 5.25

Параметры элементарных ячеек PbTiO_3

№ образца	a, Å	b, Å	c, Å	объем ячейки, Å ³
4	3,934(1)	3,934(1)	4,130(6)	63,91(11)
6	3,930(1)	3,930(1)	4,146(1)	64,04(2)
17	3,956(2)	3,956(2)	4,143(3)	64,84(6)
4	3,936(2)	3,936(2)	4,134(3)	64,06(7)
стандарт PbTiO_3	3,899	3,899	4,1532	

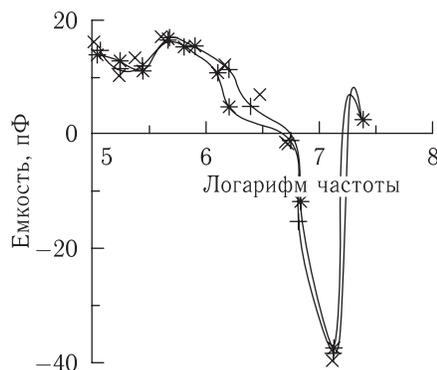


Рис. 5.56. Зависимость емкости ЦТС-пьезокерамики от логарифма частоты

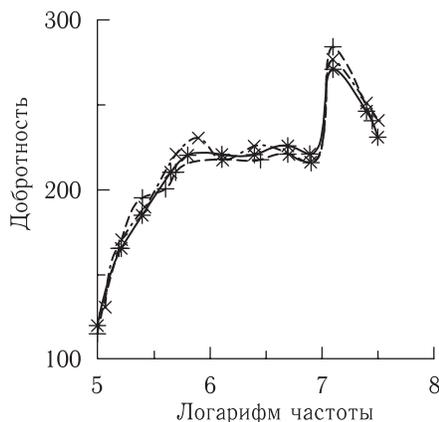


Рис. 5.57. Зависимость добротности ЦТС-пьезокерамики от логарифма частоты

Приготовленные по второй схеме образцы прямоугольной формы поляризовали по следующей методике: нагревали до 180 °С, подавали на образец напряжение 8 кВ и выдерживали при этих напряжении и температуре в течении 3 ч, а затем медленно охлаждали до комнатной температуры в течении 10 ч при включенном высоком напряжении. Чтобы избежать пробоя по порам в керамике, поляризацию проводили в полиэтилсилоксане марки ПЭС-5. Пропитка полиэтилсилоксаном не влияет на измерение частотных зависимостей, поскольку в частотном диапазоне до 1 МГц диэлектрическая проницаемость полиэтилсилоксана от частоты не зависит.

Результаты измерений электрофизических свойств синтезированной методом СЛС ЦТС-керамики представлены на рис. 5.58. Измерялась диэлектрическая проницаемость в зависимости от частоты в диапазоне частот 0,1–30 МГц. Диэлек-

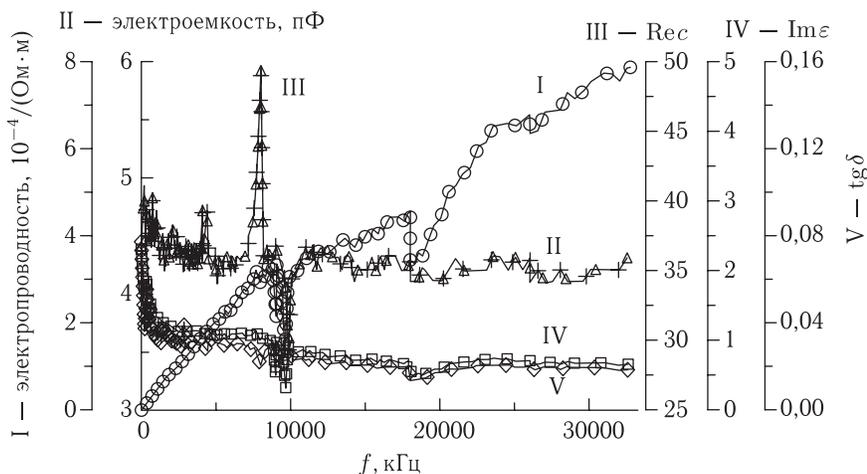


Рис. 5.58. Зависимость удельной электропроводности (I), емкости (II), действительной (III) и мнимой (IV) части диэлектрической проницаемости и коэффициента потерь для пористой поляризованной ЦТС-керамики от частоты f

трические измерения проводили на измерителе добротности ВМ 560 Tesla, частоту генератора контролировали с помощью электронно-счетного частотомера ЧЗ-63, напряжение на пьезоэлементе измеряли селективным милливольтметром В6-10.

Пьезоэлектрики характеризуются сильной нелинейностью диэлектрических свойств в окрестности резонансной частоты (рис. 5.59).

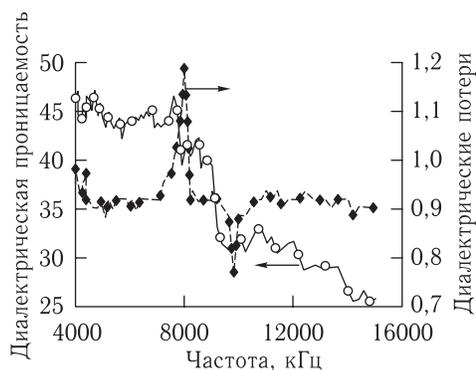


Рис. 5.59. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты

Для всех измеренных образцов максимумы диэлектрической проницаемости лежали в диапазоне частот 4000–9000 кГц, а максимумы диэлектрических потерь — 7000–8000 кГц. Из литературы известно, что величина диэлектрической проницаемости тем больше, чем больше размер зерна. Поэтому из литературных данных и диэлектрических измерений можно предположить, что размер зерна в керамике составляет 15–20 мкм (размер спеченных частиц между порами 200–300 мкм).

На рис. 5.60 представлены сравнительные результаты для керамик разной плотности [320, 469]. У образца 1 ($\rho \approx 2,2 \text{ г/см}^3$) пик наблюдался в районе частоты $f = 10 \text{ МГц}$, а у второго образца ($\rho \approx 3,5 \text{ г/см}^3$) при 400–4000 КГц. В целом можно сказать, что увеличение плотности лазерного энерговклада (параметр Эндрю)

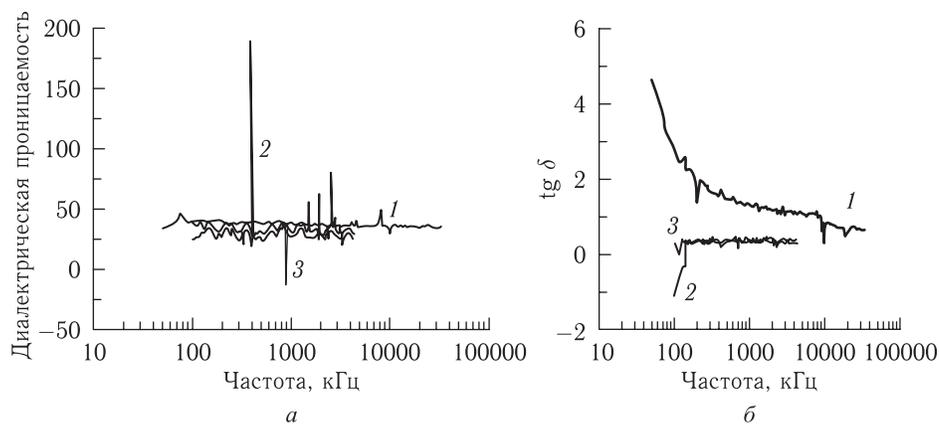


Рис. 5.60. Диэлектрическая постоянная ϵ (а) и тангенс потерь $\text{tg } \delta$ (б) в зависимости от логарифма частоты $\lg f$: $A_v = 10$ (1), 15,5 (2), 28,8 Дж/мм³ (3)

с одной стороны ведет к увеличению плотности спекаемой керамики, а с другой — к сдвигу рабочей области ЦТС-керамики в высокочастотную область.

Таким образом, была показана возможность непосредственного совмещения процессов синтеза и формования методом СЛС из стехиометрической смеси оксидов Pb, Zr и Ti ЦТС-керамики, что подтверждается рентгеноструктурным анализом. Оптимизированы параметры процесса объемного спекания пористой ЦТС. Показано, что использование предложенного выше модифицированного параметра Эндрю позволяет нагляднее представлять результаты процесса оптимизации и минимизировать число используемых СЛС-параметров. Получены простейшие объемные изделия из ЦТС-керамики, исследована их микроструктура и отработаны режимы последующего отжига и поляризации. Рентгеноструктурный анализ обнаружил в спеченных и отожженных образцах ЦТС-керамики основные фазы, ответственные за пьезоэлектрические свойства. Измерение диэлектрической проницаемости в зависимости от частоты позволило определить диапазон рабочих частот синтезированной пористой ЦТС.

5.8. Новые методы создания объемных керамических изделий на основе гексаферрита бария и лития с добавками хрома

Современная электротехника требует большого количества специальных конструкционных материалов, которые обладают особыми свойствами по отношению к электромагнитному полю. Ферромагнитные материалы на основе Ba + металл и Li + металл находят широкое применение в качестве постоянных магнитов, в СВЧ-технике и электронных устройствах [321]. Традиционный технологический процесс получения ферритов включает стадии приготовления ферритового порошка из оксидов соответствующих металлов или термического разложения солей металлов, тщательный последующий перемол, смешение, прессование, непосредственно сам процесс спекания (обжига) при высоких температурах и, наконец, формование заготовок. Наряду с этим, высокие температуры реакций разложения солей могут быть реализованы с использованием СВС [322–324].

Трудности получения гексаферритов с воспроизводимыми свойствами в основном связаны с самой природой этих материалов, являющихся фазами переменного состава [325]. Многие свойства ферритов определяются не только соотношением основных компонентов, но и термодинамическими параметрами синтеза, важнейшими из которых являются температура и давление кислорода в газовой фазе. Кроме того, ряд физических характеристик ферритов являются структурно-чувствительными и зависят от условий формирования структуры при спекании. Структура изменяется в присутствии микропримесей или в ходе дополнительной термообработки [188, 326]. Увеличение же температуры спекания и скорости охлаждения, что реализуемо при ЛО, а также восстановительная атмосфера повышают в ферритах содержание ионов Fe^{2+} и приводят к снижению его удельного электрического сопротивления ρ . Добавка катионов хрома улучшает магнитные свойства гексаферрита.

Идея совмещения процессов СВС и СЛС в едином технологическом цикле впервые была осуществлена в работе [192, 254]. Заметим, что совмещение процессов СВС и СЛС и в данной порошковой среде является трудноуправляемым. Как уже упоминалось, начало реакции СВС может «опередить» или «отстать» от собственно процесса спекания, тогда произойдет сгорание (недогорание) исходных компонентов.

Поэтому главной задачей лазерного синтеза ферритов является прецизионный подбор режимов ЛВ, при которых оба процесса — СВС и СЛС — находились бы в динамическом равновесии.

В связи с вышеизложенным, в настоящем исследовании [327–329, 407, 469–471] была поставлена задача изучить условия СЛС в порошковой смеси Ва + металл, Li + металл и определить те параметры ЛВ, которые позволяют в режиме совмещения СЛС и СВС получать требуемые гексаферритные и шпинельные фазы. Проведенный рентгеноструктурный анализ позволил идентифицировать фазовый состав синтезируемых продуктов, а магнитные измерения — определить объемные магнитные характеристики синтезированных методом СЛС монослоев. Изучено влияние дополнительного отжига на результаты синтеза гексаферритных фаз.

Скорость сканирования ЛИ по поверхности V могла изменяться аппаратно в широких пределах, а мощность ЛВ P от 0,5 до 21 Вт. ЛО смесей осуществлялась на воздухе при диаметре пятна ЛИ $d_n = 50$ мкм.

В соответствии с рекомендациями [323, 324] были приготовлены следующие порошковые смеси для синтеза бариевых гексаферритов и литиевых ферритов — шпинелей типа $\text{BaFe}_{12x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ и $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$:

- 1) $\text{BaO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe} = 1 : 2,5 : 1 : 5$;
- 2) $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe} = 1 : 2,5 : 1 : 5$;
- 3) $\text{BaO}_2 + \text{Fe}$ (ПЖ РНЛ-А) + $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1 : 3,3 : 1,8$;
- 4) $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe} = 0,25 : 0,625 : 0,125 : 1$.

Все исходные порошки оксидов и порошок железа имели химический класс чистоты, а наплавочный порошок ПЖ РНЛ-А содержал до $\sim 95\%$ Fe, плюс плакирующие добавки. Карбонат бария был получен в реакции замещения $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = \text{BaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3$. Поскольку СЛС происходило на воздухе, предполагалось, что в реакционных смесях 1–4 присутствует кислород, который должен активно диффундировать при высоких температурах в конечный продукт.

Спекаемые макроструктуры исследовали на оптических микроскопах МБС-9 и НЕОРНОТ-30, а микроструктуры на сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 фирмы «Carl Zeiss» с приставкой INCA. Магнитные измерения проводились на магнитометре EG&G PARC M4500 с напряженностью до 0,8 МА/м. Рентгенофазовый анализ поверхности спеченных образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-2 в медном и кобальтовом $K_{\alpha,\beta}$ нефильтрованном излучении.

Как правило, по отработанной методике (гл. 4) в ходе синтеза варьировались мощность ЛВ и скорость сканирования лазерного пучка. Основными характеристиками спекания являлись толщина полученных монослоев z , их прочностные характеристики и наличие деформаций (оценивалось визуально). Последние были нежелательны, так как их наличие не позволяло в дальнейшем при послойном СЛС объемных изделий эффективно припекать слои друг к другу. При синтезе монослоев обработке подвергались порошковые смеси, свободно насыпанные в объеме, заведомо большем, чем глубина лазерного спекания одного монослоя. Под контролируемым режимом мы понимали реализацию СВС экзотермической реакции точно в пятне лазерной обработки (так называемый диффузионный режим СВС). Спекалось по три образца на режим в присутствии постоянного магнитного поля и без такового. Предполагалось, что наличие магнитного поля позволит упорядочить укладку ферро-

магнитных компонентов смеси и будет способствовать получению более однородной структуры спеченного монослоя.

Для смесей 1–4 поиск оптимальных (по приведенным выше критериям) режимов спекания выявил, что наиболее удачным является интервал мощностей ЛВ от 10 до 20 Вт, при скоростях сканирования от 5,7 до 1 см/с. При малых мощностях ЛВ ($P < 10$ Вт) и больших скоростях сканирования ЛИ ($V > 6$ см/с) лазерной энергии недостаточно для спекания и монослои просто рассыпаются от прикосновения. Наоборот, медленные скорости сканирования ($V < 1$ см/с) и большие мощности ($P > 20$ Вт) приводят к деформации отдельного монослоя. СВС неконтролируемого взрывного типа в данном диапазоне мощностей и скоростей сканирования не наблюдался. В процессе обработки на приведенных интервалах режимов визуально в месте ЛВ было видно незначительное свечение, что мы связываем с выделением тепла в ходе экзотермической реакции СВС. Однако последующий послойный синтез объемных изделий из смесей № 1, 2, 4 с использованием приведенных выше оптимальных режимов СЛС для монослоев положительных результатов не дал. Монослои либо свободно отделялись друг от друга, нарушая форму объемного изделия, либо в результате деформации нанесение последующих слоев оказывалось невозможным.

При спекании порошковой смеси № 3 удалось получить не только прочные монослои, но и синтезировать объемные изделия (параллелепипеды площадью 1 см^2 и высотой 0,5–1 см). Это объясняется присутствием плакирующих добавок в железном порошке ПЖ РНЛ-А. На рис. 5.61 представлен внешний вид спеченного монослоя.

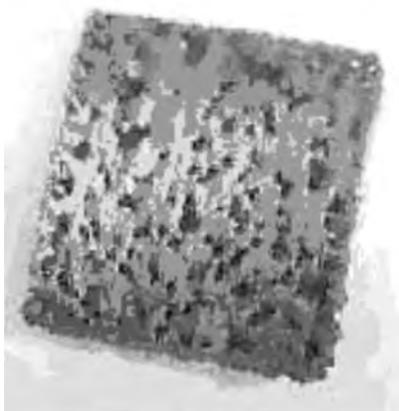


Рис. 5.61. Внешний вид спеченного монослоя (смесь № 3) при $P = 14,3$ Вт, $V = 21$ мм/с

Динамика изменения глубины спекания монослоев от мощности и от скорости ЛВ показана на рис. 5.62. Видно, что характер изменения величины z от P и V , в целом, соответствует приведенным выше для смесей № 1, 2 рассуждениям.

Оптическая металлография выявила, что поверхность спекаемых образцов имеет развитую пористость и обладает характерным для расплава Fe металлическим блеском (рис. 5.63). Анализ макроструктуры показывает, что с увеличением мощности ЛВ пористость значительно возрастает. Усреднение по площади съемки позволяет более точно представить характер зависимости размера пор от режимов ЛВ (рис. 5.64). Видно, что для достижения более однородной структуры поверхности и высоких

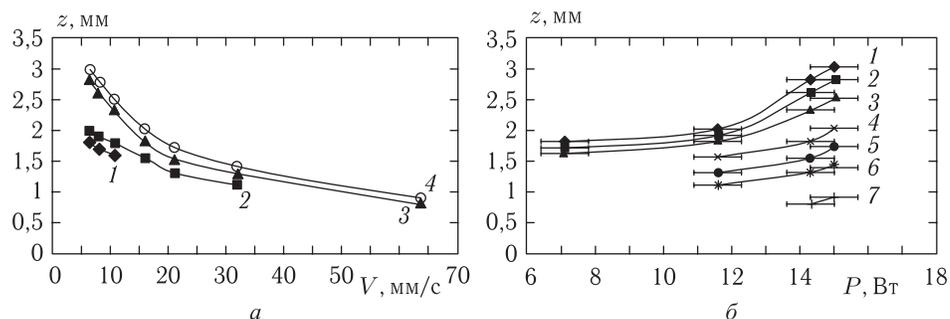


Рис. 5.62. Зависимость толщины спекаемого монослоя от скорости сканирования ЛИ для смеси № 3 при фиксированной мощности ЛВ: 1 – $P = 7,1$; 2 – $P = 11,3$; 3 – $P = 14,3$; 4 – $P = 15$ Вт (а). Зависимость толщины спекаемого монослоя от мощности ЛВ для смеси № 3 при фиксированной скорости сканирования ЛИ: 1 – $V = 6,4$; 2 – $V = 8$; 3 – $V = 10,7$; 4 – $V = 16$; 5 – $V = 21,3$; 6 – $V = 31,9$; 7 – $V = 63,6$ мм/с (б)

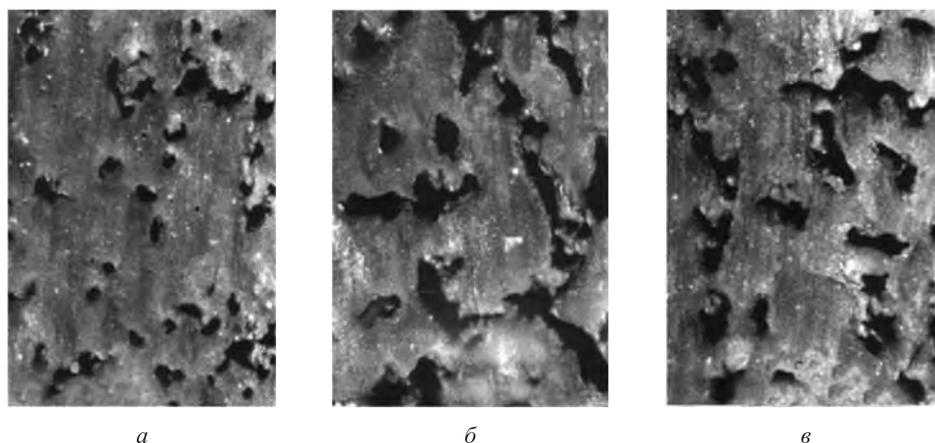


Рис. 5.63. Макроструктура поверхности спеченных монослоев (смесь № 3, скорость сканирования ЛИ 32 мм/с, увеличение $\times 20$): а – $P = 11,6$; б – $P = 15$; в – $P = 14,3$ Вт

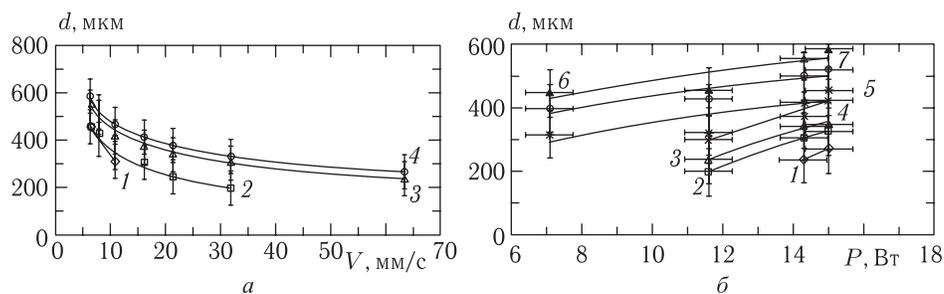


Рис. 5.64. Зависимость размеров пор от скорости сканирования лазерного луча: 1 – $P = 15$; 2 – $P = 14,3$; 3 – 11,6; 4 – $P = 7,1$ Вт (а). Зависимость размеров пор от мощности ЛВ: 1 – $V = 6,4$; 2 – $V = 8$; 3 – $V = 10,7$; 4 – $V = 16$; 5 – $V = 21,3$; 6 – $V = 31,9$; 7 – $V = 63,6$ мм/с (б)

магнитных свойств синтезируемых ферритов предпочтительными являются «щадящие» режимы ЛВ. Интенсивный лазерный энергоклад хотя и повышает глубину спекания z (рис. 5.62), однако увеличивает структурную неоднородность d (рис. 5.64) и уменьшает прочность синтезируемых ферритов.

Микроструктура поверхности типа (рис. 5.61) при больших увеличениях была исследована на LEO 1450 фирмы «Carl Zeiss» с энергодисперсионной приставкой для элементного анализа INCA (см. рис. 5.65 и 5.66). Структура представляет со-

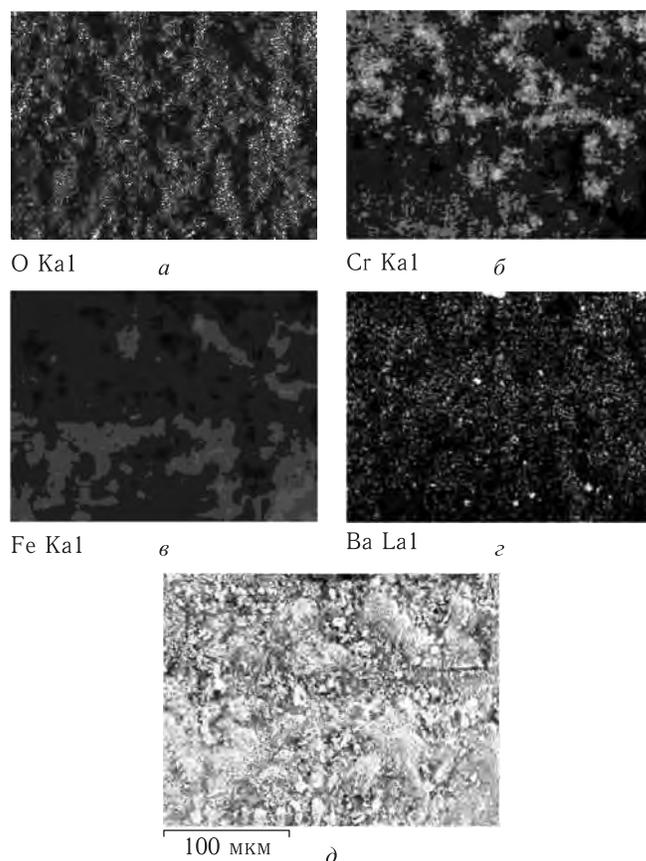


Рис. 5.65. Микроструктура спеченной поверхности для смеси № 2

бой однородную серую массу с зеленоватыми включениями непрореагировавшего оксида хрома. Съемка с большей площади (рис. 5.65, d) дает совокупность элементов (рис. 5.65, $a-e$) отвечающих по стехиометрии фазам $Ba_xCr_yO_z$, $Ba_xFe_yO_z$, $BaFe_{12x}Cr_xO_{19}$. Более высокое разрешение микроскопа позволяет увидеть, что серая структура имеет вид хаотично расположенных иголок (рис. 5.66). Выяснение элементного состава этого участка показывает неожиданные данные (Na, Cl, C), что связано с приближением к предельной точности измерений (табл. 5.26).

Рентгеноструктурные исследования продуктов спекания для смесей № 1, 2 показали присутствие фаз $BaFe_{0,72}Fe_{0,28}O_{2,64}$, $BaCrO_{2,9}$, $Ba_5Fe_{14}O_{26}$, $BaFe_{0,5}Fe_{0,5}O_{2,25}$,

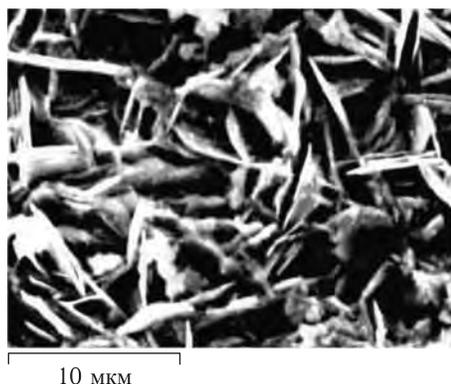


Рис. 5.66. Микроструктура спеченной поверхности для смеси № 3 при более высоком увеличении

Таблица 5.26

Элементный состав смеси № 3 (рис. 5.66)

Элемент	Мас. %	Ат. %
C	1,89	6,25
O	16,29	40,45
Na	0,83	1,43
Cl	0,50	0,56
Cr	2,92	2,23
Fe	63,13	44,91
Ba	14,44	4,18
Всего	100,00	

а также оксидов Fe_2O_3 , CrO_3 . Использование двух проходов лазерного луча по поверхности при спекании монослоев приводит к росту относительной интенсивности линий $\text{BaCrO}_{2,9}$, $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$, $\text{BaFe}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{2,25}$ фаз, уменьшению количества оксидов, а использование магнитного поля при СЛС незначительно, но увеличивает содержание перечисленных выше ферритных фаз. В табл. 5.27 представлен характер изменения пиков интенсивности при СЛС смеси № 3 в зависимости от режимов ЛВ.

Из табл. 5.27 видно, что с увеличением скорости сканирования ЛИ (т. е. с уменьшением энергоклада в спекаемый порошковый объем) уменьшается относительная интенсивность линий, соответствующих фазе BaFe_2O_4 , и увеличивается интенсивность линии $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Соответствующая этой фазе линия также может быть интерпретирована как фаза $\text{BaFe}_{12x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ [323].

При фиксированной скорости ЛИ увеличение мощности приводит к увеличению относительной интенсивности линии соответствующей фазе BaFe_2O_4 , в то время как относительная интенсивность $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ уменьшается.

Был проведен дополнительный термический отжиг синтезированных объемных изделий при температурах 800 и 1200 °С в течение 2 ч. Качественный рентгено-

Таблица 5.27

Зависимость относительной интенсивности пиков РСА от режимов ЛВ

Фаза	$P = 15 \text{ Вт}$			$V = 21,3 \text{ мм/с}$		
	$V = 21,3 \text{ мм/с}$	$V = 31,9 \text{ мм/с}$	$V = 63,6 \text{ мм/с}$	$P = 11,6 \text{ Вт}$	$P = 14,3 \text{ Вт}$	$P = 15 \text{ Вт}$
BaFe_2O_4	100	39	43	35	56	100
Cr_2O_5	50	64	49	70	67	61
$(\text{CrFe})_2\text{O}_3$	0	74	65	92	8	74
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	0	18	19	20	8	0

структурный анализ показал, что содержание ферритных фаз $\text{BaFe}_{0,72}\text{Fe}_{0,28}\text{O}_{2,64}$, $\text{BaFe}_{0,24}\text{Fe}_{0,76}\text{O}_{2,88}$, $\text{BaCrO}_{2,9}$, $\text{Ba}_5\text{Fe}_{14}\text{O}_{26}$, $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_6$, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ возрастает при этом до 80–100%, а оксидные фазы совсем исчезают.

На рис. 5.67 представлены результаты измерений петли гистерезиса на моно-слоях, спеченных бариевой и литиевой порошковой композиций в зависимости от

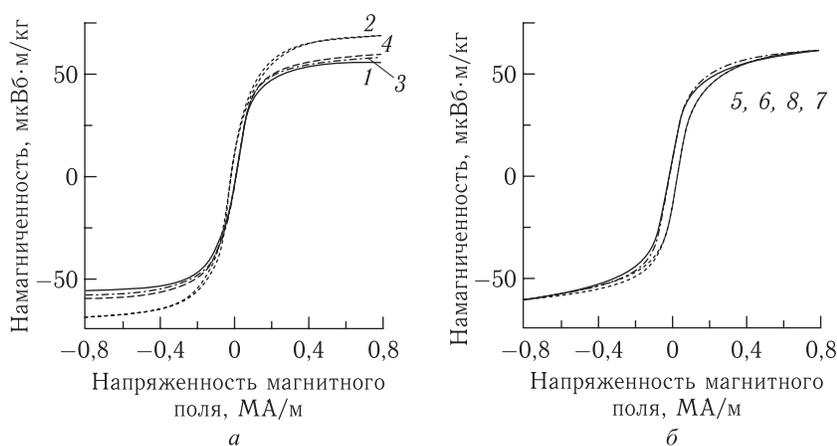


Рис. 5.67. Изменение намагнитченности σ в зависимости от напряженности магнитного поля H : а — $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$; б — $\text{BaFe}_{12x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ (смесь № 2). Кривые соответствуют режимам СЛС из табл. 5.28

режима ЛВ и присутствия постоянного магнитного поля. Если для гексаферрита бария изменение мощности ЛВ и наличие магнитного поля не сказывается на форме и расположении относительно начала координат самой петли, то для кубического феррита лития картина другая. При наличии постоянного магнитного поля намагнитченность насыщения несколько выше и это заметно особенно при малой мощности ЛВ $P = 15,2 \text{ Вт}$ (см. табл. 5.27). Коэрцитивная сила для обоих типов ферритов мала, а сам вид петли далек от прямоугольного (сравни рис. 5.67 и [324]). Общие тенденции таковы: наличие магнитного поля при СЛС увеличивает намагнитченность насыщения и остаточную намагнитченность, что, видимо, можно объяснить большей структурной упорядоченностью.

Состав исходной смеси порошков, условия лазерного спекания и проведение дополнительного отжига также существенно влияют на магнитные свойства синтезируемых ферритов [188, 326, 327]. На рис. 5.68, 5.69 представлены результаты

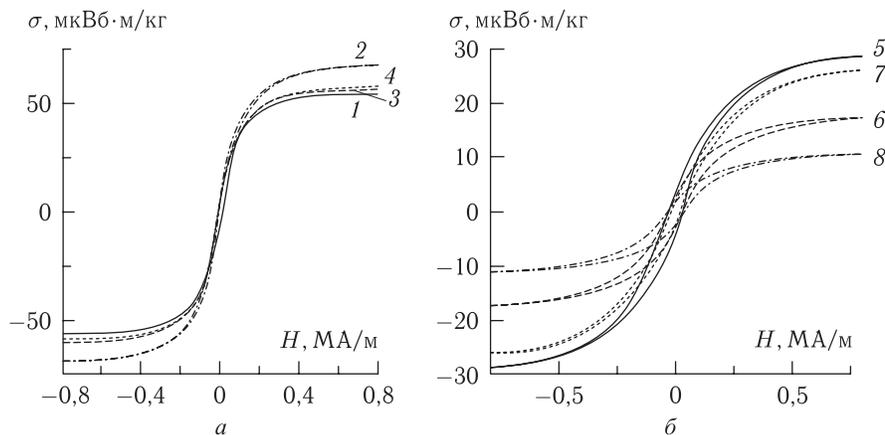


Рис. 5.68. Петли гистерезиса для монослоев, спеченных из смесей № 2 (а) и № 3 (б). Кривые соответствуют режимам СЛС из табл. 5.28

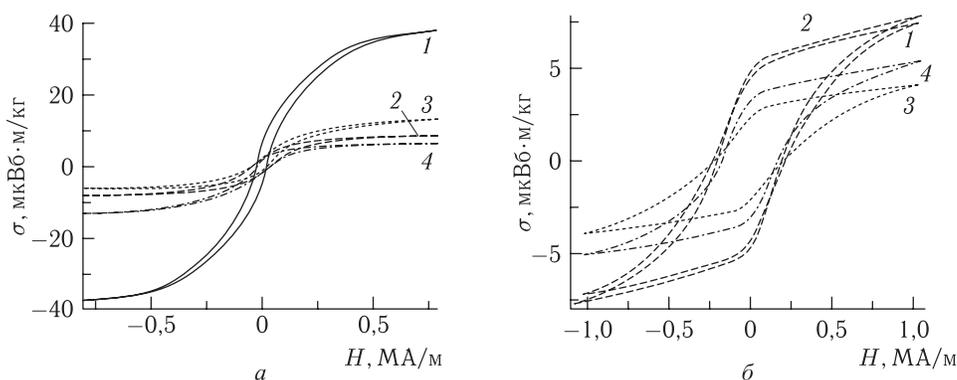


Рис. 5.69. Петли гистерезиса объемных образцов, полученных после отжига при 800 °С (а), 1200 °С (б). Цифрами обозначены режимы СЛС (по табл. 5.28: 1 — 5; 2 — 6; 3 — 7; 4 — 8)

измерений петли гистерезиса на монослоях, спеченных из смесей № 2 и № 3 в зависимости от режима ЛВ и присутствия постоянного магнитного поля [328, 329]. Изменение мощности ЛВ и наличие магнитного поля не сказываются на форме и расположении петли относительно начала координат. Коэрцитивная сила невелика, а сам вид петли далек от прямоугольного (сравни с [323–324]). Общие тенденции таковы (см. табл. 5.28): наличие магнитного поля при СЛС уменьшает намагниченность насыщения и увеличивает остаточную намагниченность, что, видимо, можно объяснить большей структурной упорядоченностью.

Видно также, что использование оксида железа значительно увеличивает остаточную индукцию и индукцию насыщения, в то время как коэрцитивная сила

Таблица 5.28

Объемные магнитные свойства бариевых гексаферритов и литиевых ферритов-шпинелей, в зависимости от условий СЛС

№	Мощность ЛВ, Вт	Скорость сканирования ЛИ, мм/с	Максимальная намагниченность, мкВб · м/кг	Остаточная намагниченность, мкВб · м/кг	Коэрцитивная сила, кА/м	Прямоугольность петли гистерезиса
Смесь № 2						
1	15,2	57	5,35	0,99	0,253	0,185
2	15,2 + + магнитное поле	57	5,47	1,06	0,282	0,195
3	19,9	57	5,49	1,09	0,280	0,198
4	19,9 + + магнитное поле	57	6,38	1,18	0,242	0,18
Смесь № 3						
5	14,4	63,6	1,88/1,75/ 0,38	0,26/0,24/ 0,23	0,296/ 0,292/0,278	0,14/0,14/ 0,61
6	14,4	16	1,22/0,3/0,4	0,28/0,1/0,24	0,372/ 0,403/0,238	0,23/0,35/ 0,62
7	14,4 + + магнитное поле	63,6	1,87/0,67/ 0,17	0,18/0,1/0,1	0,270/ 0,252/0,254	0,10/0,14/ 0,57
8	14,4 + + магнитное поле	16	1,02/0,26/0,3	0,26/0,09/ 0,18	0,456/ 0,503/0,215	0,26/0,34/ 0,61
Смесь № 4						
9	15,2	57	59,0	6,5	10,8	
10	15,2 + + магнитное поле	57	69,5	7,4	10, 2	
11	19,9	57	56,4	7,0	10,4	
12	19,9 + + магнитное поле	57	60,3	7,5	11,4	

Примечание. Через косую черту в графах 4–7 показаны исходные значения и значения после отжига при 800 и 1200 °С соответственно.

практически не изменяется. Отличие магнитных свойств гексагонального феррита бария, полученного ранее методом СВС от настоящих образцов, обусловлено, по-видимому, их более высокой пористостью.

Дополнительный термический отжиг не только изменяет соотношение фаз, но и магнитные свойства синтезируемых образцов [320, 329]. На рис. 5.69 представлены кривые гистерезиса образцов, прошедших отжиг при 800 °С (рис. 5.69, а) и 1200 °С (рис. 5.69, б). У образцов, прошедших отжиг при 1200 °С, однозначно возрастает коэрцитивная сила, они имеют хорошую прямоугольную петлю гистерезиса. Наряду с этим, для них характерна меньшая намагниченность. Важно заметить, что термический отжиг сглаживает различие в режимах лазерной обработки (сравни рис. 5.68, рис. 5.69, а и б). Кроме того, прочность ферритов после дополнительного отжига значительно выше.

Подводя итоги этого раздела, отметим, что были исследованы условия СЛС объемных изделий из порошковой смеси пероксида бария, оксида железа с добавкой оксида хрома и те параметры ЛВ, которые позволяют в режиме совмещения процессов СЛС и СВС получать гексаферритные и шпинельные фазы. Проведенные микроструктурный и рентгеноструктурный анализы позволили идентифицировать фазовый состав синтезируемых продуктов, влияние добавок хрома, а магнитные измерения — определить объемные магнитные характеристики синтезированных методом СЛС объемных изделий. Показано, что дополнительный термический отжиг и/или приложение внешнего магнитного поля в процессе СЛС существенно влияет на результаты синтеза гексаферритных и шпинельных фаз и последующие магнитные свойства.

5.8.1. Косвенное лазерное спекание ВТСП оксидных материалов. Широкое распространение для получения оксидных материалов (катализаторов, сверхпроводников, материалов для электронной техники, шихт для выращивания монокристаллов и т. д.) имеет метод СВС. Специфика процесса горения в данных системах требует наличия в исходной смеси горючего и окислителя для его осуществления, роль которого выполняет кислород. Реакция окисления металла является основной, обеспечивающей необходимое для СВС тепловыделение. При этом кислород может быть использован из двух источников: внутреннего реакционного (конденсированный легко разлагающийся нитрат, пероксид, перхлорат и т. д.) и внешнего (кислород воздуха или баллонный кислород).

Управление СВС-процессом и свойствами продуктов горения с помощью внешних физических полей (магнитного, электрического, электромагнитного, ультразвукового, поля инерционных сил) имеет значительное преимущество перед такими традиционными приемами регулирования реакции, как предварительный подогрев, изменение состава, дисперсности, пористости смеси и т. д. Внешнее ЛИ легко управляемое и энергоемкое, имеет большие перспективы в качестве источника необходимых электромагнитных полей [329].

Пористые материалы на базе ВТСП могут быть практически идеальными ограничителями токов короткого замыкания, поскольку, будучи помещенными, в жидкий азот, проникающий по порам, могут выдерживать критические токи, превосходящие таковые для литой ВТСП [473]. В настоящее время разрабатываются новые способы синтеза материалов и объемных изделий, одним из которых (в применении к ВТСП) может стать СЛС [3]. Существенным преимуществом СЛС является сокращение

сроков проектирования и создания изделий любой формы. Поэтому целью работы являлось исследование условий косвенного лазерного спекания ВТСП, синтезированных методом СВС в токе кислорода. Под словом «косвенный» здесь понимается процесс СЛС заранее приготовленного (у нас, методом СВС) порошка ВТСП.

Эксперименты по воздействию ЛИ на МПК проводили с использованием лазера на основе YAG:Nd^{+3} , работавшем в непрерывном режиме. Последовательность операций при спекании и методика поиска области оптимальных режимов спекания подробно описаны ранее. Работы проводились со следующими порошковыми композициями: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (промышленная и СВ-синтез), CoFe_2O_4 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_2\text{O}_4$, NiCr_2O_4 , NiFe_2O_4 . Спекание осуществлялось в объеме порошка, заведомо большем, чем толщина отдельного монослоя. Лазерная обработка проходила на воздухе, либо в защитной камере с протоком кислорода. Диаметр пятна ЛИ был ~ 50 мкм, варьировалась мощность ЛВ в диапазоне от 4–20 Вт и скорость сканирования лазерного пучка.

На рис. 5.70 представлены результаты лазерного спекания отдельных монослоев в порошковом объеме, заведомо большем толщины спекания самого монослоя. ВТСП

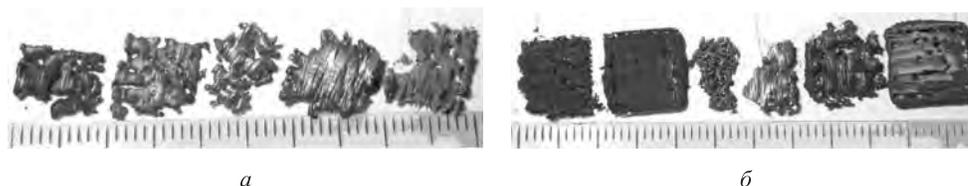
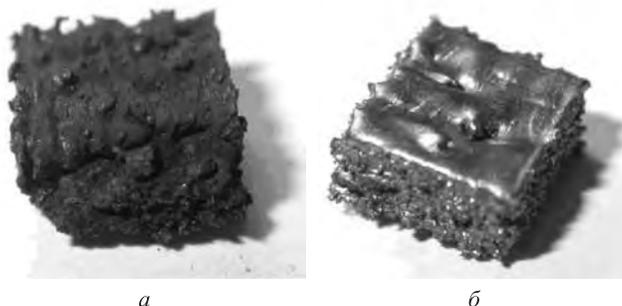


Рис. 5.70. Внешний вид спеченных монослоев (слева на право): *a* — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (промышленный и СВС), CoFe_2O_4 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_2\text{O}_4$, спеченные на воздухе; *б* — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (промышленный и СВС), NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_2\text{O}_4$, спеченные в токе кислорода. Режим лазерной обработки: мощность $P = 15,7$ Вт, скорость сканирования луча $V = 1$ см/с

смеси на основе NiCr_2O_4 , NiFe_2O_4 при спекании на воздухе просто рассыпались. Из рисунка следует, что лазерное спекание в токе кислорода на смесях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ оказывается более предпочтительным. Можно ожидать неплохих результатов при послойном лазерном спекании также и для смеси — $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Оптимальными режимами спекания считались те режимы, при которых получались прочные монослои правильной формы (квадрат) без коробления.

Найденные режимы спекания были использованы при послойном синтезе объемных образцов (рис. 5.71). Во время спекания каждый слой обрабатывался дважды, а опускание платформы — основания, на котором и осуществлялся синтез, производилось через один цикл спекания монослоя. Этот режим мы использовали ранее при спекании ЦТС-керамики (разд. 5.7).

Система $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_2\text{O}_4$, несмотря на свою «привлекательность» в монослойном режиме, при послойном лазерном спекании расслаивалась. Дальнейшая работа предполагает изучение магнитных свойств синтезированных образцов при пониженных температурах. Таким образом, в настоящем разделе исследованы условия послойного лазерного спекания ВТСП смесей типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (промышленная и СВ-синтез), CoFe_2O_4 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_2\text{O}_4$, NiCr_2O_4 , NiFe_2O_4 , синтезированных методом СВС в токе кислорода и на открытом воздухе. Показано, что для смесей



а

б

Рис. 5.71. Внешний вид синтезированных методом СЛС объемных изделий: а — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$; б — $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ возможно подобрать режимы ЛВ, позволяющие синтезировать объемные изделия.

5.9. Лазерный контроль СВС как синергетизм двух высокотехнологичных процессов

Таким образом, в настоящей главе представлены экспериментальные результаты по СЛС реакционноспособных порошковых композиций.

К настоящему времени нами было впервые предложено и в едином технологическом процессе реализовано контролируемое энергией лазера совмещение процессов СЛС и СВС с использованием следующих порошковых композиций:

- смеси металлов для синтеза интерметаллидов в системах Ni + Ti, Ni + Al, Ti + Al;

- спекание металла в газовой фазе (аналог Laser chemical vapour deposition (LCVD), см. также в гл. VI): Ti + N₂, Al + N₂, Ti + O₂;

- смеси оксидов металлов для синтеза керамик TiO₂ + ZrO₂ + PbO, Al(Al₂O₃) + Zr(ZrO₂) (о второй смеси см. также в гл. 6);

- смеси компонентов для синтеза бариевых гексаферритов и литиевых ферритов-шпинелей из BaO₂ + Fe₂O₃ + Cr₂O₃ + Fe, Li₂CO₃ + Fe₂O₃ + Cr₂O₃ + Fe.

Определены оптимальные режимы ЛВ для поддержания контролируемой экзотермической реакции точно в пятне ЛИ. Для некоторых систем получены трехмерные образцы изделий из композиционных материалов.

На рис. 5.72 представлены сведенные воедино экспериментальные данные по контролируемому ЛИ СВС изученных реакционноспособных порошковых систем. Общие тенденции таковы [320]. Увеличение энерговклада A приводит к росту толщины монослоев при контролируемом СЛС. Более низкие значения параметра A дают рассыпающиеся монослои, а более высокие, чем приведены на рис. 5.72, — СВС взрывного типа. Разный угол наклона кривых (т.е. мощность лазерного энерговклада) на рис. 5.72 и сами величины A свидетельствуют о различной реакционной способности исследованных систем. Также можно утверждать, что использование наплавочного порошка ПГСР-4 обычно дает более высокие глубины спекания, чем в смесях с чистым никелем (ПНК). Таким образом, плакирующие добавки улучшают прочность монослоев. Высокодисперсный титан (марки ПТОМ) более реакционно-

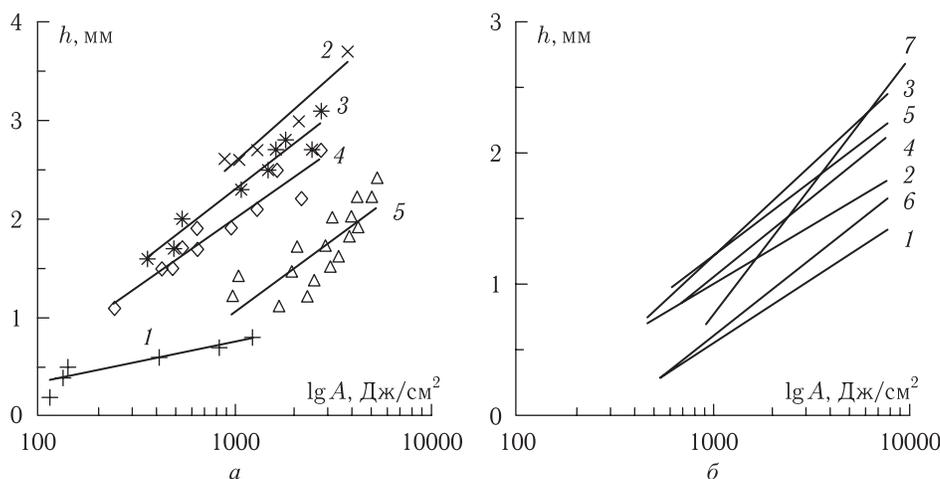


Рис. 5.72. Зависимость глубины контролируемого спекания h от логарифма лазерного энергоплотности $\lg A$: a — Ni + Al, 1 : 1 (1); Ni + Ti, 1 : 1 (2–4), ПГСП4 + ПТХ (2), ПГСП4 + ПТОМ (3), ПНК + ПТХ (4), ЦТС (5), СЛС на воздухе (1, 2, 5), в атмосфере Ar (3, 4); b — Al + Ti, 3 : 1 (1, 4, 6), Al + Ti, 1 : 1 (2, 5), Al + Ti, 1 : 3 (3), $\text{BaFe}_{12x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ (7), СЛС на воздухе (1–3), в атмосфере Ar (4, 7), в атмосфере N_2 (5, 6)

способен, чем ПТХ при СЛС (кривые 3, 4 на рис. 5.72, a). Энергия активации реакции СВС в системе Ni–Al много выше, чем в системах Ni–Ti, Ti–Al, поэтому объемные изделия из алюминидов никеля пока не получены (т. е. при совмещении СЛС + СВС последний процесс практически неуправляем). Алюминид титана при объемном СЛС получить также тяжело (рис. 5.72, b или разд. 5.3). В частности, система Al–Ti «горит» практически на всех режимах в среде азота и на воздухе, из чего следует, что для СЛС в аргоне (такие режимы все же были успешно реализованы) требуется тщательная подготовка смеси (удаление кислорода и азота из пор).

В чем же состоят фундаментальные причины возможности «удержать» реакцию СВС при ЛВ? С точки зрения классической тепловой теории воспламенения [515], процесс СЛС реакционноспособных порошков может быть описан так. Движущийся луч ЛВ создает в порошковой системе перемещающийся очаг разогрева с характерным размером $r_{\text{оч}}$ и максимальной температурой $T_{\text{оч}}$. Критические условия воспламенения такого очага известны и могут быть рассчитаны по величине критерия Франк-Каменецкого $\text{Fk}(r_{\text{оч}}, T_{\text{оч}})$ [196, 516]. Если параметры СЛС таковы, что величина критерия Fk превышает критическое значение $\text{Fk}_{\text{кр}} \approx 20$, то в очаге разогрева происходит воспламенение с резким ростом температуры. Но дальше горение из очага воспламенения может выйти за его пределы, если выполняются условия выхода, найденные, например, в статье [517]. Если же критическое условие выхода не выполняется, то горение не будет выходить за пределы очага разогрева. Таким образом, химическое реагирование с традиционной точки зрения при СЛС нельзя назвать СВС; а можно трактовать как протекание экзотермической реакции в подкритическом режиме (при значениях критерия Франк-Каменецкого меньше критической величины), с небольшим саморазогревом и с небольшой полнотой превращения.

Однако специфика организации дозирования энергии ЛИ для процесса СВС такова, что: 1) нельзя считать ЛВ лишь тепловым кондуктивным источником, особенно

при работе с ультрадисперсными порошками (см. об этом также в начале этой главы); 2) ЛИ является практически безынерционным, высокоэнергетическим (градиенты температур и скорости нагрева–охлаждения сопоставимы и могут превышать собственно энергетику СВС) источником; 3) нельзя выделить единый макро-фронт реакции СВС при селективном ЛВ, процесс всегда идет контролируемо в локальной реакционной ячейке (иначе нельзя создать послойно объемное изделие); 4) временная и пространственная форма лазерного источника несопоставима с традиционными видами (типами) источников в теории СВС. В то же время напомним, что известны, помимо послойного фронтального горения, режимы нестационарного и спинового горения, которые очень близки по смыслу к нашему случаю. Например, при спиновом горении, движение в определенном направлении происходит именно потому, что в других направлениях условия воспламенения не выполняются. Экспериментально же мы наблюдаем, что если контроль над СВС-процессом утерян, имеет место тепловой взрыв.

Экспериментальные исследования тепловой обстановки в зоне ЛВ склонных к СВС порошковых смесей (разд. 3.10) [421] и выявление факта возникновения ЭДС на фронте горения (разд. 3.11) [462] свидетельствуют, что мы имеем дело не с самораспространяющимся, а лазерно-контролируемым высокотемпературным синтезом (ЛВС!) новых химических соединений из смеси исходных реакционных порошков. Заметим также, что не всякий традиционный СВС может обеспечить 100%-ю полноту превращения в реакции синтеза, поэтому в данном случае (как и в классическом СВС) могут потребоваться дополнительные операции постобработки (печной отжиг, инфильтрация и проч.).

Для подтверждения факта структурно-фазовых превращений при совмещении процессов СЛС + СВС, наряду с ранее проведенным РФА продуктов синтеза (см. разд. 5.3–5.6.1), были проведены углубленные исследования микроструктуры и элементного состава посредством сканирующей электронной микроскопии — LEO EVO-50 XVP, оснащенной энерго-дисперсионным микроанализатором (INCA, «Oxford Instruments») [423, 462, 478].

На рис. 5.73 показан пример микроструктуры после СЛС, представляющий собой скопления крупных (~ 100 мкм) частиц вновь формируемой интерметаллидной фазы

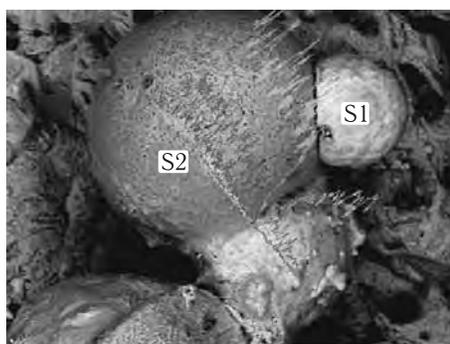


Рис. 5.73. Микроструктура и элементный состав после СЛС в системе Ni–Ti. Режим ЛВ соответствует рис. 3.34. Увеличение $\times 1180$, ускоряющее напряжение 20 кВ

(Spectrum-S2) и небольшие (~ 50 мкм) частицы из исходного непрореагировавшего

порошка (Spectrum-S1). Присутствие в составе интерметаллидных фаз свидетельствует о прохождении реакции СВС.

Из табл. 5.29 видно, что частица (Spectrum-S2) соответствует стехиометрии интерметаллидной фазы NiTi (нитинол). Присутствие в точке S2 легирующих элементов (Cr, Fe, Al, C, Si) обусловлено их наличием с исходной композиции наплавочного порошка ПГСП-4.

Таблица 5.29

EDX-анализ частиц, показанных на рис. 5.73. Содержание элементов, ат. %

Спектр	C	O	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Общее
S1	27,77	5,90		4,85	0,63	5,79	1,12	53,94	100,00
S2	32,97	16,58	2,71	1,45	23,68	4,32	0,75	17,54	100,00
Максимальное	32,97	16,58	2,71	4,85	23,68	5,79	1,12	53,94	
Минимальное	27,77	5,90	2,71	1,45	0,63	4,32	0,75	17,54	

На рис. 5.74 и 5.75 показано, как никель и титан «отслеживают» друг друга, что лишний раз свидетельствует о наличии химического превращения в интерметаллид.

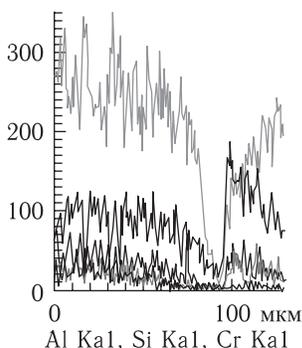


Рис. 5.74. Изменение содержания элементов по сечению между двумя крупными частицами с рис. 5.73

На рис. 5.76–5.78 и в табл. 5.30 показаны результаты СЭМ и EDX для той же порошковой смеси ($Ni + Ti = 1 : 1$), но при мощности ЛВ $P = 30,3$ Вт. Видно (рис. 5.76), что увеличение мощности приводит к более однородному структурно-фазовому рафинированию, так что выделить частицы, принадлежащие только титану или только никелю уже невозможно. Распределение химических элементов ровное, и, очевидно, структура имеет полностью интерметаллидную природу. Корреляция в содержании никеля и титана (см. табл. 5.30 и рис. 5.77, 5.78) позволяет предположить в структуре интерметаллидные фазы типа NiTi, NiTi₂. Таким образом, можно считать, что степень химического преобразования достигает 100%. Так как фаза NiTi₂ метастабильна (см. диаграмму N–Ti рис. 5.26), то после термического отжига ее содержание может быть сведено к нулю, что было показано ранее (см. разд. 5.4, 5.6.1). При использовании такого продукта синтеза в имплантологии (гл. 6), присутствие биоинертной фазы NiTi₂ в живых тканях не опасно [280].

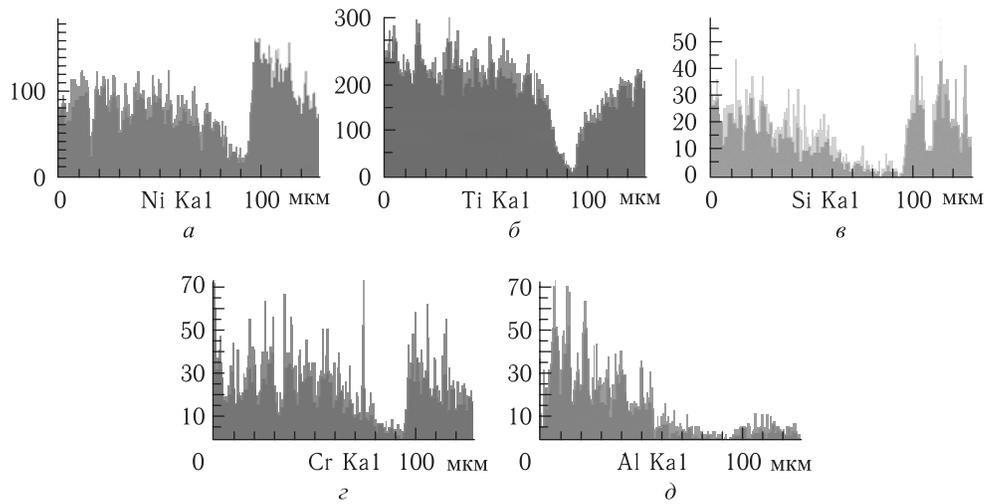


Рис. 5.75. Распределение элементов по сечению между двумя частицами по рис. 5.73: *а* — никель, *б* — титан, *в* — кремний, *з* — хром, *д* — алюминий

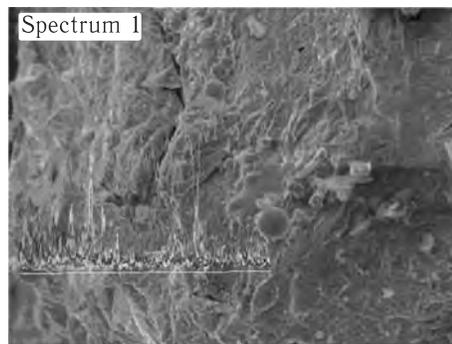


Рис. 5.76. Микроструктура и элементный состав после СЛС в системе Ni-Ti. Режим ЛВ соответствует рис. 3.35 Увеличение $\times 1197$, ускоряющее напряжение 20 кВ

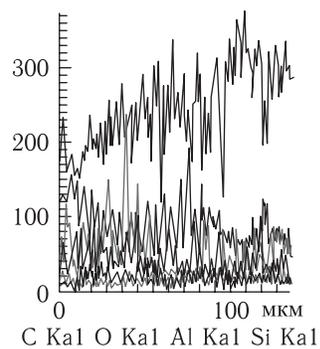


Рис. 5.77. Изменение содержания элементов по сечению между двумя крупными частицами по рис. 5.76

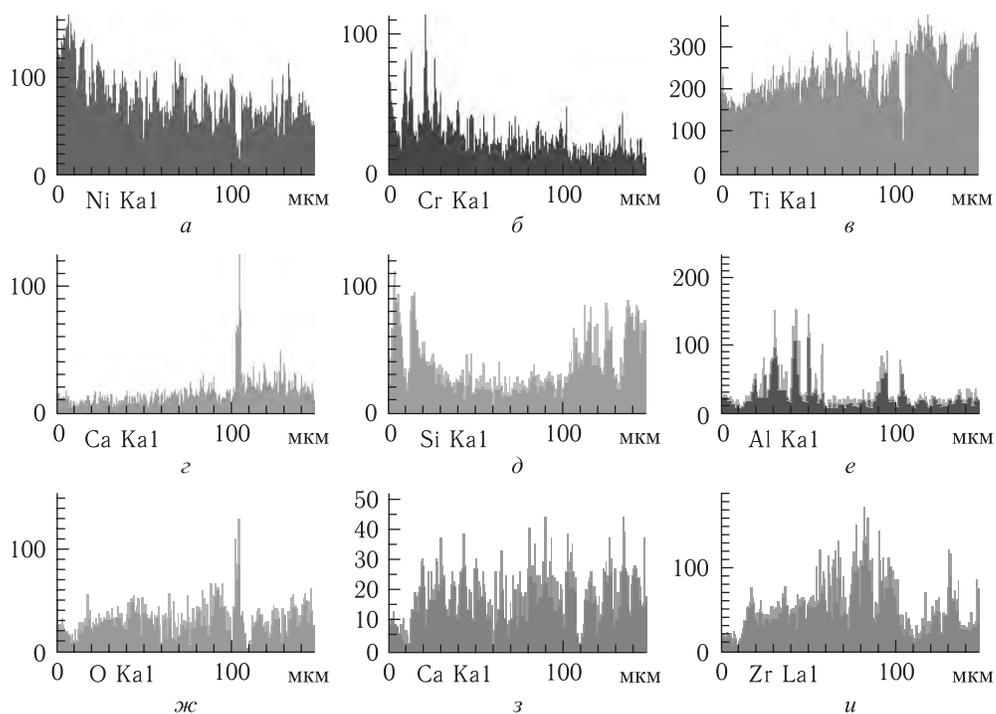


Рис. 5.78. Распределение элементов по сечению между двумя частицами по рис. 5.76: а — никель, б — хром, в — титан, г — кальций, д — кремний, е — алюминий, ж — кислород, з — углерод, и — цирконий

Таблица 5.30

EDX-анализ частиц, показанных на рис. 5.76. Содержание элементов, ат. %

Спектр	C	O	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni	Zr	Общее
Спектр 1	25,39	33,58	0,73	1,79	0,74	20,49	1,72	0,37	14,30	0,89	100,00
Максимальное	25,39	33,58	0,73	1,79	0,74	20,49	1,72	0,37	14,30	0,89	
Минимальное	25,39	33,58	0,73	1,79	0,74	20,49	1,72	0,37	14,30	0,89	

На рис. 5.79, 5.80 и в табл. 5.31, 5.32 показаны результаты SEM и EDX для контролируемого ЛИ СВС в системе Ni + Al = 3 : 1. Мы снова фиксируем образование (синтез) интерметаллидных фаз NiAl, Ni₃Al. Увеличение лазерной мощности вплоть до 30,3 Вт позволяет получить практически гомогенную структуру (рис. 5.80), хотя небольшие капли (~30 мкм) легкоплавкого алюминия остались на поверхности интерметаллидных фаз.

Анализ микроструктуры интерметаллидных фаз, синтезированных при совмещении СЛС и СВС, под более высоким увеличением дает очень интересные результаты (рис. 5.82–5.84). Интерметаллидная поверхность имеет ярко выраженный фрактальный порядок. Такой порядок наблюдается при режимах ЛВ с большим энерговыделением. Более того, было выяснено, что именно при совмещении СЛС с СВС имеет место такое упорядочение на элементарном уровне. Если же проводить СЛС

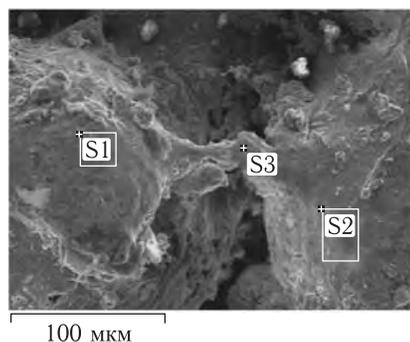


Рис. 5.79. Микроструктура и элементный состав после СЛС в системе Ni–Al. Режим ЛВ соответствует рис. 3.32. Увеличение $\times 1220$, ускоряющее напряжение 20 кВ

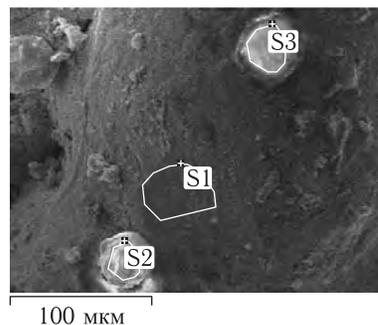


Рис. 5.80. Микроструктура и элементный состав после СЛС в системе Ni–Al. Режим ЛВ соответствует рис. 3.33. Увеличение $\times 1180$, ускоряющее напряжение 20 кВ

Таблица 5.31

EDX-анализ частиц с рис. 5.79. Содержание элементов, ат. %

Спектр	C	O	Al	Cr	Ni	Общее
S1	44,88	16,43	7,06	0,96	30,66	100,0
S2	32,22	29,11	12,56		26,11	100,0
S3	52,14	17,46	6,83		23,57	100,0
Максимальное	52,14	29,11	12,56	0,96	30,66	
Минимальное	32,22	16,43	6,83	0,96	23,57	

Таблица 5.32

EDX-анализ частиц с рис. 5.80. Содержание элементов, ат. %

Спектр	O	Al	Ni	Total
S1	42,23	23,01	34,76	100,00
S2	36,16	15,52	48,32	100,00
S3	64,57	35,43		100,00
Максимальное	64,57	35,43	48,32	
Минимальное	36,16	15,52	34,76	

готового интерметаллида (например, ПВ Н55Т45, рис. 5.42 кривая 2), то морфология (рис. 5.38) традиционная для ЖФС. Причину такого поведения интерметаллидных фаз при совмещении процессов СЛС и СВС еще предстоит выяснить.

Анализ наноструктур (рис. 5.83, 5.84) позволяет сделать ряд предположений и оценок. Наблюдается процесс самоорганизации или упорядочения низкоразмерных (нано-) структур при лазерном синтезе интерметаллида NiTi из смеси Ni–Ti = 1 : 1. Геометрическое подобие синтезируемых структур предполагает их

Таблица 5.33

EDX-анализ данных, показанных на рис. 5.81. Содержание элементов, ат. %, в точках S1, S2, S3

Спектр	O	Al	Ni	Общее
S1	15,77	39,34	44,89	100,00
S2	14,91	34,03	51,07	100,00
S3	47,28	29,16	23,55	100,00
Максимальное	47,28	39,34	51,07	
Минимальное	14,91	29,16	23,55	

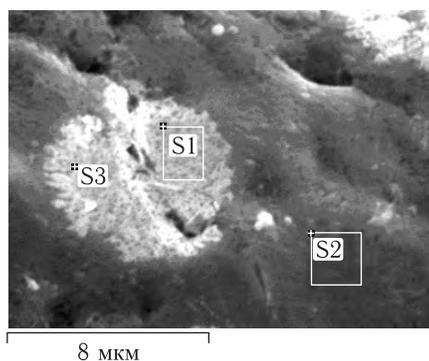


Рис. 5.81. Наноструктура после СЛС в системе Ni–Al (табл. 5.33). Режим ЛВ соответствует табл. 3.9. Среднее увеличение

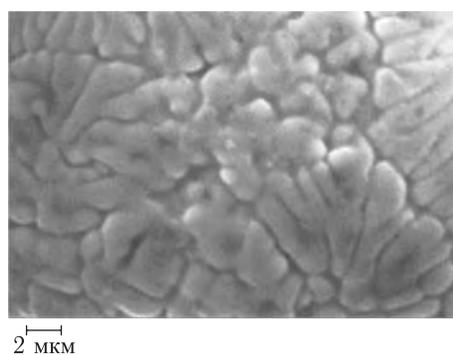


Рис. 5.82. Наноструктура после СЛС в системе 3Ni–Al. Режим ЛВ соответствует табл. 3.9 максимальное увеличение области с рис. 5.81

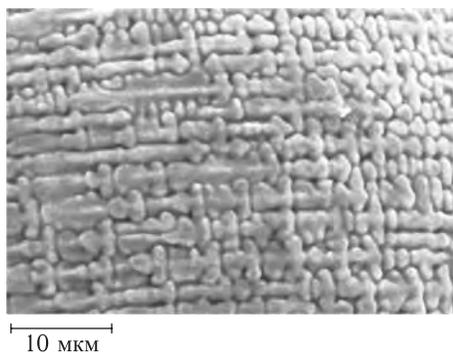


Рис. 5.83. Наноструктура после СЛС в системе Ni–Al. режим ЛВ соответствует рис. 3.37. Увеличение $\times 6000$, ускоряющее напряжение 20 кВ

фрактальный характер. Характерные размеры стенок синтезируемых наноструктур составляют $\sim 140\text{--}460$ нм, в то время как сами структуры имеют размеры $\sim 2\text{--}5$ мкм. Увеличение мощности ЛВ при СЛС и уменьшение скорости сканирования ЛИ, т. е. увеличение лазерного энерговклада (рис. 5.84) ведет к уменьшению размеров

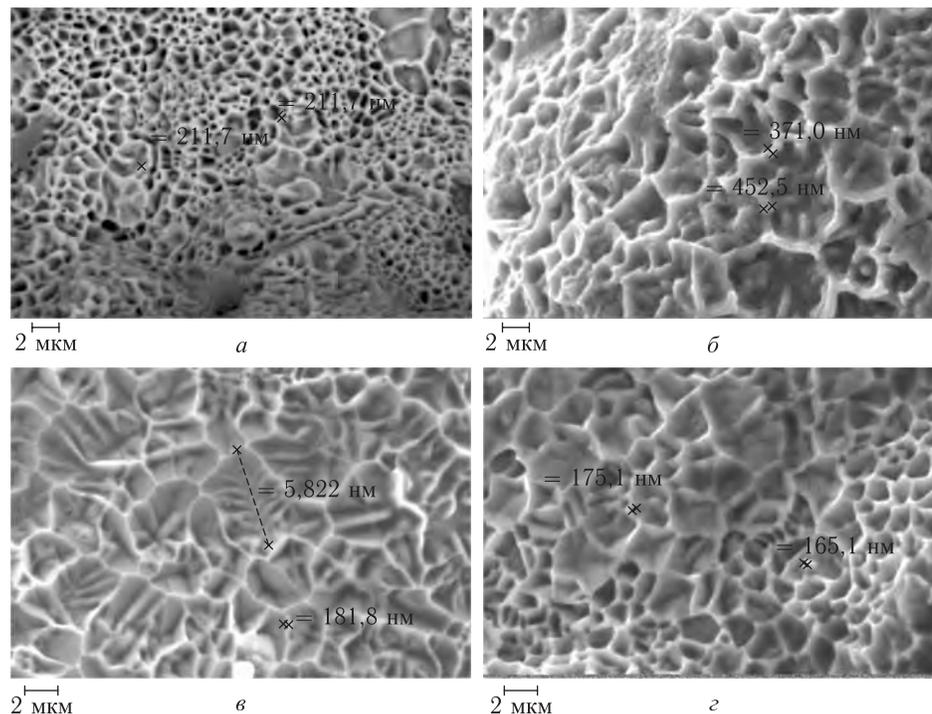


Рис. 5.84. Наноструктуры на поверхности при большом увеличении после СЛС в системе Ni-Ti. Режимы ЛВ: *a* — $P = 13,9 \text{ Вт}$, $V = 5,7 \text{ см/с}$; *б* — $P = 13,9 \text{ Вт}$, $V = 3,8 \text{ см/с}$; *в* — $P = 13,9 \text{ Вт}$, $V = 2,8 \text{ см/с}$; *г* — $P = 15,7 \text{ Вт}$, $V = 5,7 \text{ см/с}$; *д* — $P = 15,7 \text{ Вт}$, $V = 2,8 \text{ см/с}$. Увеличение $\times 11700$ – 11950 , ускоряющее напряжение 20 кВ

синтезируемых наноструктур. СЛС реакционноспособных порошковых композиций благоприятен для формирования упорядоченных массивов нанокластеров.

Заметим, что сформированные наноструктуры представляют собой интересный объект для исследования поведения систем с пониженной размерностью. Однако геометрическая форма синтезируемых наноструктур в реакционноспособных порошковых композициях систем Ni-Ti и Ni-Al принципиально различны. Развитый в разд. 4.5.2 подход, очевидно, может быть использован и здесь. Недавно в работе [528] было показано, что особенности структурно-фазовых превращений при синтезе интерметаллидов в системах Ni-Al, Ti-Al, Fe-Ti и Ni-Ti определяют внешний вид упорядоченных наноразмерных структур.

Таким образом, совмещение процессов СВС и СЛС характеризуется синергетическим эффектом, который выражается в получении не только функциональных изделий (это свойственно процессу СЛС), но и достижению условий синтеза определенных структурных фаз (это свойственно процессу СВС).

Глава 6

СИНТЕЗ МЕЗОИЗДЕЛИЙ С ГРАДИЕНТОМ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТОДОМ СЛС/П

6.1. Идеология синтеза функционально градиентных изделий методом СЛС

Синтез функциональных градиентных материалов (ФГМ) является перспективным направлением в конструировании композитов. ФГМ характеризуются способностью непрерывно изменять свои свойства от одной поверхности материала к другой. К таким свойствам можно отнести градиент химического состава, морфологию или кристаллическую структуру. Концепция конструирования ФГМ включает в себя также выбор определенных характеристик отдельных фаз (например, металла, керамики, стекловолокна, полимера или просто порового пространства) и оптимальное распределение свойств, присущих этим фазам, с целью достижения максимального результата (т. е. высокой прочности, твердости, термического и/или электрического сопротивления и т. п.). ФГМ могут быть использованы в деталях машин аэрокосмической, химической или ядерной индустрии для повышения трещиностойкости, сопротивления износу и коррозии, направленного распределения напряжений, для структурирования и управления тепловыми и/или гидродинамическими потоками и т. п. Многослойный подход привлекателен с точки зрения многих инженерных приложений в микроэлектронике, медицинской имплантологии.

Традиционно до эпохи быстрого прототипирования ФГМ изготавливались методами искрового плазменного спекания, СВС, термически активированного нанесения покрытий, химического осаждения (CVD) (в том числе путем лазерной активации (LCVD) [34–37, 44, 91, 336–339]), фото- и электролитографии, гальванопластики, золь-гельпроцесса, эпитаксиального роста, травления и т. д. [87, 330]. Используя эти методы, можно создавать, в основном, ФГ-покрытия. Между тем, формирование ФГ-мезоструктур и мезоизделий сложной формы такими способами довольно трудоемко, так как эти процессы плохо поддаются автоматизации, недостаточно воспроизводимы и более соответствуют современному уровню нанотехнологий. С развитием технологий CAD/CAM/CAE ситуация полностью изменилась. Цифровой подход резко ускорил процессы проектирования и конструирования. Стало возможным создавать ФГ-структуры не только поатомно (субмикронный уровень или нанотехнология), но и отдельными структурными блоками (частицами, зернами, доменами), что соответствует проектированию материалов на мезоуровне. Мезоструктурами (объектами, см. также разд. 1.4.3) мы здесь и далее будем считать структуры (изделия) с размерами от 0,1–10 мкм до 1–10 мм. Такой большой интервал (нано-, микро-, макро-) размеров взят с той целью, чтобы, с одной стороны, подчеркнуть

возможность участия в процессе послойного синтеза субмикронных (наноразмерных) порошков, а с другой стороны, отметить реальность формирования из этих порошков объемных функциональных изделий микро- и макро- (до 1–10 мм) размеров. Проводя аналогию, можно сказать, что силикатный кирпич или железобетонная конструкция для строительства в этой иерархии суть простейшие блоки или макроуровень. Сама методология БП является ярким примером синтеза трехмерных объектов на мезоуровне, в том числе и с градиентом каких-либо свойств [130].

Параллельно с практическими методиками синтеза трехмерных изделий последние десятилетия активно и независимо развиваются направления по компьютерному конструированию материалов [331]. Моделирование позволяет предсказать характер поведения композитов в различных (в том числе и экстремальных) условиях эксперимента на нано-, мезо-, микро- и макроуровнях структуры. Проведение компьютерных экспериментов (расчетов) дает возможность до опыта предсказать новые механизмы процессов, которые идут в материале, лучше понять, как взаимосвязаны внешние воздействия и внутренняя структура материала. При этом в самом компьютерном моделировании также существует несколько направлений, которые можно классифицировать на континуальные (т. е. непрерывные) и дискретные подходы. В рамках континуального приближения удается, в основном, описывать стационарные и квазистационарные проблемы. Получаемые здесь аналитические решения тем хороши, что позволяют посмотреть на проблему в целом. Однако этот подход теряет свои преимущества при описании динамических процессов в сложных средах. Это связано с тем, что в континуальных моделях затруднительно представить (описать математически) дисперсность или многокомпонентность среды, а также обусловленные этими фактами структурные эффекты в динамическом нестационарном процессе. Другое дело — дискретные методы моделирования. Они позволяют, абстрагируясь от реальной структуры материала изделия, описав отдельные его элементы (в том числе структурируя их на суб- или подэлементы) и законы взаимодействия между ними, анализировать свойства и поведение всего материала (а значит, и изделия) в целом. Справедливости ради надо отметить, что границы разделов фаз, зерен и т. п. (т. е. математические разрывы) в действительности плохо описывают оба подхода. Среди известных дискретных методов следует назвать [331]:

— метод молекулярной динамики [355], с помощью которого удается изучать локальный разогрев материала, описывать картины фазовых равновесий через диаграммы состояния материала и анализировать изменение этих картин в зависимости от внешнего воздействия и неоднородностей структуры (например, через атомную плотность) материала;

— метод клеточных автоматов [201, 354], когда вся система разбивается на ряд дискретных элементов, которые могут находиться в одном из двух характерных состояний — возбуждения и релаксации. Это оказывается удобно при описании СВС, химических процессов, импульсного нагружения, коррозии;

— метод элементной динамики, где весь материал представляется набором элементов с поступательными и вращательными степенями свободы, характеризующимися массой, моментом инерции и размерным фактором; в рамках этого подхода удается анализировать поведение композитов при разрушении материала, распространение ударных волн в гранулированных средах, процесс компактирования порошков;

— метод конечных элементов [41, 48, 49, 92], реализованный в виде программных продуктов (ANSYS, NASTRAN, ABAQUS, FemLab и т. д.), который позволяет исследователю на персональном компьютере имитировать то или иное внешнее воздействие на материал и проанализировать его отклик; интегрированность этих мощных профессиональных пакетов с CAD/CAM/CAE дает исследователю необъятные возможности по моделированию как простых, так и многокомпонентных (композиционных) структур, материалов и изделий на их основе [130, 408].

Сформировались и уже активно развивается целое направление по проектированию и расчету интеллектуальных микроустройств (англ. термин *Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS) devices*)¹⁾ — сенсоров, имплантатов, фильтров, пьезодетекторов, пьезонасосов и т. д. [95–110]. По оценкам инновационной фирмы Frost & Sullivan [332], рынок MEMS-изделий в 2000 г. составил ~ 1,4 млрд. долларов США. Прирастая ежегодно на 17%, он к 2004 г. должен был превысить сумму 3 млрд. долларов США. Такие устройства — это не просто сумма (набор) микро- или мезоструктурных компонентов. Каждый отдельный элемент (частица, зерно, домен) связан и взаимодействует с другими и с окружающей средой. Можно говорить об открытой системе, разделенной на иерархические уровни [130]. Средством описания поведения отдельных компонентов мезоструктуры и их взаимосвязей как раз и является уже упоминавшийся выше метод конечных элементов, реализованный в настоящее время в широко известных профессиональных программных продуктах — ANSYS, NASTRAN, ABAQUS, FemLab и т. п.

Чрезвычайно важно уметь не только точно моделировать структурную геометрию MEMS, но и его основные конститутивные особенности, и поведенческие модели. Согласно предложенной классификации для MEMS/NEMS как мезоуровня разработки и моделирования, можно назвать следующие перспективные направления их использования [130]:

— в автомобильной промышленности — это сенсоры для срабатывания подушки безопасности, позиционирование систем регистрации, датчики управления, и т. п., составляющие около 1/3 общего рынка использования MEMS/NEMS;

— боковые ограничители для автоматизации измерений модуля Юнга, остаточных напряжений, эффектов демпфирования;

— в медицине используются биосовместимые MEMS/NEMS в одноразовых сенсорах кровяного давления, имплантатах, устройствах для хирургического наблюдения за ходом операции, микрокатетеры и устройства для инвазивной диагностики, системы микродиспергации и т. п.;

— MEMS-устройства используются для струйных сопел принтера, в дисплеях, устройствах контроля за загрязнением и/или управления воздуха и воды (экологическое направление), для диагностики двигателей внутреннего сгорания, магнитных конденсаторов и т. д.

Таким образом, научно-технологические направления по синтезу ФГМ и покрытий и по методам компьютерного моделирования, ранее развивавшиеся независимо, в результате объединения могут получить мощный толчок к развитию и широкие перспективы использования в 21 веке [130, 408, 471]. Цель настоящей главы — обозначить основные направления подхода БП по использованию предложенных

¹⁾ А с развитием нанотехнологий — наноустройств NEMS (Nano-Electro-Mechanical Systems).

порошковых смесей и композиций, обсудить уже существующие примеры синтеза ФГ-мезоизделий методами СЛС/П и выявить проблемы, встречающиеся на пути их реализации.

Примеры создания ФГ-изделий методами БП уже существуют.

1. Прежде всего, это объемная лазерная наплавка (см. описание в разд. 1.4.7, разд. 2.6, разд. 4.7), которая начиналась с создания ФГ-покрытий, позволяющих восстанавливать и упрочнять изношенную поверхность деталей машин, формировать благоприятное распределение напряжений на поверхности изделия. За счет лазерной наплавки повышается твердость, коррозионная стойкость, сопротивление трению и износу, изменяются трибологические характеристики поверхности и т. д. [159–169].

Основные проблемы, которые приходится решать технологам в 3D-прототипировании, возникли еще во времена появления лазерной технологии наплавки, и они обсуждались в разд. 3.8, 3.9, 4.7. Среди них можно выделить следующие:

- эффективность перемешивания легирующих добавок в ванне расплава за время ЛВ (рис. 4.33),
- однородность получаемой из расплава дендритной структуры (наличие пор) — см., например рис. 4.37,
- эффективность управления распределением легирующих примесей,
- растворимость и смачиваемость вводимых компонентов с основной матрицей в твердом и жидком состояниях,
- возможность образования эвтектик и однородных твердых растворов, стратифицированных по кристаллизующемуся объему.

Известно, что диаграммы состояния двойных (рис. 4.24–4.25), тройных и т. д. систем описывают равновесные условия, в то время как скоростной лазерный нагрев и охлаждение приводят при остывании расплава к образованию метастабильных состояний (фаз) [333] (разд. 3.9.1). С течением времени или в результате дополнительного термического отжига они могут распастись на более устойчивые образования, либо выделиться в виде включений второй фазы.

Логическим следствием объемной лазерной наплавки для создания ФГ-изделий являются известные в мире БП-технологии LENS [120–123], DMD [124, 480], Laser Generation or Laser Jet technique [126, 128, 211, 334], 3D Laser Welding [125, 340], Laser Chemical Vapor Deposition [34–37, 44, 91, 336–339, 399, 401] и SDM [94–101, 127, 335], кратко описанные в разд. 1.4.2 и 1.4.7 первой главы или в [410].

2. В отличие от глубоких структурно-фазовых превращений, которыми сопровождается лазерная наплавка, при СЛС наблюдается лишь процесс ЖФС в многокомпонентных порошковых композициях. Функционально градиентные изделия, формируемые этой методикой, обладают меньшей прочностью и большей пористостью. Поэтому направления их использования несколько другие: это градиентные фильтрующие элементы, см. работы [38, 52, 62, 80, 343, 345, 351, 464] и разд. 6.3; биосовместимые имплантаты, см. работы [39, 55, 56, 59, 62, 80, 86, 89, 280, 281, 286, 291, 293, 298, 301, 304, 309, 466–468] и разд. 6.7–6.7.1; каталитические вставки [43, 49, 344, 353, 471] и разд. 6.3.3. Наличие пористости, которую можно структурировать и управлять [341, 352, 399] (см. разд. 6.2, 6.4, 6.6) является даже положительным фактором здесь. Для фильтрующих элементов структура и связность пор определяют направления и условия прохождения потоков жидкости или газа. Метод конечных элементов позволяет рассчитать оптимальное распределение фаз, пор для достижения желаемых результатов разд. 6.7.2. В имплантатах наличие пор

обеспечит прорастание мягких тканей в имплантат, позволит инфильтровать поры стерилизующими препаратами, будет способствовать повышению биологической совместимости и активизировать процесс заживления [281, 286].

3. Технология FDM (или FDC) позволяет формировать новые пьезокерамики и пьезокомпозиты (керамика + полимер) [102–110]. Были разработаны сложные комплексные структуры, имеющие градиентность свойств по объему изделия. В этих работах был использован введенный ранее в [114, 356] подход, учитывающий типы связности объектов структуры (см. рис. 6.1).

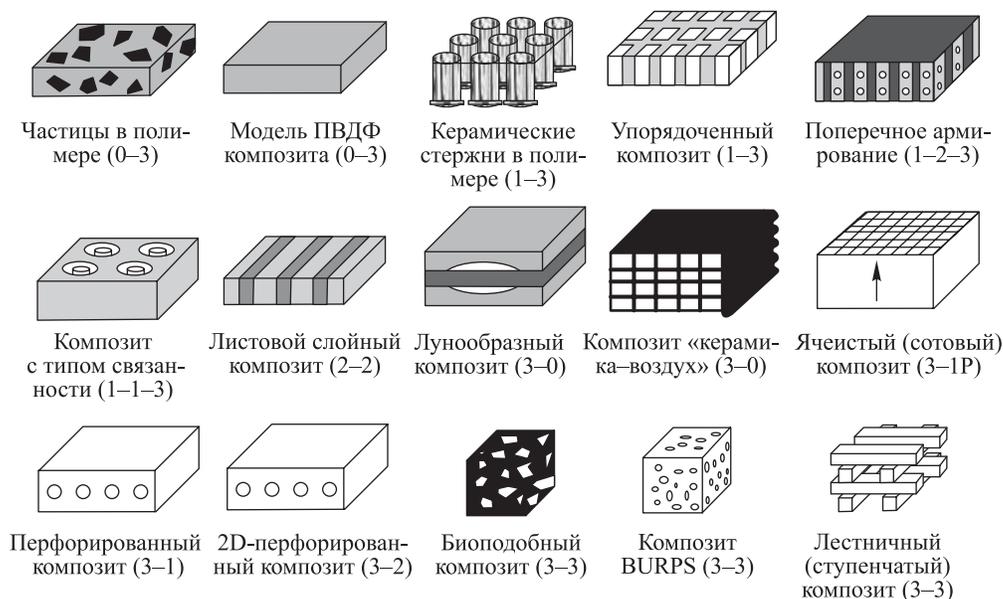


Рис. 6.1. Схематическое изображение композитов с различными типами связей

В технологии косвенного СЛС для смеси ЦТС-керамики и наполнителя (поливинилиденфторида, песка) на основании этого подхода можно изменять связность фаз, количество ЦТС-керамики в смеси, пространственно распределять активную ЦТС-пьезофазу по объему изделия (см. разд. 6.6). Этот фактически революционный подход позволяет не просто синтезировать датчики, электрические фильтры, сенсоры и т.п., но и оптимизировать и прогнозировать будущие пьезосвойства таких MEMS, рассчитывая средствами ANSYS их геометрические параметры, т.е. на практике реализовывать совмещение технологий компьютерного моделирования и послойного синтеза, о котором говорилось ранее. В работе [106] на примере пористого керамо-металлического фильтра такое совмещение успешно осуществлено. Средствами ANSYS был смоделирован характер напряженно-деформированного состояния пор в зависимости от условий укладки частиц (их формы, размера, связности), а затем изделие было синтезировано методом FDM. Очевидно, что аналогичные работы можно и нужно проводить с ферромагнитными и ВТСП-материалами (разд. 5.8) [471].

Непорошковые методы БП (LOM, лазерная стереолитография, Z-принтер и др. — см. их описание в разд. 1.4.1, 1.4.5, 1.4.6) также могут быть использованы для

синтеза ФГ-изделий. Одним из ярких примеров здесь может быть градиент оттенков цвета материала модели (установка Spectrum Z510, Z Corp.), что найдет применение в архитектуре, медицине, изобразительном искусстве.

Однако при проектировании и синтезе ФГ-изделий (MEMS) имеется ряд проблем, от решения которых будет зависеть успех развиваемого направления [130].

1. *Определение оптимальной пространственной зависимости для существенных свойств и прогноз характеристик ФГМ для данного профиля свойств.* Несмотря на известный прогресс в компьютерном моделировании материалов и наличие мощных средств вычисления не все задачи могут быть решены на сегодняшний день. Речь идет, в частности, о связанных задачах, где совместно анализируются тепловые и механические, тепловые и электрические, электрические и механические, биологические, химические и т. п. процессы.

Как уже отмечалось выше, математические разрывы 2-го и 3-го рода, которым соответствуют границы раздела сред, фаз, доменов, типов гидродинамических течений, не описываются адекватно в рамках как континуального, так и дискретного подходов. Другими словами, расчет оптимального распределения и пропорций смешиваемых материалов для предсказания градиента свойств не всегда возможен и удачен. Поэтому описанные ниже эксперименты по СЛС ФГ-мезоструктур и измерение их простейших свойств (плотность, электросопротивление и т. п.) полезны для последующих практических приложений, а также для построения и уточнения адекватных расчетных моделей.

2. *Разработка новых методов испытаний и диагностики для ФГМ и мезоизделий в фактических приложениях, оборудование для управления микро- (нано-) компонентами.* Как показал проведенный обзор литературы, в настоящее время отсутствуют либо находятся только на начальной стадии своего развития экспериментальные методики, подтверждающие наличие градиента свойств и позволяющие анализировать работу синтезированных методами БП — MEMS, не говоря уже о NEMS. Разработка универсальных методик для различных типов систем, проблемы миниатюризации, возможность анализа не одного, а сразу нескольких физических, химических, биологических параметров и их взаимосвязей также следует решать параллельно с развитием самой технологии MEMS/NEMS.

3. *Исследование зависимости свойств ФГМ от размера, формы, способа приготовления частиц, из которых они формируются.* Другими словами, необходимо определение корреляций между иерархическими уровнями (нано-, микро-, макро-размеров), в частности, между параметрами физических свойств ФГ-изделий (макрообъектов) и микрообъектов (мезоструктур их составляющих). Однако не все желаемые сочетания свойств, структур и фаз могут быть непрерывно реализованы на практике в силу физических причин. Например, в разд. 4.9 мы показали, что не любые «тонкие структуры» пористой среды (фильтрующих элементов) могут быть послойно сформированы методом СЛС. Отсутствие сведений или недостаточные сведения о характере поведения материалов в состояниях, далеких от термодинамического равновесия, также существенно сдерживают этот процесс.

Часть из поставленных задач уже обсуждались в предыдущих главах данной монографии. Для раскрытия обозначенной проблематики, в этой главе изложены некоторые подходы и связанные с ними успешные примеры синтеза и исследования ФГ-мезоструктур и изделий на их основе.

6.2. Синтез градиентных изделий из МПК методом СЛС

Как отмечалось в разд. 6.1, важнейшим этапом является процесс проектирования ФГМ, т. е. расчет непрерывного распределения фаз, компонентов и свойств, обеспечивающих желаемые термические, электромагнитные или биохимические функции будущего устройства. Как нельзя лучше способствовать достижению этих целей может технология БП. В ней на стадии компьютерного моделирования в среде графических САПР, используя данные предварительных расчетов, строится общий вид трехмерного изделия.

В главах III, IV была показана возможность использования для синтеза функциональных объемных изделий методом СЛС порошковых МПК, биметаллических и керамических композиций [182, 191, 202, 218, 315, 318]. В данном разделе обсуждается возможность синтеза изделий из ФГМ на основе хорошо изученных ранее МПК с переменным содержанием смешиваемых компонентов для достижения эффекта концентрационного градиента, либо со структурированной укладкой порошковой композицией [341, 352].

Марки использованных порошковых материалов и некоторые их свойства были описаны ранее (см. разд. 3.1 и табл. 3.1, 3.2). У всех порошков выбиралась фракция менее 63 мкм. Для СЛС были приготовлены путем механического смешивания порошковые композиции ПН + ПА, ПН + ПК и ПЛ + ПК в весовых пропорциях такого ряда составов: 4 : 1, 6 : 1, 8 : 1, 10 : 1, 12 : 1, 16 : 1, 20 : 1, 22 : 1.

Эксперименты проводились на стенде, описанном в разд. 2.2–2.5. Мощность ЛИ контролировалась измерителем ТИ-4. Технология СЛС и методика выбора оптимальных режимов ЛВ, обеспечивающих объемное спекание образцов, описаны в разд. 4.8 и в работах [208, 242]. Микроструктура исследовалась на оптическом микроскопе Neophot-30. Контроль изменения свойств ФГМ на основе МПК проводился методом взвешивания на лабораторных весах ВЛ-1 и путем измерения удельного электросопротивления по методике [240] (см также разд. 4.6).

Прежде чем приступить к послойному формированию градиента концентрации полимерной составляющей подбирались оптимальный режим спекания в объеме, подходящий для всего спектра приготовленных пропорций от 4 до 22 весовых частей металла к одной доле полимера. Эта часть работы оказалась самой трудоемкой, поскольку оптимальный режим спекания для пропорции 22 : 1 оказывался неприемлемым для пропорции 6 : 1 и слои просто рассыпались или отделялись друг от друга, не обеспечивая надежного сцепления. В результате был выбран такой режим, который являлся оптимальным для «средней» части интервала (для композиции ПН + ПК это интервал равен 10–22). Тогда при селективном спекании на «среднем» режиме в композициях с большим содержанием металла (16–22) происходил перегрев и отдельные слои были склонны к деформациям. Наоборот, для смесей в интервале от 10 до 16 весовых долей металла при этом же режиме наблюдалось частичное расслоение, особенно на краях спекаемой области. Можно утверждать, что чем больше концентрационный интервал (т. е. чем круче необходимый градиент концентрации), тем труднее найти оптимальный режим. Для каждой порошковой композиции существует предел концентрационного разброса, при расширении которого подходящий режим СЛС вообще отсутствует. В данном случае для композиции ПН + ПК пропорции 4 : 1, 6 : 1, 8 : 1 оказались не востребованы. Для композиции ПЛ + ПК, где разница между температурами плавления полимера и металла меньше

(см. табл. 3.1, 3.2), был использован весь спектр приготовленных весовых пропорций при синтезе ФГ-образцов.

Ситуацию при СЛС «спасает» тот известный факт, что в процессе послойного лазерного спекания изделия окружающий объем порошка также прогревается. Для порошковых МПК, где наблюдается процесс ЖФС (см. разд. 3.2, 4.2, 4.4), температура «постели» может составлять $\sim 40\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ и более, что в сравнении с температурой плавления полимерной составляющей, $\sim 250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$, довольно существенно. В результате прогрева окружающего объема на «среднем» оптимальном режиме ЛВ снижается температурный градиент и уровень деформаций для пропорций 16–22 и уменьшается расслоение для интервала с весовыми долями металла 4–10.

При постоянной толщине приращения слоев, равной 200 мкм, процесс послойного СЛС проводился по следующей схеме. Спекалось последовательно 5 слоев, например композиции ПН + ПК, в пропорции 10 : 1, затем 5 слоев пропорции 12 : 1 и так далее до пропорции 22 : 1. Аналогично спекались образцы (по три на режим) с чередованием пропорций через 10 слоев. На рис. 6.2, *а* показан внешний вид синтезированного

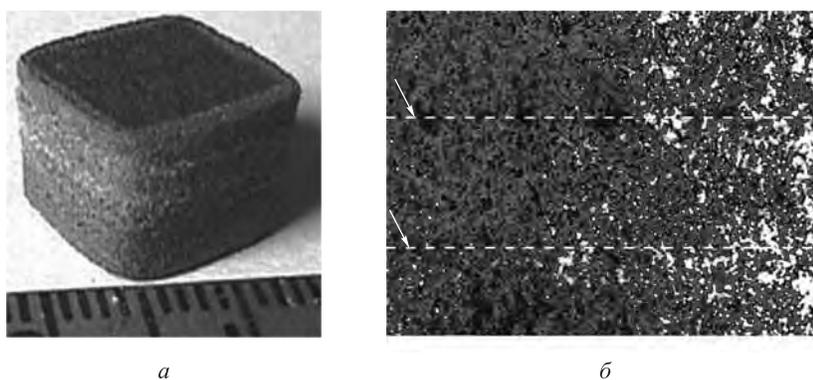


Рис. 6.2. Внешний вид (*а*) и макроструктура (увеличение $\times 20$) поперечного шлифа (*б*) и образца объемного изделия из ПН + ПК порошковой композиции с непрерывно изменяющейся концентрацией ПК по высоте (от 22 до 10 : 1). Мощность ЛВ 18,2 Вт, скорость сканирования ЛИ 17 см/с

изделия с концентрационным градиентом полимерной составляющей в вертикальном направлении. Четко видна градация серого цвета от слоя к слою. На рис. 6.2, *б* представлен поперечный макрошлиф этого образца (более темные участки соответствуют порам). Белой пунктирной линией (показано стрелкой) выделены области между слоями. Также заметно незначительное (рис. 6.2, *а*) расслоение на краях синтезируемого образца.

Анализ внешней формы синтезированных образцов позволяет сделать вывод, что внешняя форма не является правильным параллелепипедом и сужается к основанию. Другими словами, оптимальный режим для средней части концентрационного интервала привел к упомянутому выше расслоению в основании. Однако это сужение в действительности является только кажущимся, так как размер (площадь) основания точно соответствуют зоне лазерной обработки. В верхней же части отчетливо выделяется в виде темного квадрата сама зона лазерного спекания и припекшаяся по краям порошковая композиция. Так как верхние слои соответствуют интервалу

концентраций, где доля металла составляет 18–22, то здесь наблюдался перегрев смеси, что привело к припеканию, т. е. расширению верхней части объема.

Здесь как нельзя более отчетливо проявляется серьезная проблема всего метода СЛС, состоящая в точности воспроизведения геометрической формы фигуры, спроектированной на компьютере (см. также об этом в разд. 4.8). Для порошковой МПК постоянного состава, при оптимальном режиме синтеза, возможно предсказать величину однородного по высоте уширения и учитывать этот факт при последующем цикле синтеза в виде системы допусков. На рис. 6.3, *а* представлено изделие

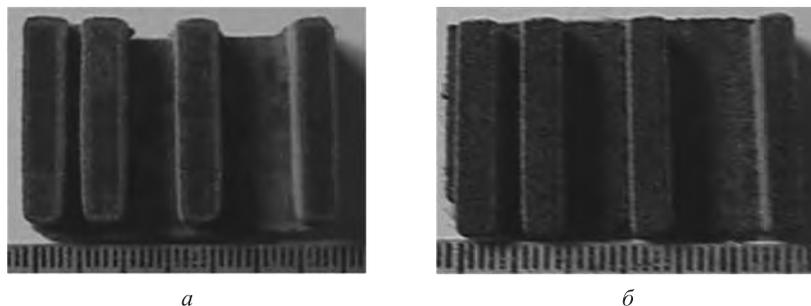


Рис. 6.3. Образцы типа «решетка», порошковая композиция ПЛ + ПК = 6 : 1: *а* — мощность ЛВ 8,8 Вт, скорость сканирования ЛИ 8,5 см/с; *б* — мощность ЛВ 4,5 Вт, скорость сканирования ЛИ 15,7 см/с

«решетка», спеченное из порошковой композиции ПЛ + ПК с постоянной пропорцией составляющих смеси 6 : 1. Видимого по краям и более светлого по цвету припеченного порошка (рис. 4.48) здесь не должно было быть. Однако этот «дефект» легко устраним подбором режима ЛВ. На рис. 6.3 уже показаны подобные образцы «решетка», спеченный с учетом припуска. В ситуации же со значительным разбросом в составе смеси по высоте при синтезе ФГ-изделий избежать видимого нарушения формы невозможно. Как отмечалось в работах [2, 81, 243–246, 342, 464], на геометрические размеры синтезированного изделия и их соответствие номиналу оказывают влияние геометрические параметры лазерного пучка (размер пятна, коэффициент перекрытия), размер фракций и теплофизические свойства порошковой композиции.

Другими словами, если зубцы решетки (рис. 6.3, *б*) расположены очень близко друг к другу, то нежелательное припекание при отсутствии оптимизации приведет к полному слиянию зубцов (см. два крайних слева зубца решетки на рис. 6.3, *а*). Напомним здесь еще ряд важных выводов из разд. 4.8: обеспечить высокую прецизионность при расфокусированном пятне ЛВ с учетом эффектов «прилипания» порошка на краях зоны обработки практически невозможно; очистка изделия от порошка после синтеза возможна лишь для его внешних поверхностей; СЛП предпочтительней для целей формирования тонких структур, нежели СЛС.

На рис. 6.4 представлены результаты измерений плотности и удельного электросопротивления в образцах с чередованием весовых пропорций смеси через 5 и 10 слоев в зависимости от толщины или концентрации ПК. Для таких измерений образцы послойно стачивались. Видно, что с уменьшением концентрации ПК удельное электросопротивление монотонно уменьшается, в то время как плотность образцов имеет явный максимум. Объяснений этому экспериментальному факту пока

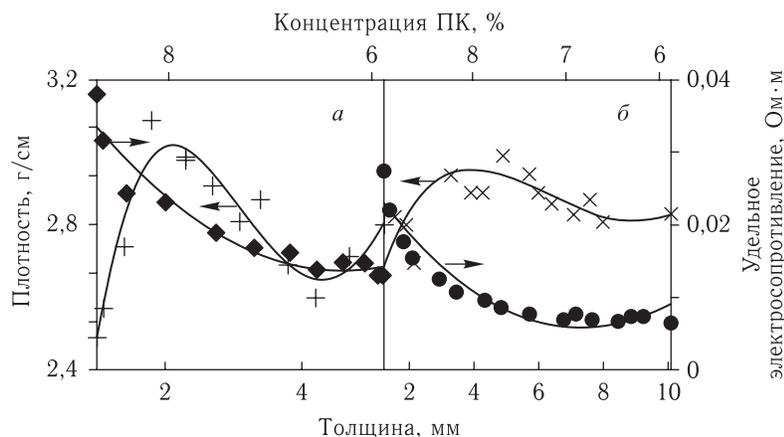


Рис. 6.4. Изменение плотности и удельного электросопротивления по высоте и концентрации ПК в объемном изделии с ФГМ: *а* — чередование пропорций через 5 слоев; *б* — чередование пропорций через 10 слоев

найден не было. Отметим лишь, что при увеличении высоты образцов (т.е. числа слоев одной пропорции) до 10 максимум в значении плотности становится более пологим.

Метод СЛС позволяет конструировать изделия из ФГ-мезоструктур не только за счет изменения концентрации компонентов порошковой композиции. Можно управлять структурой порового пространства, спекая объемные изделия с соответствующей формой расположения «каналов». Например, на рис. 6.5, *а* представлено

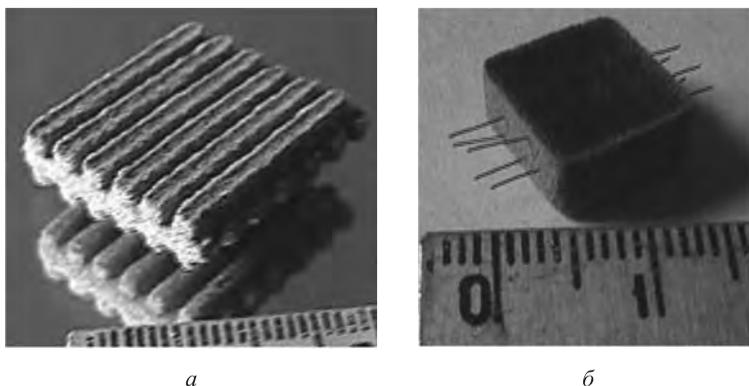


Рис. 6.5. Функциональные градиентные изделия: *а* — образец «чередующаяся решетка», порошковая композиция ПН + ПА = 4 : 1, мощность ЛВ 5,5 Вт, скорость сканирования ЛИ 17 см/с; *б* — образец с медной проволокой, порошковая композиция ПЛ + ПК = 6 : 1, мощность ЛВ 8,8 Вт, скорость сканирования ЛИ 17 см/с

объемное изделие «чередующая решетка», в котором есть «каналы-пустоты» по направлениям *X* и *Y*. В изделие на рис. 6.5, *б* в процессе послойного спекания вставлялась медная проволока, которая могла быть извлечена после синтеза. Таким образом, моделируя на стадии компьютерных расчетов структуру «каналов», можно

создавать специальные фильтрующие элементы. Совмещение в одном объемном изделии градиентов нескольких свойств открывает широкий простор для конструирования.

В соответствии с изложенным, были предложены [352, 471] способы лазерного синтеза ФГ объемных изделий (мезоструктур, MEMS) из порошковых композиций, когда пространственно-переменные, заранее заданные свойства материала в объеме изделия получают путем управляемой подачи порошковых композиций переменного состава. Другим вариантом реализации этого способа является задание пространственно-переменных, заранее определенных свойств материала в объеме изделия путем динамического изменения параметров лазерной обработки (например, мощности ЛИ, скорости и способа сканирования) в процессе изготовления изделия. Последняя модификация стенда для СЛС (см. описание в разд. 2.4) отвечает этим возможностям.

6.3. Лазерный синтез металлополимерных фильтрующих элементов с заданными свойствами

Методом СЛС синтезируются пористые мезоструктуры с очень широкой областью применения [357], а именно:

- элементы газо-/гидроразделительных систем;
- дросселирующие элементы;
- гасители колебаний давления и шумоподавляющие устройства;
- пористые топливные элементы и катализаторы;
- системы термостабилизации;
- пористые системы смешения и распыла.

В настоящем разделе мы обсудим применимость синтезированных мезоструктур в качестве пористых фильтрующих элементов для тонкой очистки жидкостей и газов, которые находят широкое применение в промышленности. Также они могут быть использованы для фильтрации масел и жидкого топлива, соленых и пресных вод, кислот, щелочей, жидких расплавов металлов от продуктов износа и коррозии оборудования, частиц пыли, продуктов осмоления, песка и окалина. В настоящее время [346] изготавливаются многокомпонентные фильтрующие элементы на основе углеродистой или коррозионностойкой стали, металлокерамики, никеля или его сплавов с хромом и молибденом, титана, бронзы, циркония, алюминия, карбидов тугоплавких металлов. Перспективным здесь является использование металлорезины (материал МР) [357]. Общим недостатком таких фильтров является обусловленное технологией прессования ограничение сравнительно простыми формами (пластинки, трубки, конусы, диски и т. п.).

Другими направлениями использования пористых структур являются мембранные технологии [358] и создание дозирующих устройств для фармацевтической (медицинской) промышленности [52, 62, 80]. Так, в работе [80] предлагается синтезировать методом СЛС пористый полимерный имплантат (Drug Delivery Device — DDD) с биоактивным препаратом. При вживлении его в организм пациента осуществляется дозированное растворение препарата. В работах [52, 62] изучалось влияние условий лазерного синтеза на стойкостные свойства DDD, образование прочной стенки и пористой структуры методом SEM. Метиленовый синий был использован в качестве

насыщаемого реагента, его концентрация по объему фильтра спустя некоторое время (от 1 дня до нескольких недель) далее определялась с помощью УФ-спектрометра. Проницаемость образцов измеряли методом ртутной порометрии.

Основными параметрами фильтрующих элементов являются тонкость очистки и проницаемость, которые зависят от материала фильтра, фракционного состава и формы исходного порошка, технологии изготовления фильтра. Среди факторов, влияющих на свойства фильтров, следует назвать и температуру спекания, выбор (тип) фильтруемой жидкости (газа), давление фильтрации, геометрические параметры фильтра, возможность его регенерации. Для сохранения высокой пористости фильтров при спекании в состав порошковой композиции может добавляться от 5 до 30 мас. % наполнителя, который затем можно удалить химически или путем вымывания [347].

Технология СЛС позволяет создавать пористые объемные изделия любой заданной формы и внутренней структуры самого объекта, которые проектируются на стадии компьютерного моделирования в среде известных графических САПР (AUTOCAD, Pro/Engineer, Solid Work и т.д.). В последние годы для технологии СЛС были предложены металлополимерные (МПК) [202], биметаллические [218] и интерметаллидные [263] порошковые композиции, которые могут быть рекомендованы в качестве исходного материала для создания однородных и неоднородных (анизотропных) фильтрующих элементов. Физико-механические свойства объемных изделий из МПК изучались более тщательно [242, 250], поэтому в настоящем разделе обсуждаются условия синтеза фильтрующих элементов, фильтрационные характеристики и перспективы применения именно этих порошковых материалов [343, 345, 351, 444].

Технически реализовать синтез пористых функционально-градиентных объемных изделий возможно, проектируя структуру и направление распространения пор на стадии компьютерной обработки. На рис. 6.6 представлены типы связностей

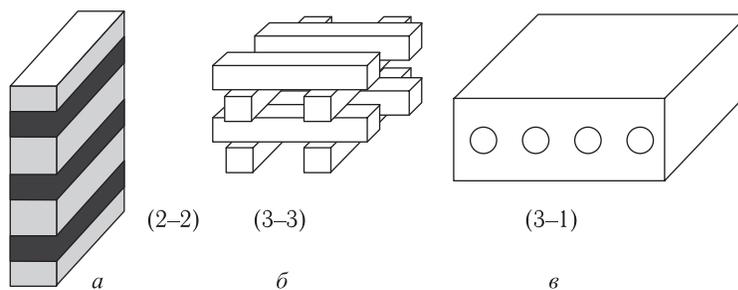


Рис. 6.6. Синтезированные типы связностей: *a* — см. соответствующее данному типу объемное изделие на рис. 6.2, *a*; *b* — см. рис. 6.5, *a*; *в* — см. рис. 6.5, *б*

(см. рис. 6.1), которые уже удалось реализовать в виде объемных изделий из МПК методом СЛС.

Известно, что равномерность распределения проницаемости по площади фильтрации зависит от характера распределения пористости в объеме фильтрующего элемента. Сама методология послойного СЛС создает условия и указывает пути для управления этим параметром, формируя градиент свойств фильтрующего элемента. Представляется перспективным еще на уровне компьютерной визуализации в среде

САПР заранее определять структуру спекаемых объектов и геометрическое расположение материала компонентов. Это позволяет синтезировать объемные изделия, структура и свойства которых изменяются не только в зависимости от направления, а также от координаты в выбранном направлении (как на рис. 6.2, 6.5).

Было предложено применение синтезируемых металлополимерных фильтров вместо металлокерамических фильтров гидрозащиты погруженных электродвигателей установок электроцентробежных насосов ЭЦН (см. патент [348]). Основным требованием, предъявляемым к фильтрующим элементам, здесь является низкая проницаемость по жидкости (масло ПЭД, нефть) и достаточно хорошая проницаемость по газам [349].

На рис. 6.7 представлен внешний вид синтезированных методом СЛС фильтрующих элементов, которые были подвергнуты испытаниям на проницаемость P :

$$P = \frac{Q}{S\Delta Pt}, \quad (6.1)$$

где Q — объем жидкости или газа, прошедших через образец за время t ; ΔP — перепад давления на образце; S — площадь поперечного сечения образца.



Рис. 6.7. Фильтрующие элементы, синтезированные методом СЛС

Методика испытания состояла в том, чтобы вначале пропустить через образец расчетный объем воздуха, затем смочить образец исследуемой жидкостью и вновь пропустить воздух через столб исследуемой жидкости (см. ГОСТ [251]). Смоченный образец фильтра и вода над фильтром имитировали реальный процесс, происходящий в фильтрах гидрозащиты ЭЦН. В конце опыта измерялся объем масла, прошедшего через фильтр. Перепад давления составлял 700 мм водяного столба для сухого фильтра и 2–3,5 кгс/см² для жидкости и смоченного фильтра. Результаты испытаний представлены в табл. 6.1.

Для сопоставления результаты испытаний сравнивались с известными литературными источниками по металлокерамическим фильтрам [350]. В соответствии с [350] проницаемость фильтра из порошка стали, хрома и никеля 0X18 Н10 с самой мелкой фракцией 0,063–0,1 мм, полученного методом спекания под давлением, составляет:

по воздуху — 333–517 м³/(м² · мин · атм);

по жидкости — 1,8–3,7 м³/(м² · мин · атм);

металлокерамического фильтра из никеля Н-2 с фракциями 0,1–0,2 мм:

по воздуху — 517–683 м³/(м² · мин · атм);

по жидкости — 0,8–2,1 м³/(м² · мин · атм).

Таблица 6.1

Результаты испытаний фильтрующих элементов, синтезированных методом СЛС

№	Наименование материала	Проницаемость P , $\text{м}^3/(\text{м}^2 \times$ $\times \text{мин} \cdot \text{атм})$	Исследуемая среда	Относительный коэффициент K/H	Коэффициент проницаемости (расчет) K , мм^2
1	Латунь + + поликарбонат 6 : 1	306,46	Воздух	—	16,1
		33,25	Воздух *	—	138,2
		$0,271 \cdot 10^{-3}$	Масло ПЭД	$2,17 \cdot 10^{-3}$	1,06
2	Латунь + + припой + + канифоль 60 : 40 : 1	375,15	Воздух	—	27,6
		36,6	Воздух *	—	99,7
		$0,99 \cdot 10^{-3}$	Масло ПЭД	$7,92 \cdot 10^{-3}$	1,4
3**	Никель + + полиамид 4 : 1	—	Воздух	—	—
		13,84	Воздух *	—	26,1
		$0,174 \cdot 10^{-3}$	Масло ПЭД	$1,39 \cdot 10^{-3}$	0,72***
4	Никель + + припой + + канифоль 40 : 10 : 1	429,4	Воздух	—	20,9
		38,44	Воздух *	—	—
		$0,15 \cdot 10^{-2}$	Масло ПЭД	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,2

Примечание: * воздух пропускаться через смоченный фильтр; ** наблюдалось разрушение структуры при давлении $3,5 \text{ кгс/см}^2$; *** пропускал воду.

Таким образом, проницаемость по воздуху испытываемых фильтров сопоставима с проницаемостью фильтров из стали 0X18 Н10 и несколько ниже, чем у фильтров Н-2.

Оценка относительного коэффициента проницаемости может быть сделана согласно закону Дарси (4.22):

$$\frac{K}{H} = \frac{Q\mu}{S\Delta P t}, \quad (6.2)$$

где H — высота фильтра, μ — динамическая вязкость фильтруемой среды. Поскольку $\mu = \nu\rho$, то полагая плотность масла в том и другом случаях близкой, можно заменить при сравнении μ на ν . Для стали 0X18 Н10 относительный коэффициент проницаемости по жидкости составит, учитывая, что $\nu = 2,5 \text{ сст}$, $K/H = 4,5\text{--}9,25 \text{ м}^3 \times \times \text{сст}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин} \cdot \text{атм})$ Для никеля Н-2: $K/H = 2\text{--}5,25 \text{ м}^3 \cdot \text{сст}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин} \cdot \text{атм})$.

Изменяя степень (п-п-типы по терминологии [114, 356]) связности, удастся варьировать (заметим, до определенного предела! см. разд. 4.8) пространственное распределение пор и проницаемость фильтрующего элемента. Генерация пористости трехмерных объектов может быть осуществлена путем компьютерного расчета гетерогенной структуры многофазной порошковой композиции.

Послойное СЛС по различным контурам обхода (см. рис. 2.4, меандр, растр и т. д.) позволяет сформировать текстуру как отдельных монослоев, составляющих все изделие, так и ход (связность) пор внутри (по поверхности) синтезируемого объема.

Геометрическая дискретизация в декартовой (цилиндрической, сферической) системах координат 2-мерных поверхностей, из которых и строится 3-мерное изделие (фильтр), также будет влиять как на топологию расположения отдельных блоков, так и основных свойств всего изделия [341, 343, 352].

В соответствии с законом Дарси (6.2) чистая проницаемость K имеет размерность $[\text{мм}^2]$ и ее изменение в зависимости от количества протекаемой жидкости или газа представлено на рис. 6.8.

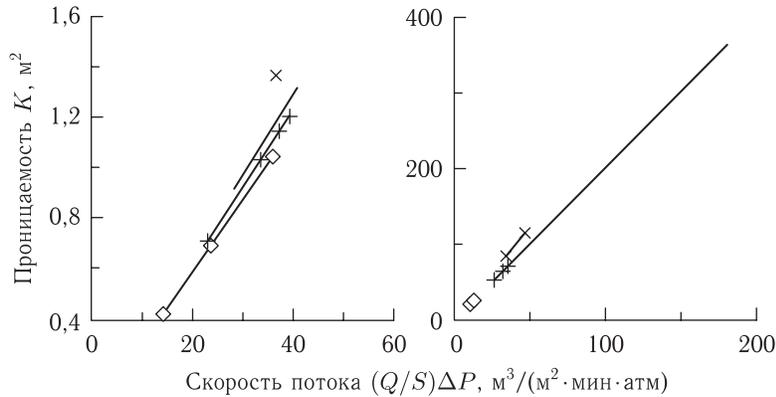


Рис. 6.8. Изменения проницаемости среды K от приведенного параметра потерь $Q/(S\Delta P)$ для масла (а), масла + воды (б). Режимы испытаний см. по табл. 6.1: 1 — \times ; 2 — $+$; 3 — \diamond ; 4 — \circ

Как видно из рис. 6.8, угол наклона для различных типов фильтрующих элементов остается практически постоянным. Это говорит о том, что фильтруемая среда (воздух, вода, нефть) не приводит с течением времени к значительной деградации свойств фильтрующих элементов. Известна полуэмпирическая зависимость Козени-Кармана:

$$K = \frac{Cf\theta^3}{S_0(1-\theta)^2}, \quad (6.3)$$

в соответствии с которой пористость θ и проницаемость K связаны между собой, где Cf — формфактор каналов пор, а S_0 — открытая пористость фильтра.

6.3.1. Старение и стойкость изделий, синтезируемых методом СЛС из МПК.

Существуют следующие основные методики исследования свойств фильтрующих элементов: определение газовой проницаемости, открытой пористости, размеров зерна и механических свойств (модуль Юнга, пределы упругости и разрушения) синтезируемых ФЭ [357]. Некоторые из названных параметров для МПК были изучены ранее (гл. 4, разд. 4.10).

Было предложено использование интеллектуальных (smart) фильтров в нефтегазовой промышленности. Основная задача этих фильтров — в агрессивных условиях окружающей среды (повышенные температуры, давления, трибомеханический и коррозионный износ) осуществлять отделение сопутствующих газов при нефтедобыче. После прохождения лабораторных фильтрационных испытаний они показали уникальные характеристики по ряду параметров [351]. Поэтому синтезированные методом СЛС *однородные* фильтрующие элементы были рекомендованы и успешно прошли полевые испытания в качестве фильтров гидрозащит на нескольких нефтя-

ных месторождениях. Временные рамки при проведении испытаний с исследуемыми фильтрами были существенно перекрыты по сравнению с фильтрами, синтезируемыми методами порошковой металлургии.

Известно, что грунтовые (пластовые) воды нефтяных месторождений являются агрессивной средой, в которой в процессе эксплуатации может происходить коррозия и последующее разрушение фильтрующих элементов. По этой причине, например, металлические фильтры гидрозащиты погруженных электродвигателей установок электроцентробежных насосов выходят из строя уже через 6 месяцев эксплуатации. Традиционно, для защиты оборудования нефтяных скважин от коррозионных разрушений, используют различные ингибиторы, которые закачивают в нефтеносные пласты или подают в трубы, откуда они далее увлекаются нефтью.

Проведенный в сотрудничестве с кафедрой органической химии СамГУ и кафедрой «Машины и оборудование нефтяных и газовых промыслов» СамГТУ анализ химического состава пластовых вод показал, что концентрация сероводорода в них превышает все допустимые нормы (табл. 6.2, графа 4). Следовательно, основным коррозионным агентом является сероводород. На основании полученных результатов в соответствии с установленными требованиями была приготовлена модель пластовой воды с концентрацией сероводорода 2000 мг/дм³. При сопоставлении содержания сероводорода в пластовой и модельной водах пришли к заключению, что в течение суток выдерживание образцов в искусственно насыщенной сероводородом воде, соответствует 20–25 суткам эксплуатации в производственных условиях.

Таблица 6.2

Химический состав пластовой воды (Красноярское месторождение)

Пласт (№ скважины)	Дата отбора	НСО ₃ ⁻ , мг/л	Cl ⁻ , мг/л	SO ₄ ²⁻ , мг/л	Ca ²⁺ , мг/л	H ₂ S, мг/л	Общая жесткость, мг-экв/л	pH
Б ₂ (504) (данные независимых авторов)	IX 1991	286,7	141 728,0	1441,1	5951,9	—	—	—
Наши исследования	V 2003	244,1	151 360,0	4144,6	9859,7	107,6	717,5	5,68

Для испытаний были подготовлены модели пластовой воды с различными концентрациями сероводорода и образцы фильтров стандартных размеров в виде цилиндра диаметром ~ 10 мм и высотой ~ 20 мм, как однородные, так и неоднородные, т. е. анизотропные по высоте, по три на каждый опыт (рис. 6.9, 6.10). Эксперименты по ускоренному старению образцов в условиях сероводородной коррозии осуществлялись при температуре 10 °С в течение 2, 4 и 6 месяцев, что соответствует 1,5, 3,5 и 5 годам эксплуатации. Еще одна серия аналогичных образцов была приготовлена для изучения старения в условиях более активной коррозии (при повышенной температуре 80 °С).

Поскольку связующим звеном при лазерном спекании металлополимерных (металл — латунь) порошковых композиций является поликарбонат (марки ЛЭТ), изучалось влияние марки полимера (ЛЭТ-7,0 или ЛЭТ-3,5 — более высокая молекулярная масса) на прочностные свойства фильтров. При этом режимы лазерного спекания фильтров с поликарбонатом разных марок были выбраны одинаковыми, поскольку



Рис. 6.9. Общий вид однородных по высоте фильтрующих элементов. Слева на право: 1 – размер фракции 63–100 мкм, высота приращения по слоям $h = 200$ мкм; 2 – 100–160, $h = 200$ мкм; 3 – 63–100 мкм, $h = 100$ мкм; 4 – < 50 мкм, $h = 200$ мкм



Рис. 6.10. Общий вид неоднородных по высоте фильтрующих элементов. Слева на право: 1 – 63–100 мкм, $h = 200$ мкм (9 вертикальных цилиндров-каналов видны как «белесые» пятна на поверхности); 2 – 63–100 мкм (const), $h = 100, 150, 200, 250, 300$ мкм по 3 мм; 3 – изменялся размер: $< 50, 50-63, 63-100, 100-160$ мкм по 4 мм, $h = 200$ мкм

их оптимизация проводилась ранее (мощность ЛВ 10 Вт, скорость сканирования ЛИ 11,5 см/с, при расфокусировке лазерного пучка) [242].

Наконец, так как метод СЛС позволяет смоделировать на стадии компьютерного проектирования градиент свойств будущего изделия, были подготовлены серии образцов (по три на опыт) для измерения проницаемости (пористости) ФГ-фильтров в сравнении с полученными ранее данными по проницаемости (пористости) однородных фильтров из МПК. В частности, на рис. 6.9, 6.10 представлен внешний вид образцов однородных (рис. 6.9) и неоднородных (анизотропных) (рис. 6.10) по высоте фильтрующих элементов.

Исследования показали, что при одних и тех же режимах спекания при переходе от МПК-7,0 к МПК-3,5 термоустойчивость МПК повысилась, очевидно за счет более высокой молекулярной массы ЛЭТ-3,5. Образцы МПК-7,0 успешно выдержали испытание на старение в течение первых 4 месяцев: количество гель-фракции оставалось практически без изменения. Следовательно, данный материал может быть рекомендован для изготовления фильтров гидрозащиты погруженных электродвигателей ЭЦН на нефтепромыслах Заполярья.

На рис. 6.11 представлены результаты стойкостных испытаний однородных по высоте фильтров. Как видно, вследствие сероводородной коррозии содержание гель-фракции, как показали результаты экстракции на аппаратах Сокслета, возрастает

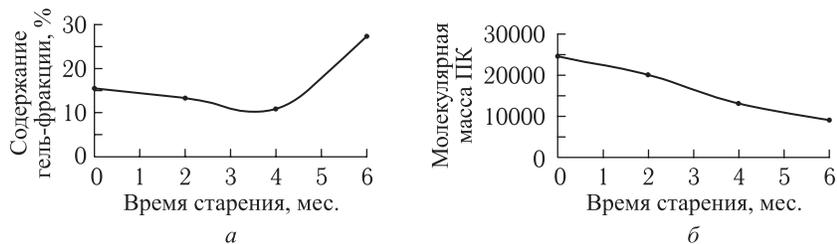


Рис. 6.11. Изменение содержания гель-фракции (а) и молекулярной массы ПК (б) в образцах МПК-7,0 в процессе старения

почти в 2 раза, причем в последние два месяца испытаний, в то время как молекулярная масса равномерно по времени падает в 2–2,5 раза. Это говорит о наличии процессов деструкции исходного полимера (ЛЭТ-7,0), вследствие которых происходит ухудшение физико-механических характеристик фильтров.

Испытания на старение МПК-3,5 при $T = 10^\circ\text{C}$ показали, что в течение первых 2 месяцев значительно возросла вероятность процессов гелеобразования и химической деструкции: содержание гель-фракции увеличилось в $\sim 2,5$ раза, а молекулярная масса снизилась в ~ 2 раза. При этом образцы стали более рыхлыми по структуре, о чем свидетельствуют данные по плотности и открытой пористости (рис. 6.12). На коэффициенте абсолютной газопроницаемости образцов это отразилось незначительно — его величина снизилась на $\sim 15\%$, возможно из-за нарушения однородности материала.

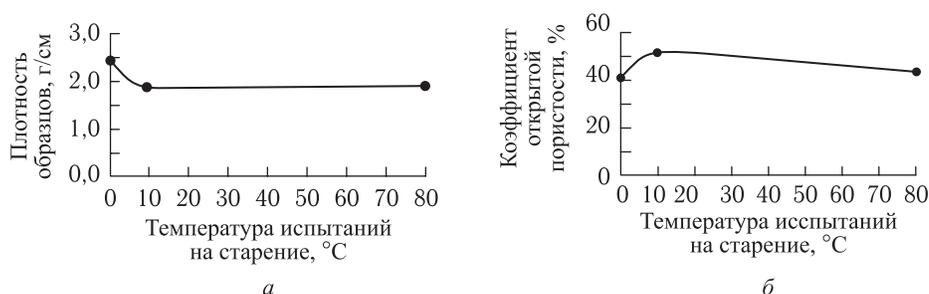


Рис. 6.12. Зависимость плотности (а) и коэффициента открытой пористости (б) образцов МПК-3,5 от температурного режима старения

Повышение температуры испытаний МПК-3,5 до 80°C после двух первых месяцев старения привело к более ощутимым изменениям: содержание гель-фракции возросло в 6–7 раз, а молекулярная масса снизилась в 6–8 раз (рис. 6.13). При этом плотность образцов снизилась незначительно ($\sim 1,2$ раза), хотя доля открытых пор осталась практически неизменной. Величину коэффициента абсолютной газопроницаемости для таких образцов оценить не удалось из-за значительного снижения их прочности.

В табл. 6.3 представлены результаты экспериментальных измерений плотности, проницаемости (пористости) функционально-градиентных фильтров в сравнении с полученными ранее данными по проницаемости (пористости) однородных фильтров из МПК.

Таблица 6.3

Плотность, пористость и газопроницаемость образцов из МПК-7,0 и МПК-3,5

Марка ПК в смеси МПК (№ образца по таблице)	Размер частиц МПК, мкм	Высота приращивания слоев при СЛС, h , мкм	Плотность ρ_1 (метод гидростатического взвешивания), г/см ³	Плотность ρ_2 (метод жидкого насыщения), г/см ³	Общая пористость $P_{об}$ (расчитанная из ρ_1), %	Общая пористость $P_{об}$ (расчитанная из ρ_2), %	Коэффициент открытой пористости $K_{п}$, %	$\Delta K_{п}$, %	Удельный объем пор, см ³	Коэффициент абсолютной газопроницаемости, Кл, мдарси
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ЛЭТ-7,0	< 63	200	3,38	3,03	25,64	33,19	31,43	31,54	0,10	16711
ЛЭТ-7,0*	< 63	200	3,93	—	13,43	—	—	—	—	20945
Однородные образцы из МПК на основе ЭТ-3,5										
ЛЭТ-3,5 (№ 1)	63–100	200	3,37	2,68	25,80	40,95	33,32	7,64	0,28	28616
ЛЭТ-3,5 (№ 2)	100–160	200	3,26	2,16	28,27	52,42	46,13	7,56	0,44	32819
ЛЭТ-3,5 (№ 3)	63–100	100	3,22	2,46	29,00	45,89	42,46	6,71	0,45	23511
ЛЭТ-3,5 (№ 4)	< 50	200	—	1,90	—	58,13	29,28	6,28	0,27	13576
Неоднородные (анизотропные по высоте) образцы из МПК на основе ЭТ-3,5										
ЛЭТ-3,5 (№ 5)	63–100	200	—	2,30	—	49,41	45,26	8,09	0,40	31124
ЛЭТ-3,5 (№ 6)*	100	100, 150, 200, 250, 300 (по 3 мм)	—	2,15	—	52,67	40,50	7,65	0,39	24926

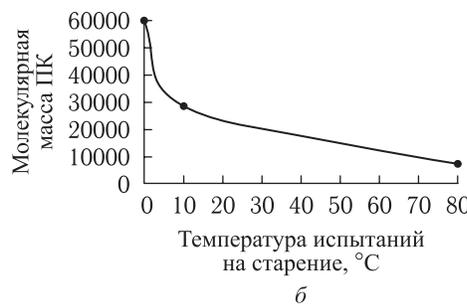
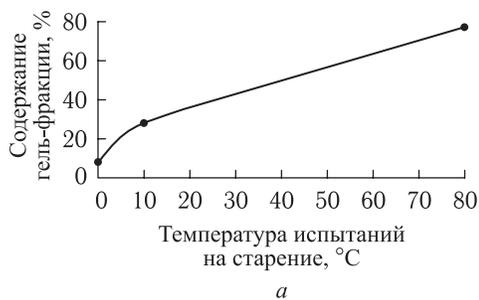


Рис. 6.13. Зависимость содержания гелевой фракции (а) и молекулярной массы ПК (б) в образцах

Таблица 6.3 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Неоднородные (анизотропные по высоте) образцы из МПК на основе ЭТ-3,5										
ЛЭТ-3,5 (№ 7)	< 50, 50-63, 63-100, 100-160 (по 4 мм)	200	—	1,99	—	56,22	52,40	7,53	0,52	30388
После коррозионных испытаний образцы из МПК на основе ЭТ-3,5										
ЛЭТ-3,5 (№ 1) **	63-100	200	—	1,9923	—	56,1119	47,8580	6,7866	0,5098	28822
ЛЭТ-3,5 (№ 2) **	100-160	200	—	1,8104	—	60,1190	53,4857	8,9540	0,4781	24105
ЛЭТ-3,5 (№ 3) **	63-100	100	—	1,8286	—	59,7180	52,5972	8,3144	0,4719	25753
ЛЭТ-3,5 (№ 1) ***	63-100	200	—	1,9745	—	56,5040	38,7336	11,8711	0,5059	—
ЛЭТ-3,5 (№ 2) ***	100-160	200	—	1,8669	—	58,8743	46,3945	11,1709	0,6794	—
ЛЭТ-3,5 (№ 3) ***	63-100	100	—	1,8609	—	59,0065	45,3688	10,0358	0,7344	—

Примечания: * После испытаний на проницаемость воздухом пропитанных маслом образцов, согласно ГОСТ 25283-93; ** после 2 месяцев старения при $T = 10^\circ\text{C}$; *** после 2 месяцев старения при $T = 80^\circ\text{C}$

Показано, что изменение толщины спекаемого слоя или варьирование различных фракций поликарбоната по высоте, а также неравномерное спекание по объему не отразились существенным образом на внутренней структуре изделия — пористость и газопроницаемость изменялись незначительно.

Были проведены также имитационные испытания, в ходе которых пропускали воздух через предварительно смоченный машинным маслом образец. Смоченный образец фильтра и вода над ним имитировали реальный процесс, происходящий в фильтрах гидрозашиты погруженных электродвигателей установок электроцентробежных насосов ЭЦН.

Сопоставляя основные показатели композиционного материала (плотность и общую пористость) до и после испытаний на проницаемость, установили, что плотность образцов в процессе испытаний увеличилась на 16,4%, а пористость уменьшилась почти в 2 раза (на 47,6%). Это можно объяснить образованием трехмерной сетчатой структуры, что подтверждают и результаты экстракции на аппаратах Сокслета.

6.3.2. Численное моделирование изотропных и анизотропных фильтрующих элементов, синтезируемых методом СЛС. Традиционным способом континуального аналитического описания пропускной способности пористых сред является закон Дарси (4.22). Так, физический смысл методики ГОСТа 26450.2–85 сводится к измерению объема (расхода) Q жидкости или газа, прошедшего через образец высотой H за единицу времени. Сам закон Дарси является упрощенной формой системы уравнений Навье–Стокса. Заметим, что в рамках континуального подхода практически невозможно описать аналитически строго сложную пористую структуру среды (в данном случае фильтра), а тем более смоделировать градиент свойств (структуры). Зато такой подход позволяет проводить интуитивно прозрачный анализ и получать физически ясные результаты.

Был выполнен сравнительный численный анализ возможностей «тяжелых» профессиональных пакетов прикладных программ — «ANSYS» [420] и «FEMLAB» [471] применительно к задачам гидродинамики потоков в пористых средах, какими и являются синтезируемые фильтрующие элементы [476, 477]. В указанных профессиональных пакетах пористая среда моделируется с помощью понятия о «распределенном дополнительном сопротивлении», создаваемом пористой средой при движении через нее жидкости или газа (рис. 6.14). Это распределенное сопротивление R (или добавочный градиент давления) должен быть задан в каждой точке расчетной среды самим исследователем. Брать его необходимо (и это одна из трудностей) из эксперимента или из каких-либо интуитивных соображений. Конечно, ANSYS позволяет смоделировать зерна пористой среды в виде шариков (или других правильных тел) и провести расчет обтекания на отдельном шарике произвольной формы. Такой расчет на группе шариков мы планируем сделать в дальнейшем, чтобы выявить основные закономерности течения. Однако, когда число шариков (зерен) стремится к сотням тысяч, провести расчет течения между всеми шарами становится практически невозможным [475].

По этой причине система уравнений движения для плоской задачи течения была записана в виде

$$\frac{\partial P}{\partial x_i} = \rho g_i + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\mu \frac{\partial V_i}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial(\rho V_i V_j)}{\partial x_j} + R_i, \quad i, j = 1, 2, \quad (6.4)$$

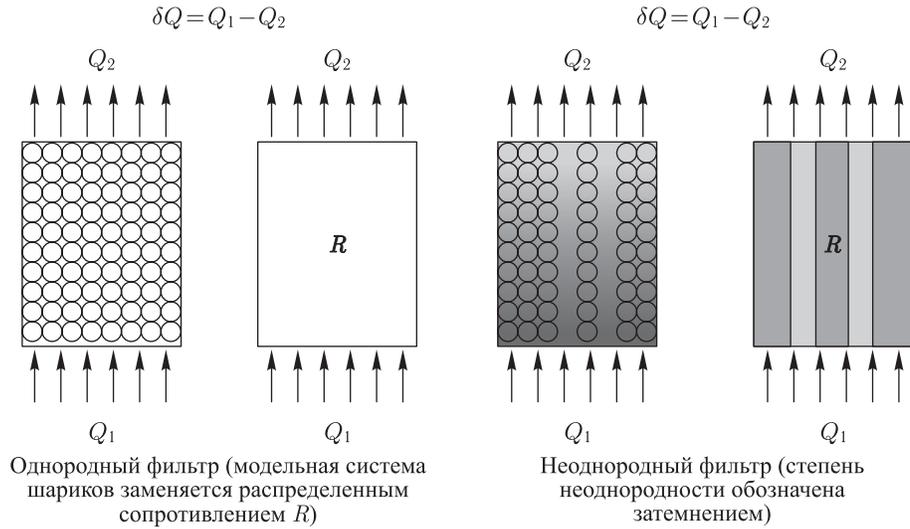


Рис. 6.14. Подходы к моделированию проницаемости пористой среды

и дополнена уравнением неразрывности

$$\frac{\partial(\rho V)_i}{\partial x_i} = 0, \quad i = 1, 2. \quad (6.5)$$

В этой системе уравнений искомыми являются компоненты скоростей потока V_1 и V_2 , давление P . В ANSYS считаются известными размеры расчетной области (геометрические характеристики фильтрующего элемента) и физические свойства потока: плотность ρ , динамическая вязкость μ и сила тяжести g . На границе расчетной области задается известный из экспериментов перепад давления δQ .

Как отмечалось ранее, распределенное сопротивление R_i должно быть задано при расчете исходя из экспериментальных данных, часто полученных в линейном приближении (см. (6.4)). В действительности система уравнений должна быть двух- (а то и трех-) мерной, и это серьезная проблема при численном расчете.

Пакет ANSYS FLORTAN CFD [420] имеет несколько конечных элементов для описания данной ситуации. Так элементы 2D FLORTAN 141 (двумерный) и 3D FLOTRAN 142 (трехмерный) распределенное сопротивление, заданное к единице объема определяют так:

$$R_i = \frac{\partial P}{\partial x_i} = - \left(K \rho V_i |V| + \frac{f}{D_h} \rho V_i |V| + C \mu V_i \right), \quad i = 1, 2. \quad (6.6)$$

Здесь первое слагаемое описывает пространственно распределенное сопротивление, второе — трение на стенках, третье — проницаемость. Сложность адаптации пакета ANSYS к реальной физике явления состоит в том, что модуль скорости потока равен компоненте скорости ($|V| = V_i$) только при одномерном движении, для более общего случая $K \rho V |V| = K \rho V_i |V_i| \phi$. Погрешность ϕ в некоторых случаях может быть весьма большой [475].

Элементы FLUID 141 и FLUID 142 также имеют возможность учета насосного надува:

$$\frac{\partial P}{\partial x_i} = C_1 + C_2 |V_i| + C_3 V_i^2. \quad (6.7)$$

Однако задание распределенного сопротивления с помощью этой формулы дает правильные расчеты только при неотрицательных значениях скоростей по расчетному полю и в отсутствии турбулентностей. Получается, что фактически турбулентность в пористой среде ANSYS вообще не считает.

Пакет FEMLAB (COMSOL AB) [474] является конечно-элементным расширением пакета MATLAB и отличается рядом уникальных возможностей. Можно самостоятельно аналитически задать вид уравнения или систему уравнений, можно комбинировать уравнения из различных разделов физики (multi physic). Наконец, любые краевые условия и параметры задачи (уравнения) можно задавать функционально или параметрически, используя все возможности пакета MATLAB.

Поэтому, записав уравнение движения (6.4), (6.5) в системе FEMLAB, можно пытаться моделировать распределенное сопротивление R_i . Более того, функционально можно задать вязкость μ , привнеся в расчет тем самым элементы турбулентности, т. е. считать, что эффективная вязкость $\mu_{\text{eff}} = \mu + \mu_{\text{T}}$ складывается из кинематической и динамической (турбулентной) составляющей. Этот подход известен как k - ε -приближение [475].

Следующим этапом моделирования была предложенная оригинальная графо-расчетная методика. Смысл ее сводится к тому, чтобы не пытаться моделировать структуру фильтрующего элемента в виде набора простейших частиц (шариков, цилиндров и пр.) или «доставать» из опыта параметр, описывающий сопротивление среды течению жидкости или газа. На рис. 6.15 на примере СЛС пористой керамики рассмотрена предлагаемая процедура. Необходимо взять фото «шлифа» (поперечное

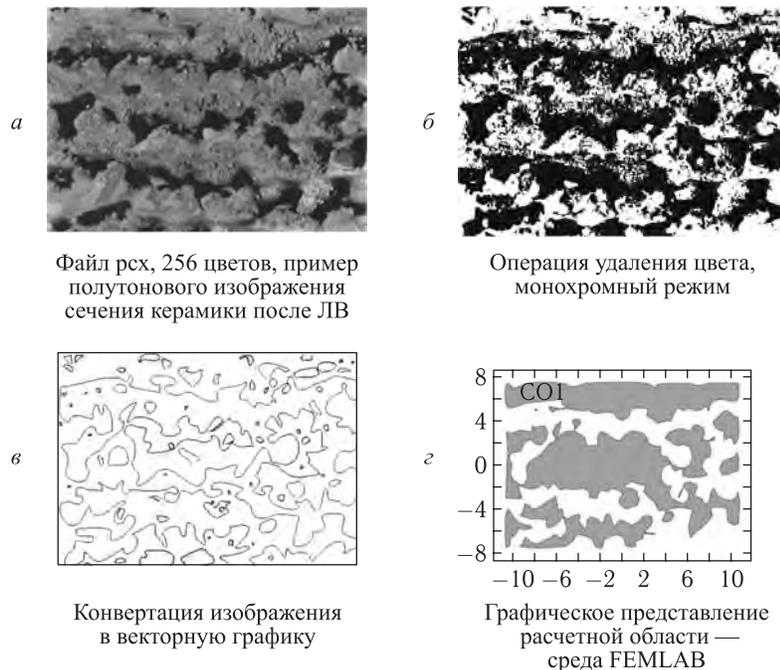


Рис. 6.15. Процедура графо-расчетной методики

сечение) пористой структуры (рис. 6.15, *a* — увеличение $\times 20$, шкала 0,5 мм), обработать полученное изображение макроструктуры средствами графических пакетов, трансформировав данные о микроструктуре сечения в векторный формат (см. операции на рис. 6.15, *б–г*); скомпилировать файл векторной графики средствами ANSYS или FEMLAB. Важно подчеркнуть, что такой подход решает проблемы адекватности графического описания расчетной области и реальной пористой среды (среда берется из эксперимента). Более того, теперь структура пор в принципе может быть любой — однородной или анизотропной, поскольку задача введения распределенного сопротивления и его определения полностью отпадает.

На базе данной методики была разработана рабочая программа расчетов для определения протоковых характеристик фильтрующих элементов, как однородных (изотропных) так и анизотропных, для фильтров цилиндрической формы. Пример процедуры преобразования в CAD-файл для расчетов в FemLab, для реальных фильтров цилиндрической формы, синтезированных методом СЛС, представлен на рис. 6.16. С этого момента проблема практически уже решена средствами стан-

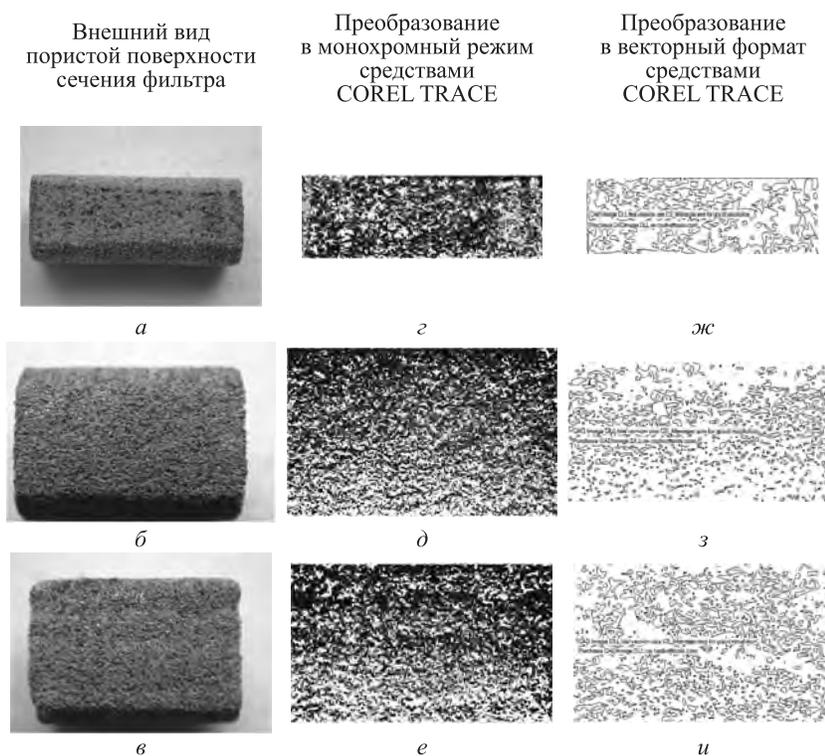


Рис. 6.16. Схема преобразования полутонового рисунка внутреннего сечения фильтра в векторный формат представления данных: *a* — однородный по высоте фильтр из МПК Ni + ПА = 4 : 1; *б* — анизотропный по высоте фильтр из МПК латунь + ПК = 6 : 1; *в* — анизотропный по направлениям фильтр из МПК латунь + ПК = 6 : 1

дартной подпрограммы, имеющейся в пакете FemLab (см. пример файла процедуры pore.fl).

Фактически на рис. 6.17 приведен результат расчета для одного из внутренних сечений фильтра, геометрические параметры которого известны, как и местоположение данного сечения. Здесь было взято сечение фильтра из МПК Ni + ПА = 4 : 1, изображенное на рис. 6.16, а, г, ж.

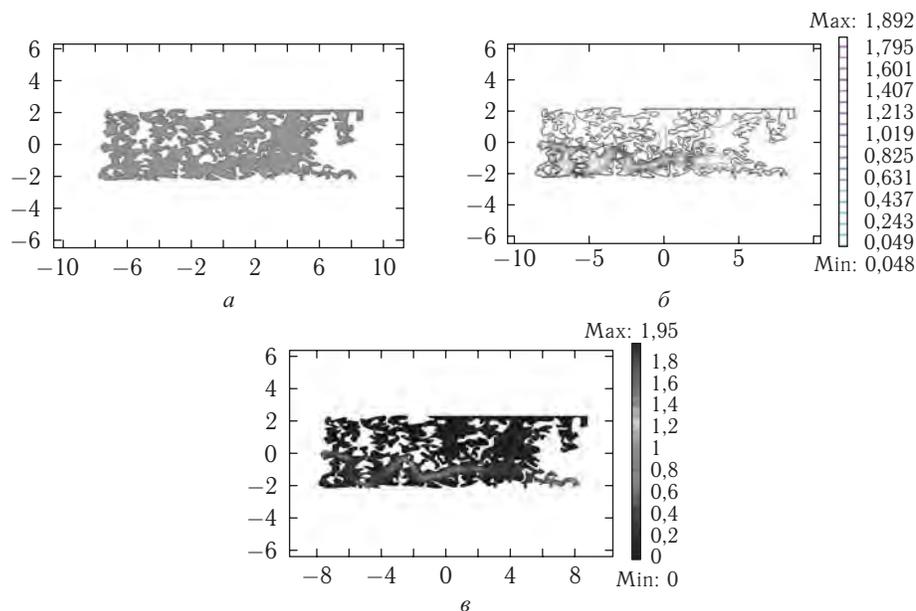


Рис. 6.17. Результаты расчета стандартной подпрограммы в среде FemLab-pore.fl: а — графическое представление расчетной области в среде FemLab; б — схема течений по системе пор в данной сечении; в — перепад давлений между входом и выходом фильтра по данному сечению

Далее следует провести суммирование (интегрирование) протоковых характеристик по всем сечениям фильтра, что позволит определить общий расход и осуществить сравнение с имеющимися у нас экспериментальными данными по этим фильтрам (табл. 6.3).

Очевидно, что такие расчеты требуют привлечения более мощных вычислительных ресурсов, поскольку расчет даже одного из сечений занимает более трех часов работы персонального компьютера. Между тем, разработанная методика расчетов является довольно общей и практически реализуемой. Использование среды Femlab позволяет понять физику гидродинамических процессов в пористой среде. Показана возможность целенаправленного управления характеристиками фильтрующего элемента до опыта.

6.3.3. Послойный лазерный синтез фильтрующих элементов с каталитическими вставками (ФГ мезо- и нано- (smart) структуры). В связи с упоминавшимся ранее развитием мембранных технологий [358] в биологии, химии, фармацевтике и других областях, синтезируемые методом СЛС фильтрующие элементы могут быть дополнены комплексом каталитических характеристик. Отметим, что в связи с активным развитием нанотехнологий, этот вопрос особенно актуален [481]. В [344, 353] проводились работы по исследованию действия ЛИ на каталитическую

активность ряда катализаторов, с целью последующего внедрения их в пористые мезоструктуры, синтезируемые методом СЛС.

В промышленности широко применяется методика получения мелкодисперсных металлических катализаторов, основанная на восстановлении порошкообразных оксидов при термическом разложении нитратов, карбонатов и других легко разлагающихся солей [359]. Одним из новых направлений в области синтеза металлических катализаторов может стать способ, включающий стадию разложения солей под действием ЛИ. Изучалась возможность получения металлического никелевого катализатора через стадию разложения нитрата никеля ЛИ с последующим использованием его в качестве каталитических элементов сложной формы.

В качестве исходного материала для исследований использовался кристаллогидрат нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и кристаллогидрат сульфата никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4055–48). Источником скоростного нагрева были CO_2 -лазер (ИЛГН-701, длина волны 10,6 мкм) и лазер на YAG:Nd (Квант-60, длина волны 1,06 мкм, работавший в непрерывном режиме).

На рис. 6.18 представлена поверхность исходного материала и дорожки после проходов ЛИ. Как видно, цвет кристаллогидрата (голубой) после ЛВ изменяется,

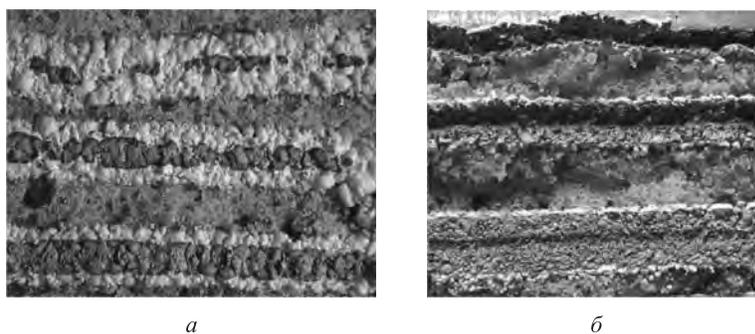


Рис. 6.18. Лазерный синтез оксидных катализаторов: *a* — кристаллогидрат нитрата никеля; *б* — кристаллогидрат сульфата никеля

более светлые края по бокам проходов (рис. 6.18, *a*) свидетельствуют о незаконченности процесса синтеза в этих местах. Если режим ЛВ был достаточно большой интенсивности (верхние проходы на рис. 6.18, *б*), то в свободно насыпанном порошке остаются «канавки» с углублениями.

Эффект полного разложения соли никеля достигался на различных режимах ЛО за счет изменения мощности ЛИ, скорости перемещения лазерного пучка по поверхности. Наконец, слои могли обрабатываться также и с разным количеством проходов. Сканирование лазерного пучка происходило по меандру при обработке на СЛС-стенде с длиной волны 1,06 мкм.

При разложении кристаллогидрата нитрата никеля под действием излучения CO_2 -лазера наблюдался процесс испарения воды, входящей в кристаллогидрат, так как вода активно поглощает излучение с длиной волны 10,6 мкм. Кроме этого, прослеживался процесс испарения с поверхности расплава самой соли, поэтому важным параметром процесса ЛО являлась толщина насыпаемого слоя порошка. При малой толщине слоя кристаллогидрат нитрата никеля испарялся полностью. При большой

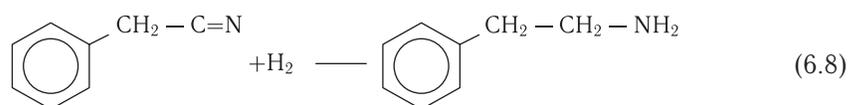
толщине слоя порошка ЛИ не проникает на всю глубину и полного разложения всего насыпанного слоя не наблюдается. Поэтому для мощности ЛИ $\sim 35\text{--}55$ Вт и скорости перемещения координатного стола $\sim 600\text{--}1000$ мм/мин оптимальной оказалась толщина насыпаемого слоя ~ 3 мм.

Еще одним важным параметром является число проходов сканирования лазерного пучка. При больших скоростях сканирования (~ 1000 мм/мин) за один проход не происходит полного испарения воды на облучаемой площади, поэтому необходимо обрабатывать один и тот же слой несколько раз. Из табл. 6.4 видно, как различие режимов обработки влияет на каталитические свойства получаемого оксида.

При обработке на Nd-YAG-лазере даже максимальной мощности недостаточно для полного испарения воды за один проход, так как излучение с длиной волны 1,06 мкм, наоборот, эффективно поглощается металлом и слабо поглощается водой. В частности, при малых скоростях сканирования ЛИ по поверхности кристаллогидрата нитрата никеля наблюдается лишь его расплавление и энергии ЛВ не хватает на последующее разложение. Поскольку механизм поглощения ЛИ материалом здесь явно другой, то во избежание образования жидкой фазы в процессе разложения, приходилось предварительно просушивать кристаллогидрат нитрата никеля в муфельной печи при температуре 60°C в течение 2 ч и далее разлагать со скоростью сканирования лазерного пучка ~ 2000 мм/мин.

Проверку каталитических свойств после ЛВ проводили на реакции гидрирования бензилцианида до фенетиламина. Эта реакция широко применяется в промышленности, так как фенетиламин является важным полупродуктом в синтезе антидиабетических лекарств. Для сравнения результатов наших экспериментов с традиционной методикой синтеза, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ разлагался также путем нагрева в муфельной печи по схеме: нагрев до 110°C в течении 24 ч, с подъемом температуры со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 500°C и доведением получаемого образца оксида никеля до постоянного веса.

Далее мелкодисперсный металлический никель получали из оксида никеля путем восстановления в токе водорода при 300°C в течение 6 ч. Приготовленные данным способом образцы катализатора испытывали в реакции гидрирования бензилцианида (БЦ) до β -фенетиламина (ФА):



Гидрирование бензилцианида проводили в автоклаве, снабженном магнитной мешалкой, при температуре 130°C , давлении 45 атм и весовом отношении бензилцианид:катализатор = 1 : 0,07. Продолжительность опыта составляла 120 мин. Катализат анализировали методом газожидкостной хроматографии на насадочной колонке (хроматрон N-AW-DMCS), заполненной сорбентом — 5% ХЕ-60. Активность катализатора оценивали по степени конверсии бензилцианида, селективность — по содержанию в катализате β -фенетиламина.

Результаты исследования для сравнения каталитических свойств никелевых катализаторов приведены в табл. 6.4. Из таблицы видно, что образцы катализаторов, полученные разложением соли под действием ЛЮ обладают более высокой катали-

Таблица 6.4

Степень конверсии (K) БЦ и селективность реакции (S) в присутствии Ni-катализатора, полученного по различным методикам

Способ получения катализатора	K , %	S , %
Нагрев в муфельной печи	77,5	74,2
Разложение излучением CO ₂ -лазера, мощность 50 Вт, скорость сканирования 1000 мм/мин, толщина слоя порошка 3 мм, 3 прохода обработки	98,3	77,5
Разложение излучением CO ₂ -лазера, мощность 45 Вт, скорость сканирования 200 мм/мин, толщина слоя порошка 3 мм, 1 проход обработки	84,6	87,5
Разложение излучением Nd-YAG лазера, мощность 15,1 Вт, скорость сканирования 2025 мм/мин, толщина слоя порошка 1–2 мм, 2 прохода обработки	98,7	83,5

тической активностью и селективностью в реакции гидрирования БЦ до ФА, чем полученные разложением в муфельной печи. На основании имеющихся литературных данных [360] можно предположить, что более высокая активность катализатора, полученного разложением под действием ЛО, связана с более высокой дисперсностью этой каталитической системы.

Также исследовались условия лазерного синтеза оксида алюминия различного фазового состава из гидроксидов алюминия: $Al(OR)_3 + H_2O = Al(OH)_3 + ROH$ [482], где R: $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$. Был обнаружен эффект «памяти» при синтезе оксидов алюминия. Эксперименты показали, что для получения наночастиц γ - и α -Al₂O₃ перспективных материалов для каталитической химии, полупроводниковой электроники и волоконной оптики необходимы высокие температуры и скорости нагрева. Это достигается при ЛВ, которое способствует структурно-фазовым преобразованиям и обеспечивает мелкокристаллическую структуру (субмикронный размер частиц за счет скоростного лазерного спекания).

В предложенном способе [353] приготовления оксидных катализаторов, в том числе и на пористом неорганическом носителе (какими являются фильтрующие элементы [343]), легко разлагающиеся соли каталитически активного металла предварительно наносят на этот носитель, а затем осуществляют лазерное термическое воздействие. С целью обеспечения достижения полноты разложения ЛО осуществляется в несколько проходов, реализуя различные температурные режимы на различных проходах. Также было показано, что наличие в зоне ЛО постоянного магнитного поля позволяет повысить каталитическую активность и селективность катализатора.

6.4. Синтез конструкционной керамики с функциональными включениями методом СЛС

Современная электротехника требует большого количества специальных конструкционных материалов, которые обладают стабильными свойствами по отношению к электромагнитному полю. Среди них особое место занимают огнеупорные материалы с высокими электроизоляционными характеристиками, обеспечивающие устойчивую работу электротехнических устройств, например электрических печей

при высоких температурах. Эти материалы должны сохранять свои химические, физические и механические свойства при высоких температурах, не взаимодействовать с электрическими нагревателями, газовыми средами печей и нагреваемыми в них материалами — металлами, сплавами, шлаками. Оксидные огнеупоры (керамика) имеют преимущества перед другими видами огнеупоров и широко используются в промышленности [321]. Как крайне инертный по отношению к кислотам, щелочам, неорганическим и органическим молекулам материал — керамика на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$ может быть использована в имплантологии [366].

Огнеупорная керамика применяется как в виде плотных изделий, так и пористой керамической пены. Ее изготавливают традиционными методами порошковой металлургии. Исходные сырьевые материалы тщательно размалывают, перемешивают, пластифицируют, прессуют, спекают (обжигают) при высоких температурах и, наконец, формируют заготовки путем механической обработки.

Исследовалась возможность лазерного синтеза функциональной пористой огнеупорной керамики и мезоструктур на ее основе из смеси порошков диоксида циркония и алюминия [361, 479]. Методами оптической металлографии и рентгеновского анализа были изучены микроструктура и фазовый состав этой конструкционной керамики в зависимости от условий ЛВ.

В качестве материала для исследования приготавливалась путем механического перемешивания порошковая композиция из ZrO_2 (ТУ 6-09-2486-77) и Al (марки АСД-4) в весовой пропорции 4 : 1. Порошки предварительно просеивались на системе сит и выбиралась фракция с размерами частиц менее 63 мкм.

Лазерное спекание в объеме порошковой среды, заведомо большем, чем толщина синтезируемых монослоев керамики, производилось на воздухе и в специально сконструированной камере в атмосфере защитного газа аргона на технологической установке Квант-60 (YAG-Nd-лазер). Установка работала в непрерывном режиме, интервал варьируемой мощности ЛИ составлял 3–24 Вт, диаметр пятна фокусировки на обрабатываемой поверхности порошка был ~ 50 мкм, а скорость сканирования лазерного луча 1,5–60 см/с. Другим источником ЛВ была технологическая установка Rhenix-100 (ENISE), с типичными параметрами процесса сплавления: $P = 50$ Вт, диаметр пятна ЛИ $D \sim 80$ мкм, дефокусировка ~ 6 мм, смещение между проходами 20–40 мкм. Обработка производилась на воздухе, в аргоне или в токе кислорода.

Рентгенофазовый анализ поверхности спеченных монослоев проводили на дифрактометре ДРОН-2 в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении. Микроструктурный анализ осуществлялся на микроскопе НЕОРНОТ-30 и OLYMPUS VX60M с цифровой камерой.

По результатам спекания были построены графики, отражающие зависимость толщины монослоев Z от скорости обработки V и от мощности ЛИ P (рис. 6.19). Из графиков видна общая тенденция, отмечавшаяся ранее на других порошковых композициях [182, 191, 315]: с повышением мощности и уменьшением скорости сканирования лазерного луча толщина спекаемого монослоя увеличивается. Одновременно с этим наблюдалось увеличение коробления, которое достигает критических значений при больших мощностях. Это является нежелательным, поскольку не позволяет в дальнейшем при послыном СЛС объемных изделий эффективно припекать слои друг к другу. Спекание на воздухе при мощностях свыше 18 Вт и скоростях сканирования менее 3 см/с проходило при сильном искрении и разбрасывании порошкового материала из зоны обработки. Отличие графиков (рис. 6.18, а и 6.18, б) состоит в том, что для лазерного спекания в аргоне требуются скорости сканиро-

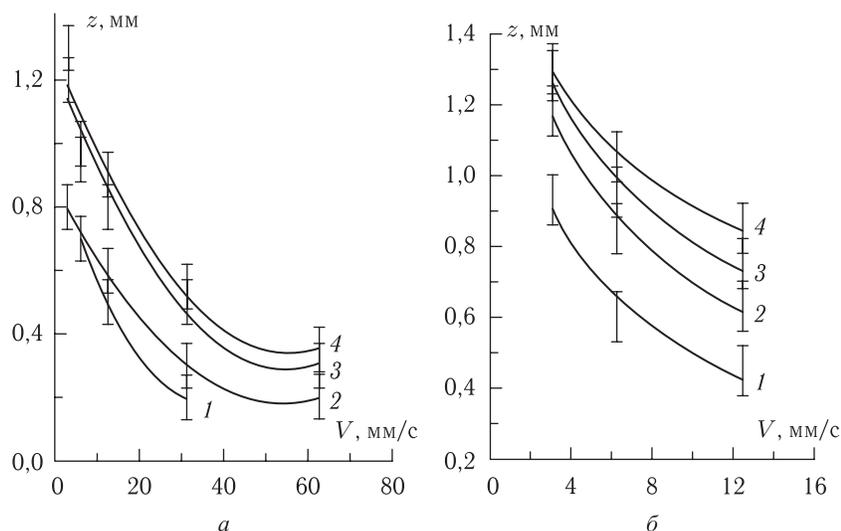


Рис. 6.19. Зависимость толщины спекаемых монослоев Z от скорости перемещения V лазерного луча при спекании на воздухе (а), в аргоне (б). Режимы ЛО: 1 — $P = 9,7$ Вт, 2 — $P = 16$ Вт, 3 — $P = 21,2$ Вт, 4 — $P = 24,1$ Вт

вания почти на порядок меньше, чем на воздухе при одновременном увеличении толщин спекания в 1,5–2 раза. Очевидно, что температура на поверхности спекания в последнем случае была заведомо меньшей.

Образцы после спекания на воздухе имели светло-серый цвет, а при спекании в Аг — черный (рис. 6.20). При этом спекание на воздухе дает практически од-

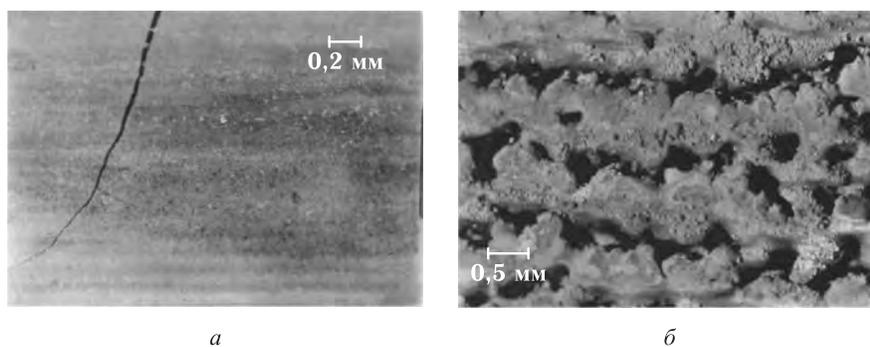


Рис. 6.20. Морфология поверхности спеченной керамики при $P = 24,1$ Вт, $V = 3,1$ см/с. Увеличение: а — $\times 50$ (воздух); б — $\times 20$ (аргон)

нородную и достаточно плотную структуру. Монослои, спеченные при $P > 16$ Вт на воздухе, в процессе охлаждения растрескиваются (см. рис. 6.19, а), что подтверждает результаты работы [362]. Там это явление объясняется высокими скоростями охлаждения и дестабилизацией высокотемпературной тетрагональной фазы ZrO_2 с переходом ее в моноклинную фазу. Однако там же указывается, в соответствии с диаграммой состояния (рис. 6.21), что чем выше температура нагрева, тем больше

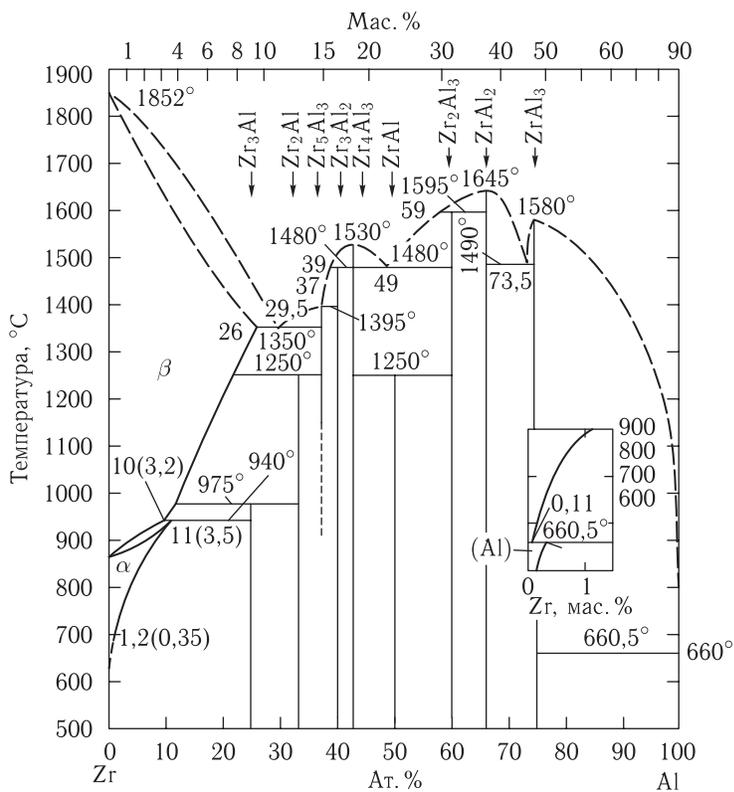


Рис. 6.21. Равновесная фазовая диаграмма Al–Zr

возможность получить тетрагональный диоксид циркония, обладающий повышенной прочностью и вязкостью разрушения. Для стабилизации тетрагональной фазы ZrO_2 рекомендуется проводить спекание при недостатке кислорода либо в вакууме [362, 363]. С другой стороны, добавка Al_2O_3 , который образуется во время спекания на воздухе, также призвана повысить прочность керамики. При ЛВ в среде аргона имеет место развитая система пор (см. рис. 6.20, б), размеры которых достигают 100 и более микрон и вытянуты по направлению сканирования лазерного луча. Общий вид такой микроструктуры соответствует описаниям, приводимым в [362, 363] для поверхности керамики с матрицей из ZrO_2 и упрочняющими включениями из Al_2O_3 . Между тем, высокая пористость существенно снижает прочностные характеристики, плотность спекаемой керамики и припекаемость монослоев друг к другу. Внешний вид объемных изделий из корундо-циркониевой керамики показан на рис. 6.22.

На рис. 6.23 показаны результаты СЛП на установке Phenix-100 системы ZrO_2-Al , оксид циркония был стабилизирован Y_2O_3 . Хотя пористость гораздо меньше, чем при СЛС, однако явно видны трещины, образующиеся из-за больших скоростей нагрева–охлаждения металлической подложки. Это значительно ухудшает условия для послойного синтеза. С возрастанием скорости сканирования ЛИ и расстояния между проходами лазерного луча наблюдается рост поверхностных блоков структурной мозаики (сравни рис. 6.23, а–и).

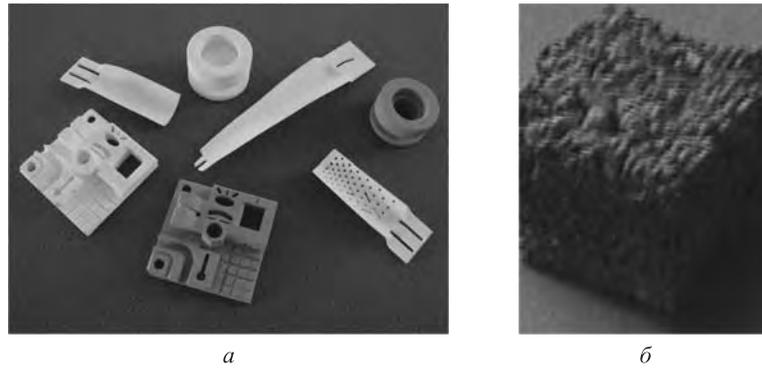


Рис. 6.22. Внешний вид корундо-циркониевой керамики: *a* — СЛП с точностью ± 50 мкм/120 мм, размер деталей 300 мкм, приращение слоев 20 мкм по x , y , z ; *б* — СЛС пористого фильтра-матрицы для каталитического носителя

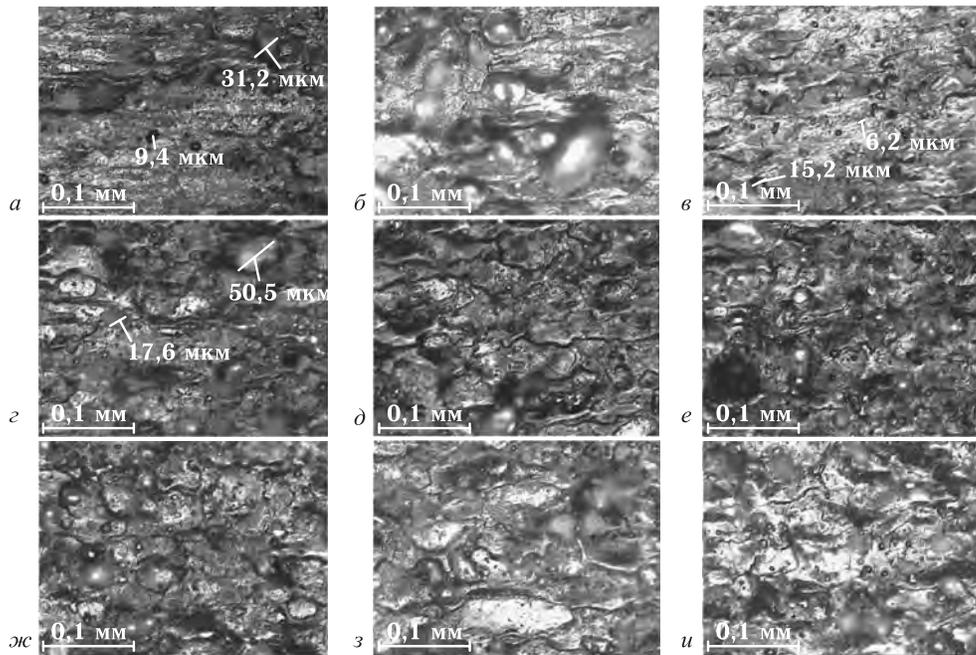


Рис. 6.23. Микроструктура переплавленной керамики ZrO_2-Al . Монослой на металлической подложке, увеличение $\times 200$. Режим ЛВ: $P = 50$ Вт, $D = 80$ мкм. Скорость сканирования: $V = 1,5$ м/с (*a*, *г*, *ж*); $V = 1,75$ м/с (*б*, *д*, *з*); $V = 2$ м/с (*в*, *е*, *и*). Расстояние между проходами луча: 20 мкм (*a-в*), 30 мкм (*г-е*), 40 мкм (*ж-и*)

Более привлекательные результаты получаются в случае использования в качестве подложки керамического материала (уменьшения теплоотвода в объем) и использование термического нагрева среды в процессе СЛП, что позволяет установка Rhenix-100. На рис. 6.24 представлены результаты объемного синтеза циркониевой

керамики, которая может быть использована как каталитический носитель и в медицинских приложениях [486].

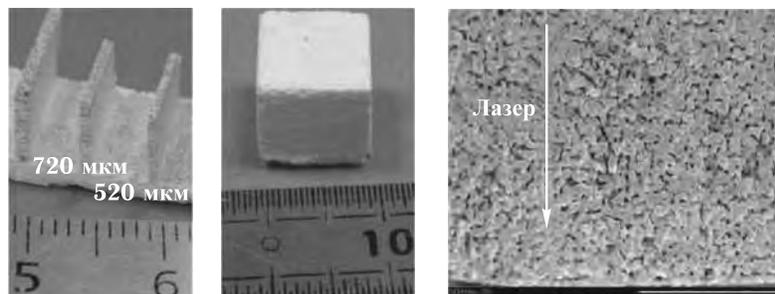


Рис. 6.24. Циркониевая керамика

Сравнительный расчет и идентификация фазового состава огнеупорной керамики, синтезированной методом СЛС на воздухе и в аргоне, были осуществлены для режима: $P = 24,1$ Вт, $V = 3,1$ см/с. В результате проведения качественного фазового анализа при спекании в аргоне было определено процентное соотношение основных фаз: ZrO_2 (баделит) $\sim 39\%$; $AlZr_3 \sim 24\%$; $Al_3Zr \sim 15\%$; ZrO_2 (при $1020^\circ C$) $\sim 15\%$; $\alpha-Al_2O_3 \sim 7\%$. Спекание на воздухе показало: $ZrO_2 \sim 32\%$; $\theta-Al_2O_3 \sim 22\%$; $\chi-Al_2O_3$ ($Al[111]^*$) $\sim 20\%$, $AlZr_3$ ($Al[200]^*$, ZrO_2 (при $1020^\circ C$)*) $\sim 14\%$; ZrO_2 (при $1020^\circ C$) $\sim 12\%$. Звездочкой в скобках отмечены фазы, у которых рентгеновские линии могут совпадать. Как видно, процентное содержание моноклинной (низкотемпературной) и тетрагональной (высокотемпературной) фаз ZrO_2 отличаются незначительно. Кислород воздуха способствует образованию оксида алюминия с последующим превращением его в высокотемпературные модификации. Даже при спекании в аргоне образуется Al_2O_3 вследствие распада диоксида циркония. По диаграмме состояний $Zr-Al$ (рис. 6.21) наличие фазы Al_3Zr при спекании в Аг может иметь место при содержании Al в растворе более 50 мас.%, что не соответствует условиям приготовления порошковой композиции и для объяснения требует дополнительных исследований. Можно предположить, что за фазу Al_3Zr принималась эвтектика Al_3Zr_5 , образование которой возможно по диаграмме состояний для нашей порошковой смеси в результате перитектической реакции при скоростном лазерном нагреве до $T = 1345^\circ C$, с последующим ее распадом: $Al_3Zr_5 \rightarrow Zr_2Al + Zr_3Al_2$. Межплоскостные расстояния для этих фаз в литературе отсутствуют. Далее смесь этих фаз при достаточном количестве свободного Zr может приводить к образованию $AlZr_3$ при охлаждении.

Спеченные монослои имели серовато-белый цвет. На поверхности образцов при $P = 19,9$ Вт и достаточно больших V наблюдался белый налет. На рис. 6.25 видны неровные зерна вытянутой формы, размер которых составляет в длину порядка 2,2 мм и в ширину порядка 0,9 мм. Поры также имеют неровные очертания различной формы и размеров. Средний размер пор составлял в длину $\sim 1,3$ мм и в ширину $\sim 0,7$ мм. Образцы имели шероховатую поверхность, покрытую мелкими вкраплениями исходной порошковой композиции и большими блестящими каплями расплава, соответствующими, видимо, металлу алюминию.

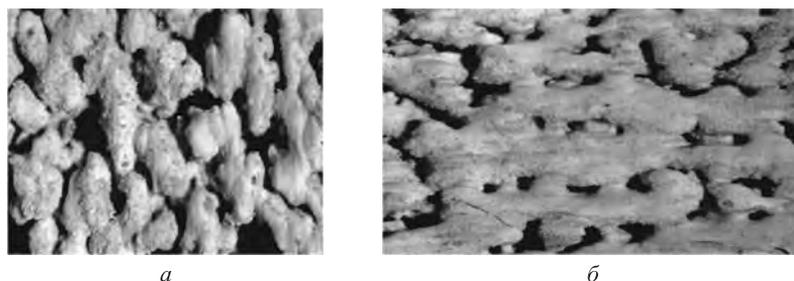


Рис. 6.25. Макроструктура спеченной керамики $ZrO_2-Al-Y_2O_3$. Увеличение $\times 50$. Режим ЛВ: $V = 1,5$ см/с, $d_n = 90$ мкм, $P = 15,2$ Вт (а); $P = 20$ Вт (б)

Электронно-микроскопические исследования системы $ZrO_2-Al_2O_3-Al$ с добавкой иттрия проводились на электронном микроскопе ЭМВ-100 Б при ускоряющем напряжении 75 кВ методом реплик при увеличении до 10000 крат.

В результате спекания $ZrO_2-Al_2O_3-Al$ при $P = 24$ Вт, $V = 2,9$ см/с, $d_n = 90$ мкм структурная поверхность данного материала выявляется в виде темной однородной матрицы α -твердого раствора на основе диоксида циркония (рис. 6.26). Кроме то-

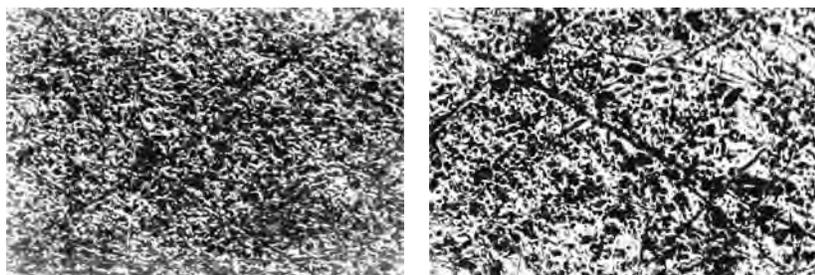


Рис. 6.26. Микроструктура спеченной керамики $ZrO_2-Al_2O_3-Al$. Середина и край. Увеличение $\times 800$. Режим ЛВ: $P = 24$ Вт, $V = 2,9$ см/с, $d_n = 90$ мкм

го, согласно равновесной диаграмме состояния (рис. 6.21), образуются фазы Zr_3Al и $ZrAl_3$. На фоне темной матрицы выделяются округлые и вытянутые светлые участки, которые представляют эти фазы. На рис. 6.26 видно, что в середине образца количество фаз больше чем у края. Видимо, у края образца идет значительно быстрее процесс охлаждения, что, в общем случае, можно представить как процесс закалки, который фиксирует высокотемпературное состояние металла, при котором фазы не успевают образоваться. Расшифровка электронограмм и сопоставление ее результатов с РФА показали полное соответствие тому, что в основном образуются интерметаллидные фазы Zr_3Al и $ZrAl_3$. Включение иттрия стабилизировало корундово-циркониевую конструкционную керамику, которая может быть рекомендована в качестве огнеупорного электроизоляционного материала.

6.5. Послойный синтез нитридов титана и алюминия методом СЛС и объемных изделий на их основе

Широкий диапазон физико-химических свойств и возможности применения нитридов титана и алюминия и изделий на его основе вызвали в последнее время большой интерес к методам получения и изучению свойств этого материала. Металлокерамика на основе нитрида титана устойчива к химическим реагентам, выдерживает температуру до 3000 °С и обладает электропроводностью почти в два раза большей, чем титан. Среди новых областей применения нитрида титана — атомная техника (конструкционные и защитные материалы), ракетно-космическая техника (пористые защитные оболочки и другие детали ракет и спутников), нефтехимия (пористые фильтрующие элементы), радиоэлектроника, телевизионная аппаратура. Также нитрид титана используют в качестве нерастворимого анода при электролизе водных растворов.

Традиционными методами получения нитрида титана являются: а) азотирование металлического титана или его гидрида; б) взаимодействие в газовой фазе между $TiCl_4$ и аммиаком или смесями азота и водорода [395]; в) разложение аминоклоридов титана и других подобных соединений, содержащих титан и азот; г) восстановление TiO_2 углем или металлами в среде азота. В работе [37] обсуждаются широкие перспективы использования уже готового порошка AlN для технологии СЛС.

В настоящее время разрабатываются новые способы синтеза материалов и объемных изделий, одним из которых (применительно к нитриду титана) может стать СЛС. Синтез нитрида титана из порошка титана в среде газообразного азота при воздействии ЛИ относится к известной технологии Laser Chemical Vapour Deposition (LCVD) [396–398]. Существенным преимуществом СЛС является сокращение сроков проектирования и создания готовых функциональных объемных изделий любой формы. В технологии быстрого прототипирования методом СЛС синтез новых фаз за счет транспорта из газовой среды получил название Selective Area Laser Deposition Vapour Infiltration (SALDVI) [91, 338, 400]. С другой стороны, не менее интересна предложенная ранее возможность создавать методом СЛС материалы с заранее заданными, смоделированными свойствами, т.е. ФГМ и изделия на их основе. Совмещение этих двух подходов (SALDVI и синтеза ФГМ) при СЛС может дать интересные результаты, что мы пытаемся продемонстрировать в настоящем разделе. Целью работы являлось осуществление послойного синтеза нитридов титана и алюминия и пористых объемных изделий на их основе методом СЛС/П и проведение тепловых расчетов на базе ранее разработанной во второй главе (разд. 3.12) модели, с учетом кинетики химической реакции синтеза в газовой фазе. Также проводились исследования простейших свойств (плотность, прочность, электропроводность) синтезируемых пористых объектов, в том числе и анизотропных по направлению [399, 463].

Спекание проводили в специальной камере, в которой создавалось избыточное давление азота, в интервале режимов мощности ЛВ от 4,7 до 19,9 Вт при скорости сканирования лазерного луча в диапазоне 1,9–0,6 см/с. В качестве альтернативного источника ЛВ применялась установка Phenix-100 (ENISE), с типичными параметрами процесса сплавления $P = 50$ Вт, диаметр пятна ЛИ $D \sim 80$ мкм, дефокусировки ~ 6 мм, смещение между проходами 20–40 мкм. Обработка также была в токе N_2 . Для СЛС оптимальными режимами спекания считались те режимы, при которых по-

лучались прочные монослои в объеме порошка без коробления. Измерение толщины монослоев осуществлялось с помощью штангельциркуля с погрешностью $\pm 0,01$ мм. Для СЛП (Rhenix-100) важно было обеспечить хорошую адгезию расплава алюминия или титана (припекаемость) к металлической подложке. Оптическая металлография спеченных порошков титана или алюминия в среде азота осуществлялась на оптическом микроскопе Neophot-30 в режиме темного поля с увеличением 20 и 50, а также с использованием OLYMPUS BX60M с цифровой камерой. РФА был выполнен на установке ДРОН-3 в $\text{Cu K}_{\alpha,\beta}$ -излучении. Измерение плотности осуществлялось методом гидростатического взвешивания. Механические испытания образцов проводили по методу трехточечного изгиба. Удельное электросопротивление измеряли по схеме двойного моста Кельвина по отработанной методике [240]. Использовались миллиомметр Е 6–15 и низкоомные провода, ширина контактных зажимных пластин из меди была больше площади сечения исследуемых образцов, чтобы избежать краевых эффектов. Коэффициент жесткости пружины был равен $k = 4900$ Н/м.

На рис. 6.27 представлена зависимость глубины спекания монослоев от скорости сканирования лазерного луча. Исследования показали, что при мощности ЛВ

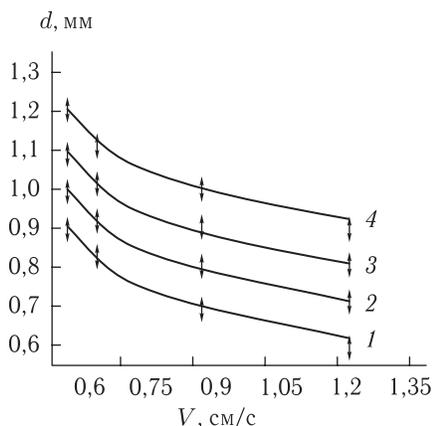


Рис. 6.27. Оптимизация режимов СЛС монослоев TiN: 1 – $P = 11,7$ Вт, 2 – $P = 15,2$ Вт, 3 – $P = 16,4$ Вт, 4 – $P = 19,9$ Вт

ниже 11 Вт образцы рассыпаются при прикосновении, а при мощности более 20 Вт поверхность образца начинает деформироваться или спекание становится неконтролируемым (наблюдается загорание порошка). Известно, что реакция синтеза нитрида титана является экзотермической [395–400], поэтому необходим такой режим ЛВ, когда реакция SALDVI фазы TiN идет управляемым образом. Было показано, что оптимальные режимы ЛВ находятся в пределах мощности от 15 до 19 Вт при скорости сканирования лазерного луча от 1 до 3 см/с.

В процессе металлографического исследования поверхности образцов был оценен размер спеченных частиц. По результатам расчетов был построен график зависимости размера коагулированных капель от мощности ЛВ (рис. 6.28, кривая 2). Исследования показали, что при постоянной скорости сканирования с увеличением мощности ЛВ наблюдается увеличение пористости монослоев и размеров спеченных частиц. Капли расплава «выстраиваются» в линию, по направлению перемещения

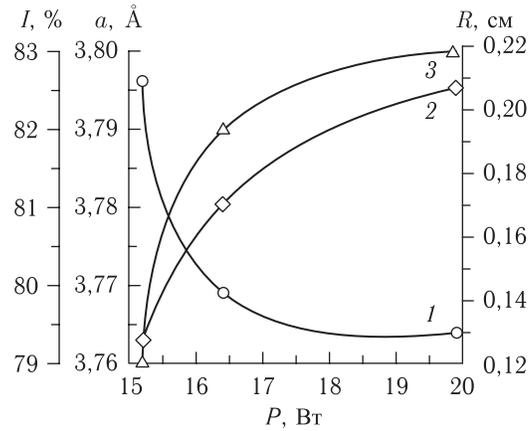


Рис. 6.28. Параметры спеченных структур в зависимости от лазерной мощности

лазерного луча. Подобное упорядочение наблюдалось также при лазерном спекании порошка титана в среде аргона, а объяснение этому было дано в рамках фрактального формализма [231].

С помощью РФА выявлялось наличие фазы нитрида титана у образцов, спекаемых при различных скоростях сканирования. Фрагменты дифрактограмм представлены на рис. 6.29. В результате качественного РФА в образце № 1, спеченном при $P = 15,7$ Вт

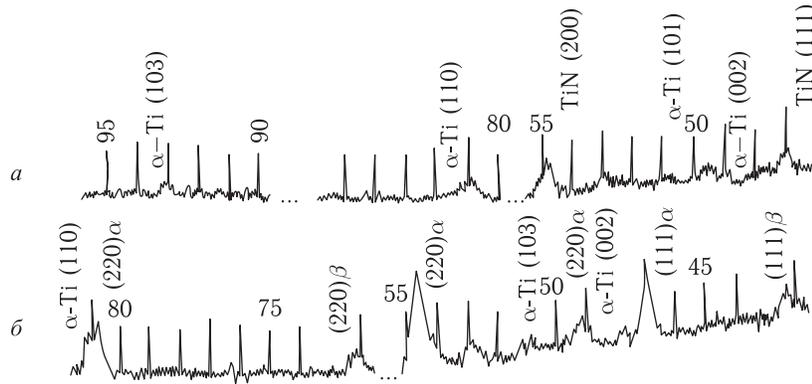


Рис. 6.29. Фрагменты рентгенограмм для образцов № 1 (а) и 2 (б)

и $V = 1,9$ см/с, были зафиксированы линии (111), (200) и (220) с межплоскостными расстояниями 2,427, 2,107 и 1,490 Å, которые согласуются с межплоскостными расстояниями нитрида титана (табличные данные). Зафиксированы линии α -Ti, соответствующие плоскостям (002), (101), (103) с межплоскостными расстояниями 2,312, 2,253 и 1,334 Å, которые согласуются с межплоскостными расстояниями α -Ti (табличные данные). В образце № 2 ($V = 2,9$ см/с) также зафиксированы линии нитрида титана (111), (200) и (220) с межплоскостными расстояниями 2,32, 2,117 и 1,495 Å, которые согласуются с межплоскостными расстояниями нитрида титана (табличные данные). Обнаружены линии α -Ti, соответствующие плоскостям (002),

(101), (110) с межплоскостными расстояниями 2,321, 2,261 и 2,110 Å, которые согласуются с межплоскостными расстояниями α -Ti (табличные данные).

На рис. 6.28 (кривая 3) представлена зависимость интенсивности фазы TiN от мощности ЛВ, полученная по данным количественного РФА. Интенсивность фазы растет также с увеличением энергозатрат от лазерного источника. Также проводились оценки изменений параметра кристаллической решетки нитрида титана в зависимости от мощности ЛВ. Используя данные рентгеноструктурного анализа для нитрида титана, спеченного в среде азота, можно оценить параметр решетки спеченных образцов. На рис. 6.28 (кривая 1) представлена зависимость параметра решетки нитрида титана от мощности ЛВ. Из рисунка видно, что с увеличением мощности ЛВ параметр решетки уменьшается.

Заметим, что сделанные выше оценки (рис. 6.28) выявляют лишь тенденции в характере поведения параметров (I , %, a , Å) и требуют дополнительных проверок, поскольку они получены на основании косвенных измерений и имеют высокую экспериментальную ошибку.

Использование оптимальных режимов спекания монослоев позволило послойно синтезировать объемные изделия. На рис. 6.30 представлен внешний вид однород-

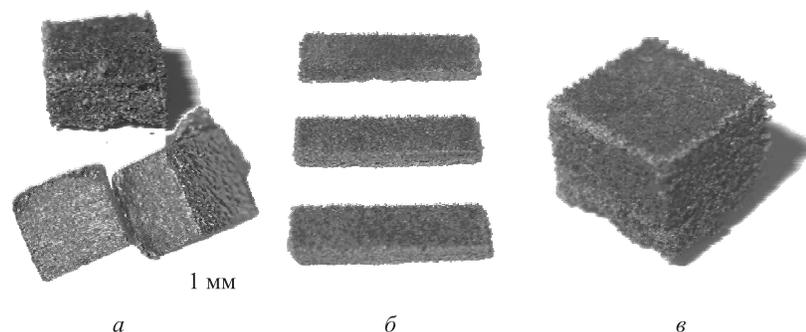


Рис. 6.30. Фотографии спеченных образцов при $P = 15,7$ и $V = 2,9$ см/с, диаметр пятна ЛИ $d_n = 50$ мкм: *a* — однородный образец, высота приращения слоев постоянна, $\Delta h = 240$ мкм; *б* — однородные спеченные образцы для исследования механических характеристик; *в* — неоднородный спеченный образец

ных и неоднородных (анизотропных) по высоте образцов. В случае рис. 6.30, *в* неоднородность создавалась за счет изменения высоты приращения Δh : первые 10 слоев $\Delta h = 300$ мкм, следующие 8 слоев $\Delta h = 240$ мкм, последние 6 слоев $\Delta h = 180$ мкм.

Среднее удельное сопротивление образца, спеченного при оптимизированной скорости сканирования $V = 1,9$ см/с, составило $\rho_{\text{ср}} = 0,321 \pm 0,03$ Ом·см, плотность $1,695$ г/см³. Среднее удельное сопротивление образца, спеченного при скорости сканирования $V = 2,8$ см/с, составило $\rho_{\text{ср}} = (0,220 \pm 0,06)$ Ом·см, плотность $1,620$ г/см³. Таким образом, с увеличением скорости сканирования удельное сопротивление и плотность однородных образцов уменьшается. Для сравнения напомним [181], что удельное электросопротивление литого нитрида титана равно 25 мкОм·см, т. е. результаты, полученные на пористых образцах, превышают данную величину на четыре порядка. Плотность литого нитрида титана составляет $5,21$ г/см³.

Таким образом, плотность пористого нитрида титана приблизительно в три раза меньше плотности монолитных (т. е. беспористых) образцов.

Простейшие механические испытания (по схеме рис. 5.40, 5.41, а) образцов типа пластинок (рис. 6.30, б) показали, предел прочности образцов составляет $\sigma \sim 29,9$ МПа. Так как предел прочности литого нитрида титана равен 260 МПа, был сделан вывод, что высокая пористость уменьшает предел прочности примерно на один порядок. Если известна величина прогиба λ при трехточечном нагружении, то модуль Юнга можно оценить по формуле:

$$E = \frac{Fl^3}{4\lambda ab^3}, \quad (6.9)$$

где l — расстояние между опорами; a — ширина образца; F — изгибающая сила. Расчет дал усредненное значение модуля Юнга $\sim 17,5$ ГПа. Для справки у литого нитрида титана модуль Юнга равен 440 МПа, т. е. в монолитных образцах он на один-два порядка превышает значения для пористых образцов.

Методом СЛС были синтезированы послойно и неоднородные (градиентные) образцы. Исследования изменения плотности и удельного электросопротивления по высоте в этих образцах проводились в следующем порядке: плотность образцов измерялась методом Архимеда (см. для сравнения ранее указанные значения плотности для однородных образцов), затем образцы высушивали на воздухе и измеряли их удельное электросопротивление (см. для сравнения ранее указанные значения для удельного сопротивления однородных образцов). Далее уменьшали высоту образцов путем стачивания с помощью наждачной бумаги и снова измеряли их плотность и сопротивление. Эти операции производились до тех пор, пока образцы не стачивались полностью.

На рис. 6.31 и 6.32 представлены зависимости плотности и удельного электросопротивления в неоднородных (градиентных) образцах по высоте. Максимальное

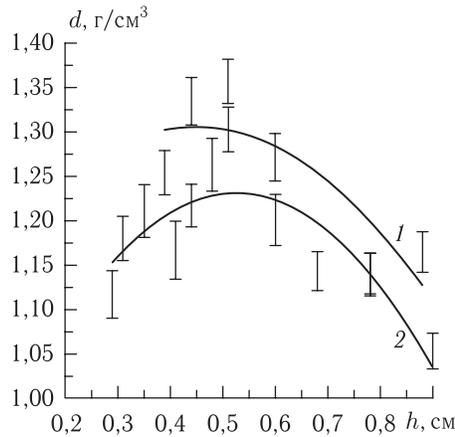


Рис. 6.31. Зависимость плотности от высоты образца. Режим ЛВ: $P = 15,7$ Вт: 1 — $V = 1,9$ см/с; 2 — $V = 2,8$ см/с

значение плотности наблюдается у основания образцов, так как пористость на данной высоте меньше, чем пористость верхних слоев образцов. С увеличением пористости

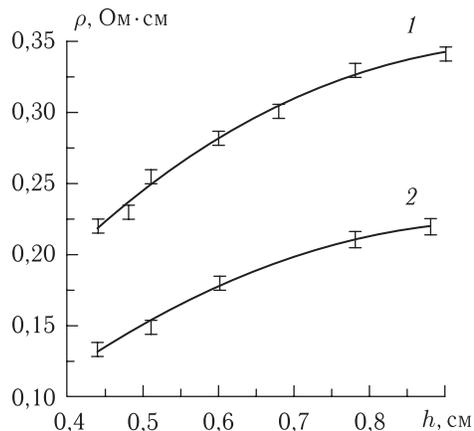


Рис. 6.32. Зависимость удельного электросопротивления от высоты образца. Режим ЛВ: $P = 15,7$ Вт: 1 — $V = 1,9$ см/с; 2 — $V = 2,8$ см/с

уменьшается плотность образца (кривые 1 и 2 на рис. 6.31 отвечают менее пористому и более пористому образцу соответственно). Аналогично (рис. 6.32) с уменьшением высоты образцов и с уменьшением пористости удельное электросопротивление уменьшается (кривые 1 и 2 на рис. 6.32 отвечают более пористому и менее пористому образцу соответственно).

На рис. 6.33 представлены результаты СЛС в объеме порошка алюминия (АДС4) в зависимости от мощности и скорости ЛВ. Как и при работе с другими порошками,

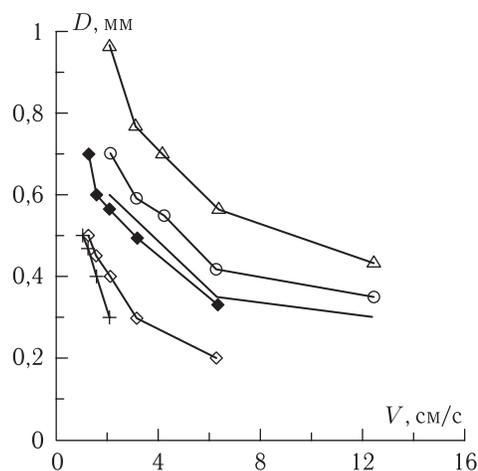


Рис. 6.33. Зависимость глубины спекания D отдельных монслоев алюминия в токе азота от скорости сканирования ЛИ V . На графике снизу вверх изменение мощности ЛВ: 11,5, 14,6, 16,5, 18,5, 25,8, 31,4 Вт

наибольшие толщины спекленных слоев имели место при малых скоростях или максимальной мощности ЛВ. Однако печь объемное изделие так и не удалось.

На рис. 6.34 и 6.35 показан вид микроструктуры поверхности и внутренних областей спекленных монслоев. При малом увеличении (рис. 6.34) структура имеет

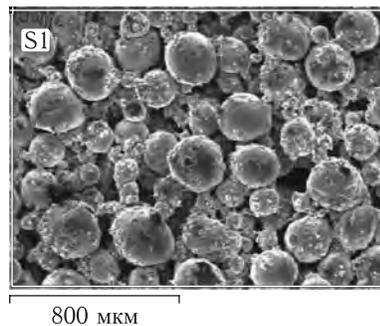


Рис. 6.34. SEM-поверхности после СЛС алюминия в токе азота. Увеличение $\times 177$. Ускоряющее напряжение 20 кВ

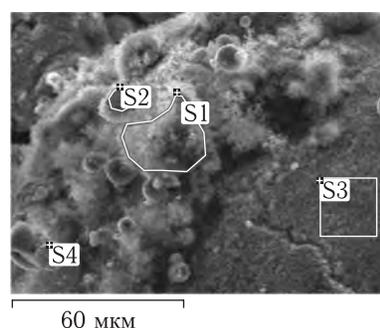


Рис. 6.35. SEM внутренних слоев после СЛС алюминия в токе азота

вид хаотично расположенных переплавленных капелек алюминия с белым налетом. Элементный анализ по всей площади (табл. 6.5) показывает наличие как азота, так и кислорода. Видимо, при хранении алюминий «набрал» достаточное количество кислорода, чтобы при СЛС в азоте его содержание оказалось преобладающим. Между тем сам факт наличия азота обнадеживает, если иметь в виду задачи по синтезу фазы AlN при СЛС.

Таблица 6.5

EDX по рис. 6.34. Содержание элементов, ат. %

Спектр	N	O	Al	Всего
S1	21,06	46,95	31,99	100
Максимальное	21,06	46,95	31,99	
Минимальное	21,06	46,95	31,99	

Из анализа микроструктуры на рис. 6.35 (табл. 6.6) можно предположить, что в таких условиях синтеза образуется фаза AlON.

На рис. 6.36 показаны результаты СЛП на установке Phenix-100. С наплавлением первого слоя алюминия особых проблем нет, он неплохо «пристает» к основанию.

Таблица 6.6

EDX по рис. 6.35. Содержание элементов, ат. %

Спектр	N	O	Al	Всего
S1	14,00	58,70	27,30	100
S2	12,47	51,15	36,38	100
S3		39,46	60,54	100
S4		30,19	69,81	100
Максимальное	14,00	58,70	69,81	
Минимальное	12,47	30,19	27,30	

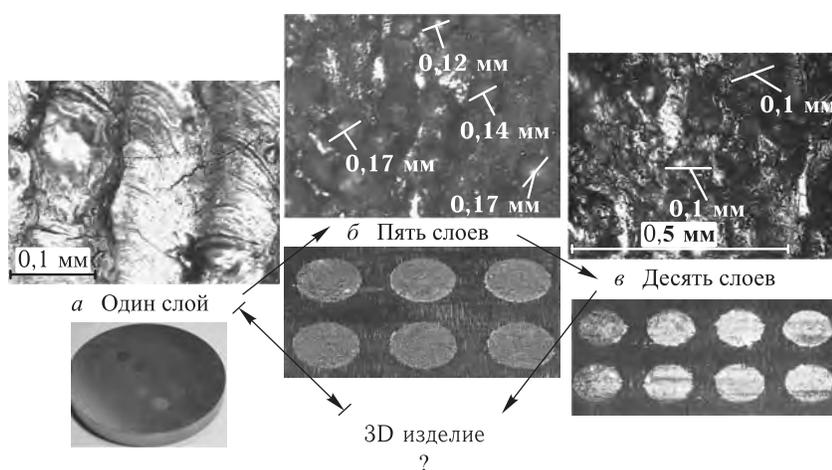


Рис. 6.36. Микроструктура поверхности переплавленного в токе азота алюминия на установке Phenix-100. Первый ряд: общий вид; второй ряд: вид отдельного лазерного прохода при большем увеличении; третий ряд: общий вид на металлической подложке. По вертикали: СЛП одного слоя, пяти слоев и десяти слоев

Но большие градиенты температуры приводят к образованию трещин поперек направлению проходов ЛВ.

При наплавлении следующих пяти или десяти слоев имеет место интенсивная коагуляция капель расплава в более крупные агломераты до 100–170 мкм. При большем увеличении (рис. 6.36, б, в) между каплями расплава просматривается основа подложки. Внешний вид подложки с зонами сплавления имеет белесые пятна и борозды, свидетельствующие о том, что при нанесении последующего слоя порошка предыдущий просто отслаивался.

Таким образом, в отличие от успешного синтеза нитрида титана, нитрид алюминия синтезировать при СЛС/П не удалось.

Согласованная модель LCVD описанного выше экспериментально процесса синтеза нитридов из газовой фазы должна включать в себя кинетические уравнения химической реакции синтеза, уравнения газовой динамики и массопереноса на фоне

температурных изменений при лазерном нагреве спекаемых порошков движущимся лучом [91, 338].

В гл. 3 (разд. 3.12) была предложена оригинальная модель, описывающая совмещение процессов СВС и СЛС [214, 406, 424]. Для сопоставления с полученными экспериментальными результатами по оптимальным режимам синтеза фазы TiN ниже приведены результаты расчетов в предположении, что процесс SALDI контролируется движением пятна лазера без учета транспорта газовых компонентов к зоне реакции (спекания). Фактически в таком приближении модель описывает тепловые процессы лишь внутри порошковой среды при СЛС [399]. Система уравнений (3.75) решалась на основе разностных схем известным методом переменных направлений с использованием метода прогонки.

Результаты расчетов для экспериментально найденных режимов ЛВ $P = 15,7$ Вт, $V = 1,9$ и $2,8$ см/с для СЛС нитрида титана представлены на рис. 6.37. Предложенная

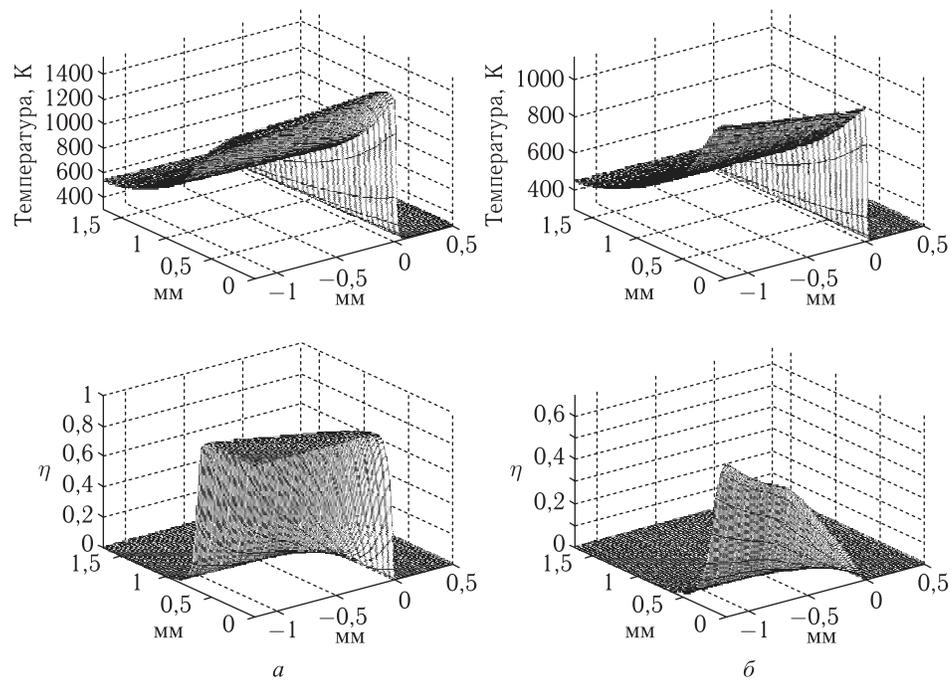


Рис. 6.37. Расчетные графики распределения температуры T (вверху) и степени превращения η (внизу) в пространстве безразмерных координат при оптимальных скоростях сканирования ЛИ ($P = 15,7$ Вт): $V = 1,9$ см/с (a); $V = 2,8$ см/с (b)

модель адекватно описывает имеющиеся данные экспериментов. С уменьшением времени воздействия за счет увеличения скорости сканирования лазерного луча падает лазерный энерговклад. Следствием этого становятся более низкие температуры в зоне лазерного спекания и незавершенность превращения титана в нитрид титана.

Таким образом, в настоящем разделе на примере синтеза нитрида титана за счет транспорта азота из газовой фазы при лазерном спекании титана еще раз показана возможность создания ФГ-мезоструктур методом СЛС. Показана сомнительность

прямого синтеза нитрида алюминия в аналогичных условиях. Обсуждены способы целенаправленного управления свойствами синтезируемых изделий и структурой порового пространства изделия за счет изменения параметров ЛВ. Проведенные расчеты с использованием тепловой модели, описывающей совмещение СЛС- и СВС-процессов, предложенной в разд. 3.12, подтвердили ее адекватность условиям экспериментов.

6.6. Синтез методом СЛС керамик с градиентом электрофизических свойств

Сегнето- и пьезоэлектрические свойства керамических материалов находят широкое применение в акустоэлектронике. Различные области приложения требуют разработки и производства сегнето- и пьезоэлементов с очень широким спектром механических и электрофизических характеристик. Зачастую требования, предъявляемые к характеристикам пьезоэлементов, взаимоисключающие. Поэтому для специальных приложений оптимизируется определенный набор параметров в ущерб другим, менее важным для данного направления. Как отмечалось в разд. 5.7, в медицинской ультразвуковой технике крайне важным является высокое акустическое согласование пьезоэлемента с исследуемой средой, а в гидроакустике, кроме того, высокая чувствительность при значительных гидростатических давлениях на элемент. Известно [377], что гидростатический заряд определяется как $d_h = d_{33} + (d_{31} + d_{32})$, где d_{33} , d_{31} , d_{32} [1/(м·В)] — коэффициенты пьезоэлектрического заряда (пьезомодули) по соответствующим направлениям. Гидростатический коэффициент напряжения g_h [В·м/Па] является мерой чувствительности гидрофонов и определяется так: $g_h = d_h/\varepsilon_{33}^T$, где ε_{33}^T — проницаемость при постоянном напряжении. Тогда гидростатический коэффициент есть $g_h d_h$ [1/Па] и характеризует стабильность работы пьезокомпозита при подводных работах.

Эти свойства позволяют использовать пористые пьезоматериалы непосредственно для регистрации объемных сигналов в газовых и жидких средах, не прибегая к принятому в традиционных аналогах преобразованию этих сигналов в одноосные. Датчики на основе пористой ЦТС конструктивно просты и отличаются высокой надежностью благодаря отсутствию подвижных и хрупких деталей или узлов, мембран и других аналогичных элементов традиционных датчиков. Особенностью высокопористых ЦТС и композитов является то, что акустическая чувствительность этих материалов слабо изменяется с увеличением частоты звуковых волн вплоть до 20 кГц, а резонансные частоты находятся в области ближнего ультразвука (80–200 кГц в зависимости от толщины образца).

При разработке функциональных мезокомпозитов с градиентом электрофизических свойств используется ряд основных идей.

1. Структура композита определяет его физические свойства.
2. Результирующие свойства пьезокомпозита есть сложная комбинация свойств отдельных фаз и межфазных эффектов.

Для описания структурной упаковки композита вводится понятие связности, обозначающей число размерностей каждой фазы, физически контактирующих между собой [114, 356]. Как отмечалось ранее (разд. 6.1), возможно только десять путей, в которых два отдельных компонента могут быть объединены в один композит. Они

обозначаются как 0–0, 1–0, 2–0, 3–0, 1–1, 2–1, 3–1, 2–2, 3–2, 3–3 (см. рис. 6.1). В случае пьезокомпозита первый номер означает физическую связность активной (пьезоэлектрической) фазы, а второй приписывается физической связности пассивной фазы. Наибольший практический интерес имеют композиты с типом связности 0–3, 3–3, 3–0, 2–2 [356, 403–405].

Существуют два основных направления при разработке 3–3-пьезокомпозитов. Первое направление — это улучшение акустического согласования пьезоэлемента со средой. Акустический импеданс среды определяется как произведение плотности материала на скорость звука, и согласование может быть достигнуто снижением плотности элемента. Плотность материала, заполняющего поры 3–3-композита, значительно ниже плотности керамики, и этим реализуется более высокое согласование по сравнению с монолитной керамикой. Второе направление — увеличение чувствительности пьезоэлемента. В композитах с типом связности 3–3 при вертикальном давлении поперечная деформация имеет случайное направление в различных точках, что ведет к уменьшению вклада поперечных пьезомодулей d_{31} и d_{32} и тем самым к увеличению чувствительности пьезоэлемента. Кроме того, малая площадь контакта между отдельными керамическими частицами приводит при сжатии композита к генерации гораздо большего электрического заряда, чем при сжатии монолитной керамики, что также ведет к увеличению чувствительности элемента.

В настоящее время известен целый ряд технологий, позволяющих получать композиты данного типа с различной структурой керамического скелета и пространства пор. Производство керамики спеканием прессованных заготовок или спекание свободно насыпанного порошка в форме не приводит к полному уплотнению керамики. Здесь структура пор определяется выбором размеров частиц, а степень пористости — варьированием температуры, давления и/или времени спекания. Этим методом могут быть получены композиты с пористостью, не превышающей 50% [367]. Другой способ — это смешение композиционного состава керамика + органическая добавка, которая затем удаляется сушкой или отжигом. Использование данной методики ограничено жесткими требованиями к материалу добавки, так чтобы не происходило реакции между материалом добавки и продуктами ее деструкции и ЦТС-керамикой, а также проходило полное разложение (пиролиз) без образования твердого остатка. Возможны несколько путей внесения добавок, например прессовка порошка керамики с крупными полимерными частицами [368]. Однако всегда существует вероятность того, что органическая частица будет закрыта внутри керамического скелета и материал поронаполнителя не удастся извлечь из матрицы. Широко применяются также методы пропитки пористого полимера и вспенивания керамической суспензии [369]. Полимерная губка вымачивается в керамической суспензии и после сушки удаляется выжиганием. Размер пор губки определяет размер пор конечного керамического каркаса. Вспененный полимер должен иметь открытые ячейки пор и, по возможности, равномерную пористость. В методе вспенивания [370] реагент добавляется в керамическую суспензию для создания газовой фазы и приводит к вспениванию материала. Последующие сушка и отжиг ведут к укреплению пористой структуры с полным удалением вспенивающего реагента. Более технологически сложными являются методы сушки сублимацией [371] и золь-гель технология [372, 373]. Важно подчеркнуть, что все перечисленные выше традиционные методики являются сложными многостадийными процессами, а структура и свойства получаемой

пористой керамики зависят от очень большого количества порой взаимоисключающих факторов.

Использование наполнителя, которым может быть диэлектрик (например, полиэтилен, полиуретан, полиакрил, поливинилциклогексан, песок, воздух) или сегнетоэлектрик (например, фторид, поливинилиденфторид, трифторэтилен) дает еще одну степень свободы в управлении электрофизическими характеристиками пьезоэлементов. В работах профессора Сафари (Университет Рутгерса, США) [102–110] развивается подход по использованию FDM-методики (см. ее описание в разд. 1.4.4) для послойного синтеза объемных пьезоизделий путем заливки порошка готовой ЦТС-керамики расплавом полимера с ингибиторами процесса. В работе [377] показано, что композиты ЦТС + воздух имеют более высокую воспроизводимость, чем композиты ЦТС + полимер. Но гидрофоны из последних имеют лучшую чувствительность и акустическую жесткость, за счет меньшей проницаемости среды и меньшего различия коэффициентов объемного расширения (сжатия) в системе ЦТС + полимер. Было установлено, что 3–3-пьезокомпозиты интересны для гидрофонов в диапазоне 0–100 КГц. Исследование микроструктуры пористых композитов ЦТС + воздух/полимер показало, что композиты с объемным содержанием ЦТС-фазы > 60 % имеют в основном 3–3-тип связности (т. е. дискретные полимерные частицы или поры в ЦТС-матрице). В работах [379, 403–405] также было экспериментально показано, что 3-х-пористые композиты показывают улучшенные гидростатические свойства по сравнению с монолитными ЦТС. Пористость скелетной мезоструктуры и полимерная связка перераспределяют напряжения в ЦТС-керамике. Например, в 3-х-композитах напряжения прикладываются по ЦТС-стержням (фибриллам) и значительно снижается диэлектрическая постоянная. Наконец, нельзя не упомянуть о работах ростовской школы [376, 378, 380–385, 403–405]. В них представлены довольно продвинутые расчетные модели (метод эффективной среды [380, 381] и матричная процедура для слоистых композитов [384], основанная на представлениях об эквивалентных эллипсоидальных включениях Эшелби) по характеристикам электромеханических свойств и экспериментальные измерения в композитах типа 1–1, 1–2, 0–3, 3–3, 3–0, 2–2 «керамика + полимер»/«керамика + воздух».

Подводя итоги приведенному выше краткому обзору, следует еще раз подчеркнуть, что традиционные методы порошковой металлургии (на которые ссылаются авторы работ [367–374, 376–385, 402]) не позволяют контролировать пористость, ее распределение или включения наполнителя целенаправленно, формируя градиент свойств. Оптимизация параметров пьезоэлемента для конкретного приложения и его синтез требуют новых подходов, объединяющих в едином технологическом процессе стадии моделирования структуры и собственно изготовления элемента. Метод СЛС позволяет создавать трехмерные объекты, послойно формируя на мезоуровне градиент функциональных свойств будущего изделия.

Возможность синтеза электрофизических материалов (сегнетокерамики, ферроэлектриков) с управляемой пористостью за счет изменения высоты приращения слоев методом СЛС впервые была показана в работах [315, 316, 328, 329], где были определены оптимальные режимы лазерного спекания монослоев. В настоящем разделе обсуждается принципиальная возможность использования метода послойного СЛС для синтеза пористых пьезокомпозитов на основе ЦТС-керамики и наполнителя (поливинилиденфторида (ПВДФ) или песка SiO_2), а также преимущества и ограничения СЛС-метода по сравнению с традиционными технологиями пьезосинтеза. Приводят-

ся результаты по синтезу мезоизделий из пористой ЦТС-керамики, гексаферритов и композитов типа керамика + наполнитель/гексаферрит + наполнитель [320, 375, 469–471].

В экспериментах в качестве материала для исследования была выбрана промышленная керамика ЦТС-19М (твердый раствор титаната свинца и цирконата свинца с общей формулой $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$, $0 < x < 1$) плюс наполнитель SiO_2 или поливинилиденфторид (ПВДФ) с формулой $(-CF_2-CH_2-)$ с модифицирующей добавкой 2–5 мол. % гексафторацетона $(O-C(CF_3)_2)_{пл}$ (фторопласт марки ФТ-2М).

На рис. 6.38 и в табл. 6.7 представлены микроструктура и элементный состав спеченных послойно методом СЛС мезоизделий (см. их внешний вид на рис. 6.39, а),

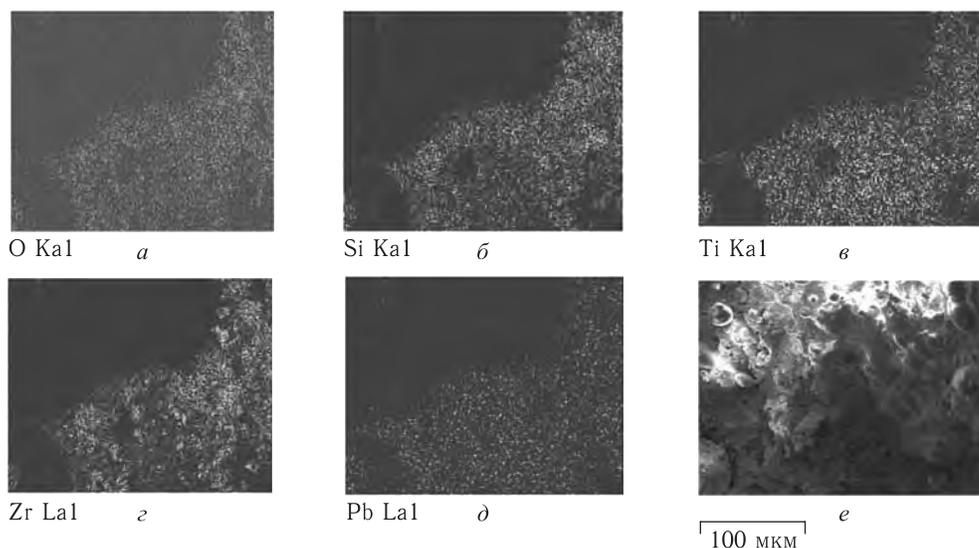


Рис. 6.38. Поэлементный состав (а–д) и микроструктура (е) поверхности спеченного пьезокомпозиата ЦТС + $SiO_2 = 4 : 1$

полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1450 фирмы Carl Zeiss с приставкой INCA. Видно, что она представляет собой однородную серую массу с вкраплениями. Элементный состав (табл. 6.7) отвечает стехиометрии ЦТС-керамики типа $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ + оксид кремния.

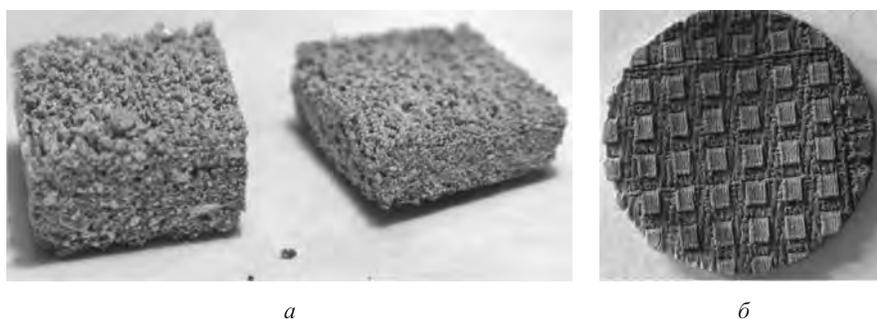
На рис. 6.39, б показана ЦТС-кераморезина, выгравированная ЛИ по заданному контуру. Очевидно, что электрофизические свойства изделия с такой структурой будут определяться созданным послойно рисунком ЛО и, соответственно, отличаться от электрофизических свойств монолитных изделий. В обзоре [368] были рассмотрены типы и обсуждена перспективность датчиков сенсоров и преобразователей, в том числе и на основе пьезорезины, в зависимости от вида структуры Y–X. Выявлено, что структура пьезорезины относится к типу 0–3, т. е. это хаотично разбросанные пьезочастицы в прорезиненной 3D-основе.

ПВДФ относится к полукристаллическим полимерам, обладающим собственными пьезоэлектрическими свойствами, так что получение керамопласта из двух пьезоэлектриков с совершенно разными электрофизическими характеристиками открывает широкие перспективы по моделированию и синтезу функциональных градиентных

Таблица 6.7

EDX по рис. 6.38, е. Элементный состав

Элемент	Мас. %	Ат. %
O	45,29	77,21
Si	6,76	6,56
Ti	9,46	5,39
Zr	34,52	10,32
Pb	3,97	0,52
Всего	100	100

Рис. 6.39. Внешний вид пьезокомпозигов типа ЦТС + SiO₂ (а) и пьезорезина (б)

мезоструктур. Использование этих пьезокомпозигов расширяет частотный диапазон пьезоэлементов, а также способствует увеличению чувствительности и акустического согласования [368, 377, 379, 386, 403–404].

Были приготовлены высоконаполненные композиции на основе ПВДФ марки Ф-2М с лабораторной (керамика ЦТС, подготовленная по методике [315] см. разд. 5.7) или промышленной (ЦТС-19М) керамикой при соотношении компонентов 1 : 3, 1 : 4 и 1 : 8 (при содержании ПВДФ ~ 25 %, 20 % и 11 % масс. соответственно). Фторопласты традиционно перерабатываются спеканием или литьем под давлением, но в процессе ЛО полимер подвергается мощному тепловому воздействию ЛИ, что может приводить к необратимым изменениям его свойств. Поэтому основной задачей в исследованиях было определение технологических параметров, при которых происходит спекание композиционного материала (ЦТС + полимер), а деструкция полимера минимальна (см. также разд. 4.3). Эксперименты показали, что те режимы ЛВ, которые были определены для синтеза чистой керамики, в основном, не применимы и существует довольно узкая область технологических параметров, при которых в спеченных образцах не происходит полной деструкции полимера. Было установлено, что спекание промышленной керамики ЦТС-19М с наполнителем невозможно при всех режимах ЛВ в диапазоне мощности ЛИ $P = 0,78\text{--}4,7$ Вт. Увеличение содержания керамического наполнителя с 80 до 89 % масс. (состав КПК 1 : 8) также не оказало существенного влияния на процессы спекания как на воздухе, так и в токе инертного газа аргона. Для установления состава продуктов разложения

КПК были проведены фотоколориметрические и хроматографические исследования продуктов разложения в течение всего процесса лазерного спекания. Как показали фотоколориметрические исследования (фотоколориметр ФЭК-56М, методика анализа РД 52.04.186–89), в процессе спекания интенсивно протекает дегидрофторирование ($0,351 \text{ мг/м}^3$ на воздухе; $0,335 \text{ мг/м}^3$ в аргоне), что приводит к возникновению в макромолекулах полимера системы сопряженных связей с последующим их структурированием. Хроматографический анализ (хроматограф Цвет-500М, с последующей регистрацией на пламенно-ионизационном детекторе по методике СТП 76.10–98) показал наличие суммарных углеводов ($50,7 \text{ мг/м}^3$ на воздухе; $170,1 \text{ мг/м}^3$ в аргоне) не только в КПК, но и в чистой керамике. По всей вероятности, это были воски, которые вводят в промышленную керамику для улучшения процесса брикетирования, но которые затрудняют процесс лазерного спекания КПК из-за проявляющегося пластифицирующего эффекта. Учитывая это, композиции составов 1:4 и 1:8 были исключены из дальнейших испытаний.

Зато была определена оптимальная мощность ЛИ для СЛС композиции с лабораторной керамикой [315] состава 1 : 3 и установлены рабочие параметры скорости сканирования для процессов, проводимых на воздухе и в токе инертного газа. Показано, что независимо от состава внешней среды, мощность ЛИ для оптимального спекания составила 5,1 Вт, а скорость сканирования — $6,3 \text{ см/с}$ на воздухе и $2,1 \text{ см/с}$ в аргоне. Плотность спеченных образцов оказалась $\sim 3,3 \text{ г/см}^3$, при насыпной плотности смеси $\sim 3,6 \text{ г/см}^3$. Аналогичное уменьшение плотности наблюдались и при СЛС МПК (см. разд. 4.3 [206]). Здесь, вероятно, снижение плотности связано с активной дегазацией порошковой насыпки в процессе лазерного спекания за счет деструкционных процессов. По литературным данным известно [374], что в процессе деструкции фторсодержащих полимеров происходит их структурирование, путем образования трехмерных неплавких и нерастворимых сетчатых структур, либо идет распад макромолекулярных цепей на отдельные фрагменты с последующей абляцией. Исследование продуктов деструкции после СЛС в синтезированных образцах лабораторной керамики + ПВДФ методами фотоколориметрии и хроматографии показало наличие углеводов и активное дегидрофторирование ФТ-2М. Определение содержания остаточного полимера по величине золь- и гель-фракции методом экстракции на аппарате Сокслета показало (методика описана в разд. 4.3), что в процессе ЛО деструкции подвергается до 20% фторопласта. Таким образом, можно заключить, что получение керамопластов состава лабораторная керамика ЦТС + ПВДФ методом СЛС принципиально возможно, однако необходимы более подробные исследования влияния деструкции и изменения структуры ПВДФ на сегнето- и пьезоэлектрические свойства композиционного материала.

Наконец, были синтезированы как пористые керамические каркасы, затем наполняемые полимером, так и собственно композиты ЦТС + полимер. В первом случае под действием ЛИ происходит спекание частиц керамики. Во втором, в зависимости от свойств полимера, может происходить как жидкофазное спекание при плавлении полимера, так и твердофазное, если температура плавления полимера не достигается.

Синтез пьезокомпозита включал следующие основные стадии [375]:

- расчет и моделирование мезоструктуры керамопласта исходя из требуемых эксплуатационных характеристик элемента;
- определение набора технологических параметров, позволяющих реализовать данную структуру;

- собственно процесс послойного СЛС композиционного материала;
- поляризацию и изучение электрофизических свойств пьезоэлемента;
- уточнение и доводку мезоструктуры для реализации градиента свойств.

Основные трудности, встретившие нас при создании функционально-градиентных пьезокомпозитивов, таковы.

1. Расчетные методы конечных элементов при решении связанных задач (тепло + механика, тепло + электричество, электричество + механика, наконец, тепло + механика + электричество и т.п.) требуют доводки и совершенствования [130].

2. Технологические параметры СЛС-монослоев не всегда справедливы для синтеза объемных изделий [208].

3. Излишняя пористость синтезированных изделий снижает их прочность.

4. Пригодных методик для нанесения электродов и поляризации пористых керамопластов практически нет в литературе.

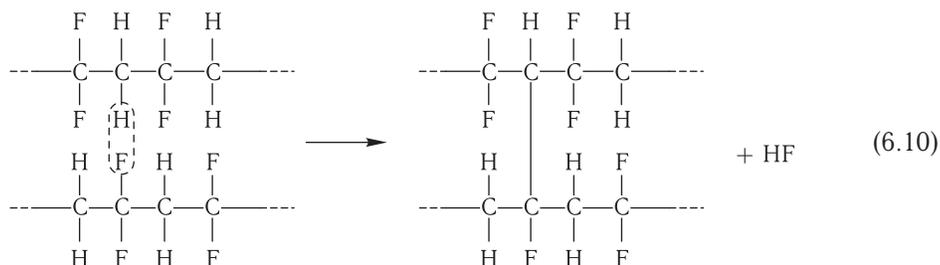
Как отмечалось в разд. 6.1, экспериментальные методики, подтверждающие наличие градиента свойств и позволяющие анализировать работу синтезированных методом СЛС MEMS/NEMS находятся только на начальной стадии своего развития.

В традиционной технологии производства пьезоэлементов в качестве материалов электродов чаще всего используются никель, палладий, индий и серебро. Основные способы нанесения электродов: вжигание металла в керамику, химическое и/или гальваническое осаждение, вакуумная металлизация, нанесение на керамику проводящего клея, содержащего мелкодисперсные частицы металла. Для нанесения электродов на композиционный пьезоэлемент пригоден только метод нанесения проводящего клея. Эта методика была использована и при поляризации однородных пористых ЦТС-образцов (см. разд. 5.7). Все остальные способы либо приводят к разрушению пористого керамопласта, либо элемент полностью пропитывается раствором и металл осаждается не только на поверхности, но и в объеме образца.

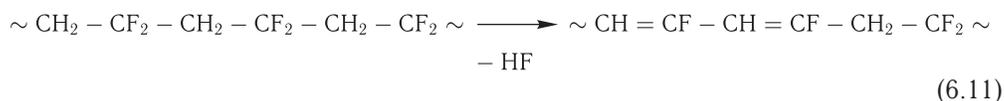
Поляризация пористого керамического или композиционного (керамика + полимер) пьезоэлемента также существенно отличается от поляризации монолитной керамики [375]. Диэлектрическая проницаемость керамики на несколько порядков превосходит диэлектрическую проницаемость полимера или другой среды, заполняющей поры. Соответственно, при поляризации электрическое поле будет сосредоточено в основном в материале, заполняющем поры, так что напряжение, прикладываемое к элементу при поляризации должно быть значительно выше напряжения, достаточного для поляризации монолитной керамики.

В работе [487] была предпринята попытка осуществить процесс лазерного спекания керамо-полимерной смеси после предварительного прессования при давлениях от 1 до 15 МПа. Представляется, что для целей послойного ЛСОИ из этого материала такая последовательность действий не имеет особого смысла. Во-первых, сводятся на нет все преимущества послойного синтеза сложно-контурных изделий и САД-технологий, а во-вторых, в рамках традиционного прессования уже получены такие результаты при переработке данной композиции, что привнесение ЛИ только усложнит и повысит стоимость процесса. Оптимальным, если уж следовать логике авторов, здесь представляется гравировка на поверхности прессованного керамопласта для создания микрорельефа, по типу рис. 6.39, б.

Деструкция под воздействием ЛИ имеет ряд особенностей, считают авторы [487]. Наиболее вероятен разрыв по так называемым слабым связям, например углерод-гетероатом [374]. Некоторые исследователи считают, что высокоэнергетическое воздействие на полимерный материал приводит к образованию межмолекулярных сшивок [488]:



При термоокислительной деструкции поливинилиденфторида образуется большое количество фтористого водорода, что и отмечалось. Это объясняется равномерным распределением атомов водорода и фтора вдоль цепи полимера. Отщепление фтористого водорода приводит к образованию сопряженных двойных связей в цепи и повышению термостабильности полимера [489].



У ПВДФ-2М, модифицированного гексафторацетоном $(\text{CF}_2-\text{CH}_2)_n-(\text{O}-\text{C}(\text{CF}_3)_2)_m$ [490], на начальной стадии дегидрофторирования предшествует деструкция основной полимерной цепи по связям $(-\text{C}-\text{O}-)$ звена модификатора. Последнее подтверждается тем, что по данным ЯМР содержание звеньев гексафторацетона в ПВДФ на начальной стадии деструкции снижается примерно на 40% по сравнению с исходным [491, 492].

Измерения в [487] показали, что для КПК состава 1 : 1 содержание золь-фракции несколько выше, чем для КПК состава 1 : 2, полученного в сходных условиях (табл. 6.8). Следовательно, увеличение содержания полимера в КПК способствует снижению вероятности процессов сшивки в полимерной матрице. Но в то же время характеристическая вязкость полимера КПК состава 1 : 1 значительно ниже, чем для полимера КПК состава 1 : 2, что свидетельствует о более активном протекании процессов термоокислительной деструкции.

Исследования образцов, полученных по традиционной технологии печного спекания (табл. 6.8), показали, что в равновесных условиях и при длительных временах нагрева, выдержки и охлаждения процессы образования полимерной сетки выражены значительно сильнее, чем при ЛО. Так, для различных режимов печной термообработки КПК состава 1 : 1 количество золь-фракции варьируется от 7 до 12% масс. (оптимальный режим спекания 190 °С, 15 мин), а для состава 1 : 2 — от 38 до 44% масс. Таким образом, ЛО позволяет получать образцы керамопласта со структурой полимера, качественно отличающейся от получаемой по традиционной технологии [487], однако не очевидна практическая полезность данных выводов.

В заключение этого раздела следует упомянуть об отмеченной в [327] возможности создания методом СЛС анизотропных мезоструктурных феррокомпозитов на

Таблица 6.8

Характеристики образцов КПК, полученных методом лазерного спекания [487]

Плотность мощности, Вт/см ²	Время воздействия τ , с	Количество золь-фракции $S_{\text{золь}}$, мас. %	Степень сшитости, $j \cdot 10^3$	Характеристическая вязкость η , дл/г
Исходный ПВДФ-2М				
—	—	100	0	1,13
Композиция ПВДФ-2М + ЦТС состава 1 : 1				
60	5,8	84,1	10,7	0,47
Композиция ПВДФ-2М + ЦТС состава 1 : 2				
60	4,6	80,6	11,17	0,91
55	5,2	79,6	11,30	0,98
50	5,6	76,2	11,77	0,94
55	3,5	89,9	10,06	1,04

основе изученных ранее (см. разд. 5.8) порошковых смесей из готового гексаферрита бария или лития с диэлектрических наполнителем (воздухом, полимером, песком и т. п.). Они могут найти употребление, например, в качестве защитных экранов от электромагнитных излучений [387]. Очевидно, что используя технологические подходы, описанные выше на примере пьезокомпозитов (ЦТС + наполнитель), можно добиться прогресса и в этом направлении. Как и в случае с ЦТС, добавка наполнителя (полимера, воздуха) дает еще одну степень свободы в управлении частотной дисперсией магнитной проницаемости, так чтобы она приходилась на тот диапазон частот, где имеет место высокий коэффициент отражения электромагнитной волны [327, 387]. Заметим, что при высокой пористости и отсутствии упорядоченной магнитной структуры магнитные потери не достигают высоких значений. Поэтому для упорядочения магнитной структуры процесс СЛС следует осуществлять в магнитном поле, что и было реализовано на отдельных режимах синтеза в работах [327–329, 407].

6.7. Биосовместимые имплантаты на основе титана и никелида титана, синтезируемые методом СЛС

Ежегодно в мире проводится несколько миллионов восстановительных операций с замещением костной ткани металлическими имплантатами и эндопротезами. Такие операции характерны для челюстно-лицевой и нейрохирургии, травматологии, ортопедии, стоматологии. Главное требование, предъявляемое к любому имплантату, — это надежность, способность выполнять функции замещения костной ткани в течение длительного времени. Надежность в первую очередь обусловлена возможностью остеоинтеграции, т. е. прочного врастания имплантата в кость без воспалительных реакций, способствующих отторжению имплантата. Имплантат должен быть изготовлен из биосовместимого материала, обладать достаточной прочностью и иметь

большую площадь поверхности, контактирующей с костью. С точки зрения пациента имплантат должен быть не слишком дорогим, а значит конструкция его должна быть технологичной.

Среди металлов, которые используются для имплантации, доля титана и его сплавов, наилучших для имплантологии в смысле биосовместимости и удельной прочности, составляет примерно 50%. Это объясняется низкой технологичностью титана, а следовательно, дороговизной имплантатов, которые изготавливают, в основном, механической обработкой. Кроме того, достаточно сложна финишная обработка контактирующих с костью поверхностей. Практически нет литых имплантатов, хотя литье титановых сплавов широко применяется в аэрокосмической промышленности. Дело в том, что чистый титан обладает низкими литейными свойствами, а его литейные сплавы содержат компоненты (никель, ванадий и т. д.), оказывающие вредное воздействие на окружающие имплантат ткани. Для расширения сферы применения титана в медицине необходимы прочные специальные сплавы, новые конструкции имплантатов и современные технологии их производства.

Разработкой и производством имплантатов и эндопротезов в мире занимаются десятки фирм. В большинстве известных конструкций фиксация имплантата в кости происходит по его наружной поверхности. Для увеличения площади контакта на поверхности наносят элементы макроретенции — насечки, углубления или напыляют специальные покрытия. В стоматологии применяются винтовые имплантаты, поверхности которых обрабатываются так, чтобы получить специальный микрорельеф, увеличивающий площадь контакта. В последние годы появились пористые имплантаты, получаемые литьем из кобальто-хромового сплава или спеканием титановых гранул. Наиболее совершенными (и дорогими) являются эндопротезы с пористой поверхностью, состоящей из слоя пространственных многолучевых «звездочек». Фиксация пористого имплантата происходит не только по наружной поверхности, но и за счет прорастания ткани внутрь пор. Однако пористые поверхности упомянутых имплантатов нерегулярны, т. е. ячейки имеют разные размеры, возможны полностью монолитные зоны. Прорастающая в поры костная ткань не всегда обеспечивается достаточным питанием, что может привести к остеопорозу и другим осложнениям. Все имплантационные системы являются унифицированными, т. е. выпускаются имплантаты разных размеров, но одинаковой формы. Это накладывает серьезные ограничения на применение имплантации в сложных случаях.

В челюстно-лицевой и нейрохирургии применяются титановые имплантаты в виде перфорированных пластин, которые подгоняются по месту во время операции. Это увеличивает время операции (нахождения пациента под общим наркозом), приводит к деформации крепежных отверстий, а главное, к возникновению зон концентрации напряжений, снижающих прочность имплантата.

Известны результаты многочисленных работ [282–285, 296], в которых раскрываются широкие перспективы по использованию в качестве биосовместимого материала для медицинских имплантатов интерметаллида — никелида титана NiTi, обладающего даже в пористом состоянии крайне полезным для медицины свойством памяти формы. Использование традиционных методик получения этого материала для нужд медицины имеет существенный недостаток — трудоемкость процесса создания функциональных медицинских имплантатов с заранее заданными индивидуальными форморазами.

Идея использования технологии БП и метода СЛС в медицине известна давно [10, 11, 39, 52, 55, 56, 59, 80, 86, 274–278]. Однако речь идет в основном о синтезе моделей форм для имплантатов или производстве самих имплантатов из таких порошковых материалов, как титан, титановые сплавы (Ti–Al–V), нержавеющая сталь.

Для практической имплантологии был сделан следующий логичный шаг, суть которого состоит в синергетическом совмещении процессов СЛС и СВС новых интерметаллидных фаз в контролируемом ЛИ пространстве [286]. Формирование из порошков Ni и Ti в едином технологическом процессе интерметаллидной фазы — пористого никелида титана (нитинола) позволяет рекомендовать такой процесс для создания медицинских имплантатов заданных индивидуальных форм с использованием методов трехмерного компьютерного моделирования. Была предложена реализация скоростного синтеза пористых функциональных медицинских имплантатов заданных индивидуальных форм методом СЛС из предлагаемой порошковой композиции Ni–Ti. При этом для повышения биосовместимости синтезированных медицинских имплантатов исходная смесь порошков никеля и титана дополнительно может быть насыщена гидроксипатитом (акрилатом) (см. работы [291, 293] или разд. 5.5 и рис. 5.27). Для ускорения процесса вживления в поры синтезированных медицинских имплантатов можно инфильтровать биостимулирующие добавки.

В обзоре [388] названо несколько факторов, которые надо учитывать для успешного использования имплантатов: а) качество кости у пациентов ухудшается после 60 лет; б) большинство высокопрочных материалов протезов имеют «высокие» модули упругости по сравнению с костью (т.е. возникают поля напряжений в исходной кости); в) микроподвижность на границе имплантат–кость ведет к нестабильности этой границы, износу имплантата и порче исходной кости. Другими словами, важную роль играет переходная зона между костью и имплантатом, которая наряду с прочной химической связью должна иметь оптимальную макро-, микро-, а возможно и наноструктуру.

Во многих исследованиях было продемонстрировано [389], что межфазная прочность между костью и имплантатом существенно повышается за счет использования грубой (шероховатой) поверхности в месте контакта. Это обеспечивает надежное прорастание ткани в кость и прочную биомеханическую связь между имплантатом и костью [390]. Топография поверхности присоединения также должна согласоваться с реальной структурой кости. В человеческом теле типы костей различаются по структуре, и обеспечить прочность фиксации, надеясь только на биологическое прорастание, довольно трудно. Следовательно, необходимо искать методы, которые допускают альтернативные типы фиксации к поверхности кости, принимая во внимание индивидуальные структурные особенности различных людей. Градиентная структура пористости с добавкой гидроксипатита по толщине переходной зоны легко может быть реализована методом СЛС [286]. Биосовместимость никелида титана и проявление им даже в пористом состоянии эффекта памяти формы [305, 309] позволяет надеяться на существенный прогресс в ортопедии и создании самосрабатывающих, самофиксирующихся, саморазворачивающихся при температуре живого организма протезных элементов.

Защитная среда при процедуре синтеза позволяет избежать окисления частиц нитинола. Между тем справедливости ради следует отметить, что в работах [302, 388] оксид титана считается благоприятной фазой. Предварительное просеивание смешиваемых порошков было необходимо для усреднения гранулометрического со-

става, улучшающего однородность материала изготавливаемого имплантата. При этом важно выбирать размер фракции (дисперсность) обрабатываемого порошка так, чтобы она была соизмерима или меньше диаметра пятна ЛИ. Этим достигается одновременное воздействие ЛИ на несколько частиц порошковой смеси, что обеспечивает их надежное сцепление в процессе реакции контролируемого горения. С другой стороны, соотношение размеров каждой фракции в смеси предпочтительно подбирать так, чтобы частицы титана несколько превосходили по размеру частицы никеля. Это связано с тем, что диффузия из более мелких частиц Ni в сторону частиц Ti происходит активней в контролируемой ЛИ реакции СВС интерметаллида, поскольку коэффициент диффузии Ni больше, чем соответствующий коэффициент диффузии Ti (см. диффузионные оценки в разд. 5.6.1). Крупнозернистость частиц Ti по сравнению с частицами Ni минимизирует также его неблагоприятную химическую активность со следами остатков газов O₂, N₂, H₂, которые могут оказаться в защитной среде по тем или иным причинам. Использование хорошо апробированной [192, 280, 281, 298, 301, 391] СВС-композиции Ni–Ti стехиометрического состава 1:1 позволяет обеспечить не просто спекание порошинок друг с другом, но и одновременно синтезировать интерметаллидную фазу — никелид титана NiTi. Его высокая биосовместимость и возможность использования в медицине достоверно доказана в многочисленных публикациях [282, 290, 296, 310, 311, 392]. Экзотермичность реакции горения СВС-композиции вносит дополнительный энергоклад в зону ЛВ. С учетом высокой поглощательной способности металлических систем на длинах волн технологических лазерных установок, интервал оптимальных режимов комбинированного процесса СЛС и СВС практически не смещается в область более высоких плотностей мощности ЛИ, что позволяет уменьшать деформации формы имплантата и избегать его расслоения.

Как известно, процесс СВС может протекать либо в режиме неконтролируемого теплового взрыва, либо в поддающемся контролю диффузионном режиме горения, характеризующемся стационарным распространением волны синтеза. Поскольку СЛС требует прецизионного селективного воздействия на порошковую композицию с целью послойного синтеза строго заданной формы имплантата, принципиальным является выбор параметров ЛВ (плотность мощности ЛИ, скорость сканирования луча, диаметр пятна фокусировки, коэффициент его перекрытия) такими, чтобы имел место именно диффузионный режим. Эта задача была решена теоретически (см. разд. 3.12) и экспериментально (см. разд. 5.4–5.5). В условиях экзотермичности реакции СВС это было достигнуто, например, экспериментальным подбором скорости сканирования ЛИ, при прочих фиксированных параметрах ЛВ. Визуально реакция горения при оптимальной скорости сканирования наблюдалась лишь в зоне прохода лазерного луча.

На фото (рис. 6.40) представлены образцы синтезированных объемных изделий (слева пластины для челюстно-лицевой хирургии из чистого титана, в центре — корневой зуб из никелида титана, справа — послойная 3D-наплавка порошка титана на титановый стоматологический штифт).

Следует отметить, что изменение марок исходных порошковых компонентов смеси отражается на полноте протекания реакции синтеза основного продукта — никелида титана.

Сокращение сроков изготовления протезных деталей за счет ускорения в прохождении этапов конструирования и моделирования, подгонки по месту назначения

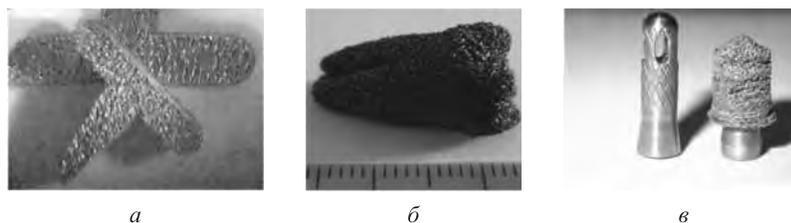


Рис. 6.40. Функциональные изделия для стоматологии

и т. п. при использовании метода СЛС, безусловно, скажется в лучшую сторону на себестоимости предлагаемой технологии по сравнению с традиционной. Налицо также экономия материальных ресурсов за счет использования более дешевых отечественных порошковых материалов. Новые же свойства и функциональные характеристики биосовместимых протезов из титана или никелида титана с учетом наличия в нем эффекта памяти формы и их влияние на себестоимость протезных работ в тех отраслях медицины, где они найдут применение (стоматология, ортопедия, спортивная медицина), еще предстоит оценить.

6.7.1. Сравнительное исследование биосовместимости и биоинтерграции титановых и нитиноловых имплантатов, синтезированных методом СЛС. Образцы синтезированных пористых имплантатов из титана и никелида титана (нитинола) были подвергнуты расширенному медицинскому исследованию.

Доклинические исследования на биосовместимость и биоинтерграцию пористого нитинола в сравнении с пористым и литым титаном проводились на кафедре стоматологии и челюстно-лицевой хирургии СамГМУ (проф. И. М. Байриков) и в сотрудничестве с ЦНИЛ СамГМУ (проф. Л. Т. Волова) на группе из 21 лабораторной крысы в течение трех месяцев [467–468, 493–494, 512]. Все пористые изделия получали методом СЛС. Животные были поделены на три группы: первой группе имплантировался пористый нитинол, второй — пористый титан, третья группа была контрольной и ей имплантировали литой титан фирмы «Рема», используемый в стоматологии. Внешний вид имплантатов представлен на рис. 6.41.

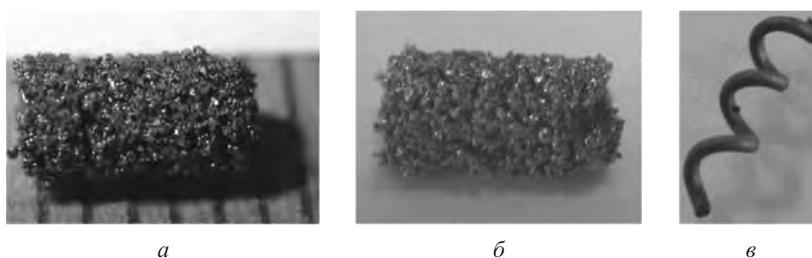


Рис. 6.41. Внешний вид цилиндрических пористых имплантатов из нитинола (а), титана (б), послойно синтезированных методом СЛС, и литого титана (спираль) марки «Рема» (в)

Операционное поле готовилось по общепринятой методике с соблюдением всех правил асептики и антисептики (рис. 6.42). Имплантация осуществлялась в правую лопаточную кость животного. Дефект лопаточной кости формировался при помощи

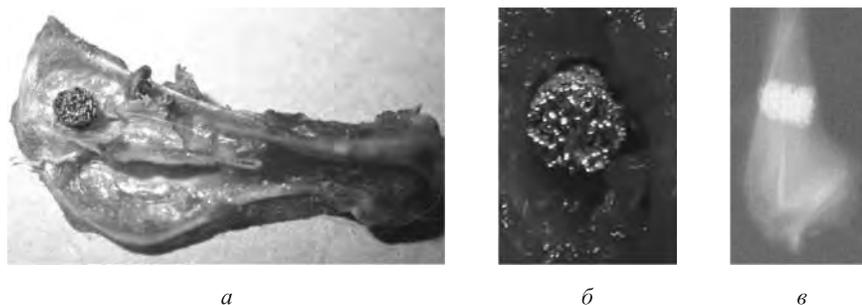


Рис. 6.42. Лопатка с пористым имплантатом (а), внедрение имплантат в ходе операции (б), рентгеновский снимок размещения имплантата в живом организме (аксиальный вид) (в)

стоматологического бура, в который вводили исследуемый имплантационный материал. Затем рана послойно ушивалась, обрабатывалась раствором йода. У всех животных заживление ран шло первичным натяжением.

Забор материала осуществлялся через 1, 2, 3 недели, 1, 2, 3 месяца. По операционному шву делали разрез, выделяли лопатку с имплантатом. Во всех случаях отмечалось устойчивое положение имплантата в лопатке. Цвет имплантата не изменялся, что свидетельствует об отсутствии коррозии материала. Далее материала помещался в раствор формалина на 4 суток, и проводилась его декальцинация в течение трех недель. Затем материал заливался в парафин и окрашивался гематоксилином и эозином.

На седьмые сутки с момента операции при макроскопическом исследовании в зоне операции отек отсутствовал. При изъятии имплантата наблюдался цилиндрический дефект. Микроскопическое исследование гистологических препаратов лопатки показало наличие грубой костной ткани, представленной трабекулами, которые формировали стенки лакун. Между трабекулами находилась ретикулярная ткань с элементами красного костного мозга. Наблюдались участки интенсивного остеогенеза, представленные молодой костной ретикулофиброзной тканью. Вокруг трабекул обнаружено большое количество остеобластов. Признаки воспаления в зоне операции отсутствовали. Важно подчеркнуть, что существенных отличий в гистологической картине для пористого титана и нитинола не наблюдалось (сравни рис. 6.43 и рис. 6.44 после одной недели и двух месяцев). Это говорит о перспективности обоих материалов в имплантологии.



Пористый титан

Пористый нитинол

Литая титановая спираль

Рис. 6.43. Костная ткань после имплантации, 1 неделя. Увеличение 40×10

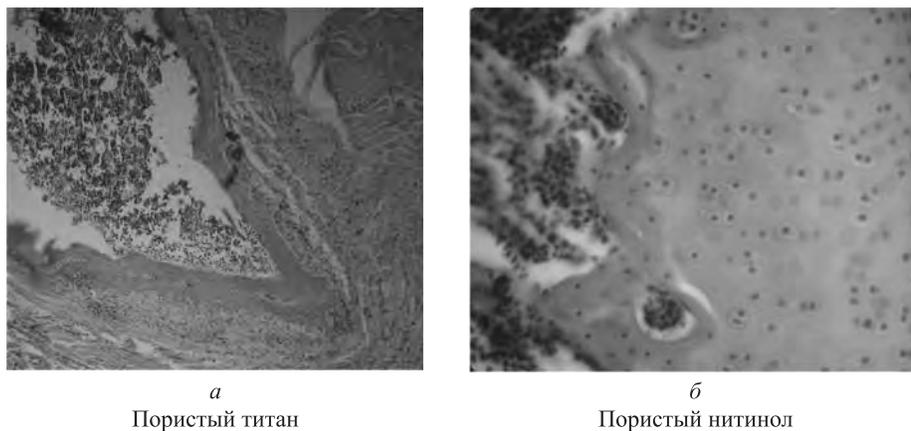


Рис. 6.44. Гистологический срез костной ткани после имплантации, 2 месяца. Увеличение 40×10

При микроскопическом исследовании костной ткани вокруг литой спирали наблюдались гигантские клетки с 2–3 крупными ядрами. Среди клеток соединительной ткани были различимы гистиоциты, фибробласты, лимфоциты, плазматические клетки. В зоне надкостницы наблюдалось разрастание ретикулофиброзной ткани в сторону мышечной ткани. Гистологическое исследование выявило также на периферии дефекта остеопластический процесс с образованием молодых костных балок (рис. 6.43, *в*).

В последующие недели и месяцы (рис. 6.45) наблюдалось активное образование остеобластов и остеоцитов в костных структурах лопатки, появление соединительной

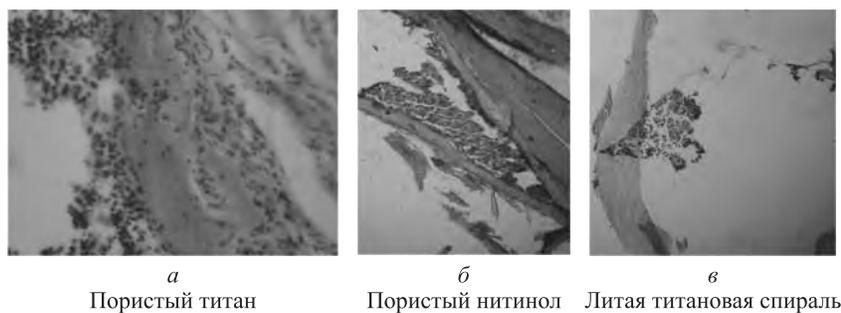


Рис. 6.45. Костная ткань после имплантации, 3 месяца. Увеличение 40×10

ткани, в которой видны беспорядочно расположенные пучки коллагеновых волокон, разделяющих клеточные элементы. В соединительной ткани обнаруживаются также между костными балками фибробласты, гистиоциты и лимфоциты. Белый цвет (рис. 6.45) характеризует образование жировой ткани. Костные балки имеют органотипичную структуру молодой губчатой костной ткани с лакунами. Костные лакуны были заполнены активно пролиферирующими клетками ретикуляционной ткани и красного костного мозга.

Морфологический анализ пористого титана после извлечения из тканей животного и гистологических тестов проводился на СЭМ (LEO EVO-50 XVP + INCA). Видно (рис. 6.46, *а*) активное вторжение связующих тканей в пористую структуру имплантата без каких-либо намеков на некроз.

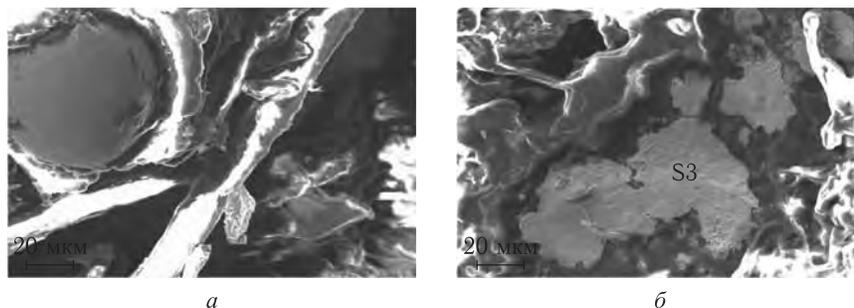


Рис. 6.46. Титановый имплантат после 3 месяцев: микроструктура, увеличение $\times 1530$, ускоряющее напряжение 10 кВ (*а*); нитиноловый имплантат после 3 месяцев: микроструктура, увеличение $\times 1070$, ускоряющее напряжение 15 кВ

Вокруг глобулы титана (рис. 6.46, *а*) отмечается органотипичная структура молодой ткани с лакунами. Элементный анализ (EDX-S3, рис. 6.46, *б*) показывает наличие 18,35% титана, 21,88% никеля и 59,77% углерода. Соотношение титана с никелем отвечает стехиометрии интерметаллидной фазы NiTi, а большое количество углерода говорит о наличии соединительной хрящевой ткани. Здесь на рис. 6.46 и далее белая флуоресценция под действием электронного пучка СЭМ как раз и есть подтверждение наличия органики вокруг исследуемых имплантатов.

На рис. 6.47 также хорошо видно, как между двумя большими частицами титана ($\sim 150\text{--}200$ мкм) идет прорастание молодой соединительной ткани. Элементный

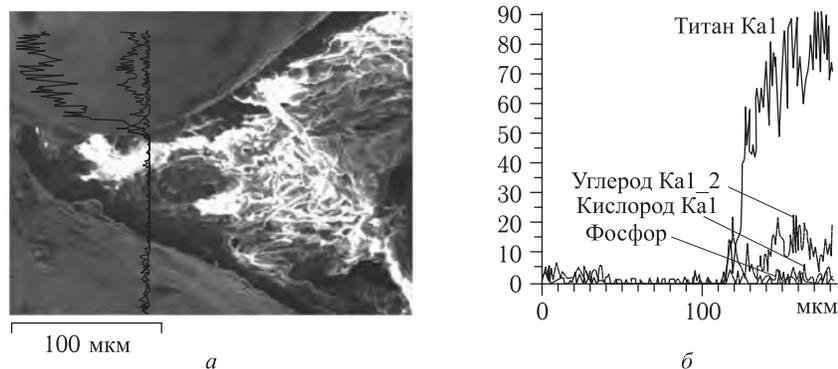


Рис. 6.47. Титановый имплантат после 3 месяцев: *а* — микроструктура, увеличение $\times 1186$, ускоряющее напряжение 15 кВ; *б* — распределение элементов

анализ (рис. 6.47, *б*) наряду с ожидаемым титаном показывает наличие не только углерода, но и кислорода и фосфора. Известно, что эти элементы составляют основу хрящевых тканей.

Нитинол практически за 3 месяца полностью обрастает органотипическими структурами (рис. 6.48, *a*). Места контактов костной ткани и нитинола плотно закрыты,

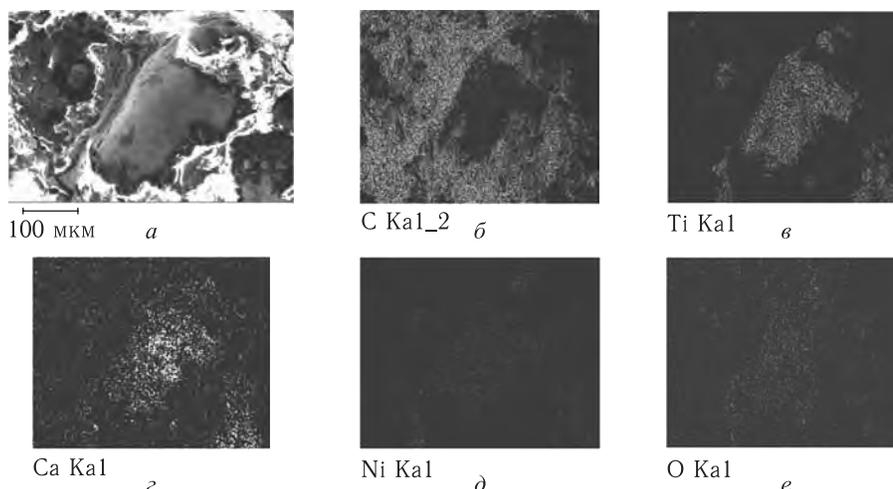


Рис. 6.48. Нитиновый имплантат после 3 месяцев: *a* — микроструктура, увеличение $\times 519$, ускоряющее напряжение 15 кВ; *b–e* — распределение элементов

что указывает на высокую толерантность тканей к этому материалу. Сам имплантат при послойном СЛС имел открытую пористость (рис. 6.41, *a*), которая обеспечивает широкие возможности для прорастания тканей и надежной фиксации их с костью. Свободный никель (рис. 6.48, *d*) отсутствует на поверхности имплантата, что очень важно для уменьшения его потенциальной токсичности. Присутствие кальция в элементном наборе, с одной стороны, объясняется процессом декальцинации, который производился перед гистологическим анализом, а с другой стороны, свидетельствует об активном образовании кости. Так как съемка шла в обратном излучении (смотри также S2 в табл. 6.9), на рис. 6.47, *a*, 6.48, *a*, 6.49, *a* более темные места — это углеродные включения, которые покрывают титановый или нитиновый имплантаты.

Таблица 6.9

EDX-анализ участка, указанного на рис. 6.49, *a*. Содержание элементов, ат. %

Спектр	C	O	Ti	Ni	Общее
S1	49,44	13,27	26,05	11,23	100
S2	98,93		1,07		100
Максимальное	98,93	13,27	26,05	11,23	
Минимальное	49,44	13,27	1,07	11,23	

Оптическая микроскопия показала легкое повреждение кости в контактной области с имплантатом. Это мы связываем с воздействием стоматологического бура при внедрении имплантата в кость. Зона дефекта сохранила органическую структуру. Пространства между трабекулярными структурами заняты ретикулярной тканью с кровеносными сосудами. Среди клеток соединительной ткани наблюдаются

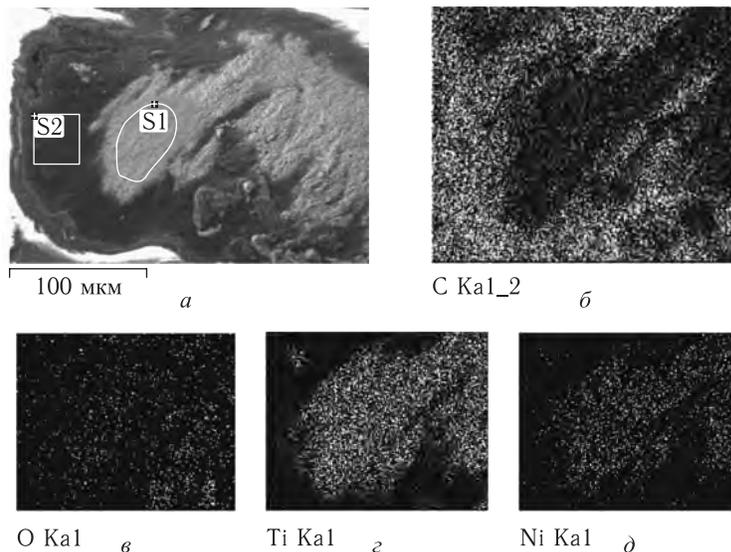


Рис. 6.49. Микроструктура «обросшего» нитинола с элементным анализом. Увеличение $\times 1220$, ускоряющее напряжение 15 кВ; б–д — распределение элементов

фибробласты, лимфоциты, макрофаги. Нейтрофильно-экссудативный компонент не обнаружен.

Таким образом, пористый нитинол, как и титан, к концу исследований был плотно спаян с окружающей тканью, трудно делимой при извлечении. Окружающая зону дефекта костная ткань сохраняет органотипичную структуру. Надкостница не изменена, ее толщина визуально мало отличается от нормы и состоит из двух слоев: клеточного и волокнистого. Губчатая костная ткань, образующая трабекулы и лакуны, заполнена костным мозгом и рыхлой соединительной тканью. Со стороны костномозговых пространств костного ложа можно было видеть трабекулы, состоящие из ретикулофиброзной костной ткани. Костные балки окружены плотными рядами остеобластов. Костные балки были широкими, с большим количеством остеоцитов, плотно располагающихся друг к другу. Вокруг трабекул наблюдалось большое количество остеобластов. Присутствие связующей ткани (рис. 6.50, 6.51) в зоне имплантации позволяет говорить о процессе остеointegrации. Структурное состояние соединительной ткани вблизи пористых Ti или NiTi имело наноразмерные

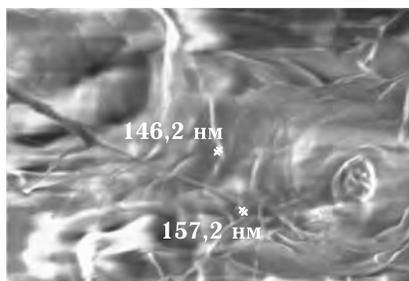


Рис. 6.50. Органические структуры около пористого титанового имплантата

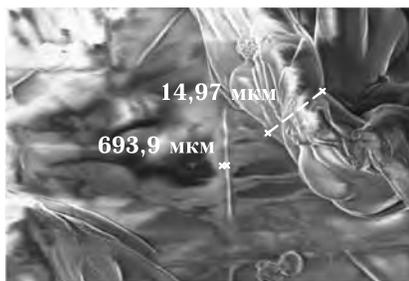


Рис. 6.51. Органические структуры около пористого NiTi-имплантата

параметры. Так измерения показали, что около пористого NiTi мускульные перетяжки были от 700 нм вплоть до 15 мкм (рис. 6.51), а вокруг пористого Ti — ~ 150 нм.

Низкая прочность пористых имплантатов на основе нитинола позволяет их рекомендовать пока только в качестве имплантационного материала для контурной пластики при дефектах мягких и твердых тканей. Другим интересным направлением развития имплантологии может быть создание контролируемой пористости средствами САD для улучшения согласования упругих параметров (модуль Юнга, коэффициент Пуассона, коэффициент термического расширения и проч.) костной ткани и материала имплантата.

Для того чтобы прояснить причины хорошего закрепления соединительных тканей с имплантатами, мы изучали их поверхность при больших увеличениях (см. также об этом в разд. 5.9 на рис. 5.82–5.84) [467–468, 478, 493–494, 512, 528]. На рис. 6.52 показан более крупный план с рис. 5.84, *a* — вид поверхности

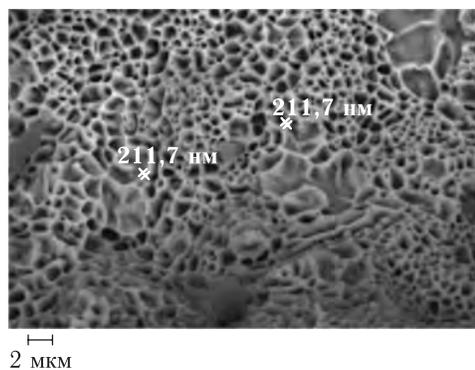


Рис. 6.52. Наноструктуры на поверхности NiTi после синтеза при совмещении процессов СЛС и СВС

синтезированного нитинола при увеличении $\times 7000$ (на рис. 6.49 — вид этой поверхности при меньшем увеличении). Было обнаружено, что поверхность имеет развитую фрактальноподобную форму. Наноструктуры имеют самопорядоченную низкоразмерную организацию. Характерные размеры стенок этих наноструктур составляют ~ 140 – 460 нм, хотя сами структуры достигают размеров ~ 2 – 5 мкм. Можно ожидать, что эти наноструктуры способствуют процессу биомеханической интеграции имплантата с костной тканью.

Таким образом, гистологические исследования показали, что имеет место высокая биоинтеграция пористых имплантатов с костными тканями исследуемых животных. Отсутствуют любые проявления коррозии имплантируемых материалов, как и реакции отторжения. В целом наблюдалась высокая биосовместимость, эффект прорастания тканей в поры и их закрепления там. Гистология и параметры микротвердости показали, что кость в контакте с имплантатами вела себя аналогично костям челюстно-лицевой области. Однако из-за наличия ЭПФ пористый нитинол более предпочтителен для лицевой краниопластики.

6.7.2. СЛС титановых и нитиноловых имплантатов как репозитория для стволовых клеток. Изучение механизмов регенерации тканей и органов, поиск новых технологий, которые могли бы восстановить утраченную функцию органа или системы, привели к появлению новых направлений на стыке технологии быстрого прототипирования, биотехнологии и медицины — тканевой инженерии, регенеративной медицины и органогенеза [496]. В их основе лежит принцип трансплантации стволовых клеток на матрицах-носителях.

Матрица-носитель представляет собой синтетический или биологический комплекс с требуемой механической прочностью конструкции, послойно синтезированный методом СЛС по заранее спроектированному САД-файлу для каждого конкретного индивидуума по данным 3D-томографии. Далее осуществляется процесс нанесения (внедрения) в матрицу-имплантат клеточной культуры. Основными критериями биологически совместимой матрицы для создания тканеинженерной конструкции являются: отсутствие цитотоксичности, поддержание адгезии, фиксации, пролиферации и дифференцировки, помещенных на ее поверхность клеток, отсутствие воспалительной реакции на материал и иммунного ответа, достаточная механическая прочность в соответствии с назначением, биорезорбируемость обычными метаболическими путями [497–499].

Взрослая ткань зуба практически не способна к самостоятельной регенерации, и дефект эмали в результате действия повреждающих факторов постепенно приводит к потере зуба. Без сомнения, современные технологии протезирования позволяют произвести реконструкцию даже при полном отсутствии зубов. Однако прогресс современной органотипической регенеративной медицины подвигает исследователей к поиску технологий замещения зубов естественными трансплантатами.

В настоящее время технологии создания искусственного зуба методами тканевой инженерии развиваются несколькими путями [500]. Один из них называется дентогенез. Клеточная масса, состоящая из энамелобластов, одонтобластов и низкодифференцированных эпителиальных и стромальных мезенхимальных клеток, суспензируется и совместно культивируется. В качестве матрицы используют биодеградируемые полимеры на основе органических кислот (PGA, PGLA), которым придают трехмерную форму зуба [501–503]. Культура клеток наносится на матрицу, и препарат пересаживается в зубную альвеолу, где под воздействием факторов клеточного и тканевого микроокружения происходит дентогенез [502].

В настоящем разделе обсуждается возможность использования послойно синтезируемых методом СЛС имплантатов из титана или нитинола для создания тканеспецифических конструкций (матриц) и представлен морфологический анализ развития в них колоний стволовых клеток [468, 495, 512].

Схема экспериментального стенда для СЛС, методика СЛС и оптимальные режимы спекания никелида титана описаны ранее в главах 2 и 5. Использовался порошок титана марки ПТОМ и готового нитинола марки ПВ Н55Т45. Для повышения биосовместимости в данные порошки добавлялся гидроксипатит марки ГАП-85. Дисперсность исходных порошков составляла ~ 100 мкм, чтобы быть соизмеримой с диаметром пятна ЛИ, и контролировалась ситовым анализом. В результате спекания для морфологического анализа формировались плоские образцы монослоев размером $\sim 10 \times 30 \times d$ мм, где d — толщина отдельного монослоя, подобно показанному ранее на рис. 5.37, б.

Морфологическое исследование проводилось в сотрудничестве с ЦНИЛ СамГМУ (проф. Л. Т. Волова) на первичных культурах дермальных фибробластов человека 4–18 пассажа. Культуру дермальных фибробластов получали из кожно-мышечной ткани абортусов сроком 6–10 недель методом первичных эксплантатов.

Клетки культивировали в стандартных условиях в термостате Incubator MIR-262 производства Sanyo при температуре 37°C в среде MEM с 10 % эмбриональной телячьей сыворотки в пластиковых культуральных флаконах площадью 25 см^2 («Orange Scientific», Бельгия и «Corning», США). Тестирование производили в культуральных чашках Петри («Sarstedt») диаметром 3 см. Опыты осуществлялись методом прямого контакта и были проведены в двух вариантах.

1. Фибробласты пересевали из культурального флакона на чашки Петри и культивировали в течение 24 ч; в течение этого времени формировался монослой плотностью ~ 315 клеток/ мм^2 , на который помещали образец исследуемого материала.

2. В культуральные чашки высевали фибробласты и одновременно помещали исследуемый материал. При посеве доза во всех случаях составляла $2 \cdot 10^4$ клеток/ см^2 .

Контролем и в том, и в другом случае служили: 1) чашки Петри с полной ростовой средой и образцами исследуемого материала, в которые не высевали фибробласты; 2) чашки Петри с культурой фибробластов, которые пассировали и наблюдали одновременно с экспериментальными, но не подвергали никакому воздействию.

Клетки в присутствии исследуемого материала культивировали 4 суток.

Нативную культуру изучали, морфометрировали и фотографировали с помощью инвертированного микроскопа «Биолам П-2-1» при увеличении 100 и 150 (окуляры — 10 и 15, объектив — 10). Ежедневно проводили визуальные наблюдения и морфометрию нативной культуры. Визуально оценивали целостность монослоя, наличие слущенных клеток в культуральной жидкости, форму и размеры клеток, оценивали цитотоксический эффект. Обычно в нормальной первичной культуре фибробласты имеют вытянутую форму, 2–4 отростка, гомогенную цитоплазму; границы клеток четкие, ядро расположено, как правило, эксцентрично, содержит 1–3 ядрышка (рис. 6.53). При посеве забирали из экспериментальных и контрольных флаконов культуральную среду, в которой исследовали содержание общего белка микробиуретовым методом, свободного и белковосвязанного оксипролина [525]. Статистическую обработку проводили с использованием параметрических и непараметрических критериев оценки достоверности.

I серия экспериментов. СЛС порошка титана, вариант I. Через сутки обращало на себя внимание снижение плотности монослоя до 136 клеток/ мм^2 в непосредственной близости от образца, вероятно, вследствие повреждения его из-за подвижности имплантата. Увеличивалось количество поврежденных клеток в монослое до 10,2 %, большинство же фибробластов сохраняли характерные для нормальных

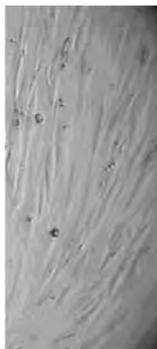


Рис. 6.53. Первичная культура клеток эмбриона человека: дермальные фибробласты, нативный препарат. Увеличение $\times 150$

клеток форму и размеры клеток и ядер, цитоплазма их была гомогенной, ядра светлые пузырьковидные с 1–2 ядрышками (рис. 6.54).

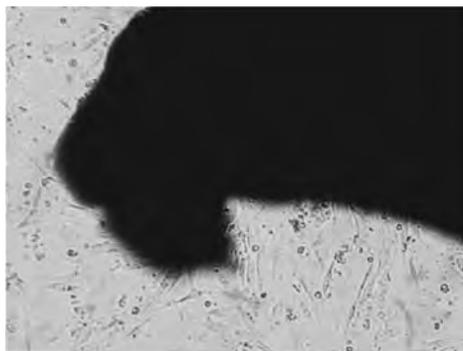


Рис. 6.54. Образец из титана на монослой фибробластов (Ti). I вариант эксперимента, первые сутки эксперимента: клетки веретеновидной формы с центрально расположенным ядром, растут в виде «кос» параллельно друг другу, признаков адгезии нет; нативная культура, инвертированный микроскоп. Увеличение $\times 100$

На всей остальной поверхности дна опытной чашки монослой был целостным и равномерным, фибробласты сохраняли обычную структуру, форму и размеры. Вид монослоя и структура клеток не отличались от обычных в течение всех четырех суток наблюдения. Количество поврежденных клеток было в пределах 5–10%. В последующие сроки мы не наблюдали каких-либо морфологических признаков воздействия имплантата на культуру фибробластов. Клетки формировали равномерный монослой, плотность которого соответствовала сроку роста культуры после пассирования и не зависела от расстояния до образца. Не наблюдалось изменений характера и направления роста клеток в непосредственной близости от образца.

I серия экспериментов. СЛС порошка титана, вариант II. Наблюдение через сутки показало, что фибробласты пристают к дну культуральной чашки вблизи краев имплантата, при этом тела клеток располагаются вокруг исследуемых объектов (рис. 6.55, а, в). Сам образец лежал на дне чашки Петри неподвижно. В отдаленных

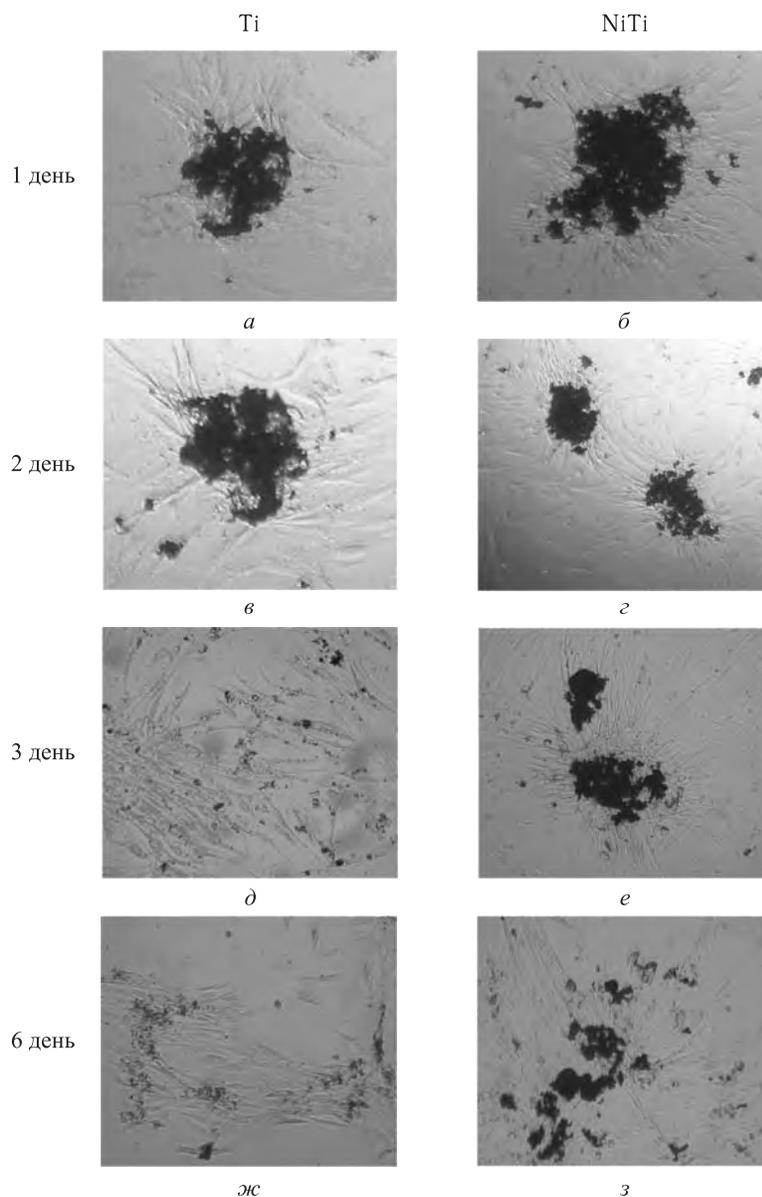


Рис. 6.55. Образцы титана (*а, в, д, ж*) и нитинола (*б, г, е, з*) на монослое фибробластов. II вариант экспериментов. Нативная культура. Инвертированный микроскоп. Увеличение $\times 100$

зонах фибробласты образуют более редкий монослой, плотность которого в последующие сроки увеличивается.

Наблюдения показали, что фибробласты в культуре демонстрируют значительно большее сродство к мелким и очень мелким краям пористой структуры титана. Обращает на себя внимание, что со вторых суток опыта рост фибробластов (образование характерных «кос») происходит в направлении пор (рис. 6.55, *в*). Плотность клеток

вокруг таких пор в ходе эксперимента быстро нарастает (рис. 6.55, *д, е*), достигая к четвертому дню насыщения.

Что касается малопористых участков имплантата, то через сутки после начала эксперимента монослой фибробластов в непосредственной близости к фрагменту заметно более редкий, чем в отдаленных участках. Затем плотность клеток начинает нарастать, и к четвертым суткам вокруг образцов образуется ровный монослой, не достигающий, однако, плотности насыщения. Рост клеток часто направлен в сторону образцов, расположения клеток вдоль краев титановой пластинки мы не наблюдали ни разу.

II серия экспериментов. СЛС порошка нитинола, вариант I. Через сутки наблюдалось снижение плотности монослоя по всей поверхности культуральной чашки вследствие подвижности образца в чашке Петри.

В течение трех последующих суток наблюдения вид монослоя улучшился, отмечалось увеличение плотности монослоя; структура клеток, их форма и размеры, не отличалась от обычной.

II серия экспериментов. СЛС порошка титана, вариант II. Под влиянием изучаемого материала прикрепление клеток к дну культуральной чашки несколько ухудшается, в результате чего плотность монослоя через сутки наблюдения значительно меньше, чем в контроле (рис. 6.55, *б*). Отмечается большое количество локальных очагов размножения, к которым «стремятся» клетки (сравни рис. 6.55, *а, б*).

В течение всего срока наблюдения фибробласты сохраняют характерную морфологию, скорость и характер роста (рис. 6.55, *г, е, з*).

III серия экспериментов. СЛС порошка титана + ГАП, вариант I. Наблюдалось снижение плотности монослоя через сутки после посева клеток на культуральную чашку. По окончании опыта (на четвертые сутки) оставшаяся поверхность дна чашки не отличалась от контрольной: монослой был целостным и равномерным, фибробласты сохраняли обычную структуру, форму и размеры.

III серия экспериментов. СЛС порошка титана + ГАП, вариант II. Через 24 часа наблюдалось значительное снижение скорости образования монослоя.

В то же время, клетки преимущественно сосредоточены вокруг мелких пор имплантата. На четвертые сутки эксперимента клеток практически нет. Мы считаем, что при наличии ГАП условия размножения были настолько благоприятными, что клетки израсходовали весь питательный раствор и поэтому погибли.

IV серия экспериментов. СЛС порошка нитинола + ГАП, вариант I. Под влиянием изучаемого сплава с гидроксиапатитом, прикрепление клеток к дну культуральной чашки выражено слабее, в результате чего плотность монослоя через сутки наблюдения значительно меньше, чем в контроле.

В то же время, клетки прикрепляются равномерно по всей площади дна чашки, не проявляя какого-либо сродства к образцу. В течение всего срока наблюдения фибробласты сохраняют характерную морфологию, скорость и характер роста.

IV серия экспериментов. СЛС порошка нитинола + ГАП, вариант II. Наблюдение через 24 часа показало, что фибробласты сосредоточены преимущественно у мелких пор имплантата, словно опытный образец «притягивает» клетки.

В отдаленных от сплава зонах фибробласты образуют редкий монослой, плотность которого в последующие сроки увеличивается. Форма, размеры и расположение фибробластов в культуральной чашке без особенностей.

В процессе культивирования *in vitro* было установлено, что если в начале экспериментов преобладающими элементами были так называемые «округлые» клетки [496], то к 4-му дню они трансформировались в различные клеточные линии. Доминирующей популяцией были фибробластоподобные элементы, далее в количественном составе преобладали элементы того дифференцировочного фактора, который был добавлен. После этого отдельные очаги, с характерным прикреплением к стенкам пор титана или нитинола, сливаются и формируют в порах клеточный монослой. При культивировании *in vivo* ранее отмечалось стабильное возрастание хондрогенных и остеогенных элементов в порах титана и никелида титана [467, 512]. Колонии остеообластов в порах никелида титана обнаруживаются и формируют соответствующий хондро- или костный матрикс.

Таким образом, в настоящем разделе представлены сравнительные результаты морфологического анализа роста стволовых клеток в имплантатах, созданных методом СЛС, из титана и нитинола для тканевой инженерии [468, 495, 512]. Очевидно, что создание тканеинженерных конструкций, например для дентиногенеза, — реальная перспектива сегодняшнего дня. В частности, достигнуты следующие результаты.

1. Метод СЛС позволяет послойно синтезировать имплантаты из титана или нитинола, которые не обладают цитотоксичностью, что подтверждается выраженной адгезией клеток в присутствии имплантата, хорошим состоянием монослоя в прилежащей к образцу зоне с высокой плотностью клеток. Клетки сохраняют свою структурную и пролиферативную активность.

2. Имплантаты на основе Ti, NiTi, Ti + ГАП, NiTi + ГАП имеют очень высокую пористость, что, с одной стороны, открывает широкие перспективы для эффектов прорастания и адгезии, а с другой стороны, создает проблемы с прочностью данных изделий.

3. Оба из проанализированных вариантов размножения стволовых клеток характеризуются высоким хемотаксисом клеток к образцам, что приводит к снижению количества клеток в промежуточных зонах.

4. Наличие гидроксиапатита не меняет существенно картину размножения, что говорит о высокой собственной биосовместимости титана или нитинола. По характеру роста клеток можно сказать, что титан скорее биотолерантный материал для имплантации, в то время как нитинол является биосовместимым материалом.

Замечено, что повреждающий эффект культуры фибробластов в первый день исследования и недостаточная механическая прочность не позволяют их использовать в данном виде как универсальный материал для матриц-подложек. Несмотря на указанные минусы, эти материалы смогут составить значительную конкуренцию органотипичным полимерам. В будущем следует перейти от лазерного спекания к сплавлению (метод СЛП) при послойном создании подобных имплантатов, что откроет возможность их использования для замещения кожных, хрящевых и костных дефектов в хирургической практике.

Заметим, что нерешенной проблемой в такой схеме использования пористых Ni и NiTi как репозитария для стволовых клеток остается обеспечение питания клеток. При синтезе искусственного зуба методом СЛС вопрос кровоснабжения после графтинга также неясен, так как технология прямого дентиногенеза в клинической практике может вызвать ряд неудобств в течение как минимум 30–35 недель, связанных с созданием определенного микроокружения для развивающегося зуба.

Между тем необходимо отметить, что создание зуба как органа *de novo* может стать прорывом в реконструктивной стоматологии.

6.7.3. Конечно-элементная оптимизация пористой структуры имплантатов, синтезируемых методом СЛС. Внутрикостные стоматологические имплантаты являются эффективным средством устранения дефектов зубных рядов. Развитие зубной имплантации связано с проблемой достижения надежной остеоинтеграции путем совершенствования внутрикостной части имплантатов. Известно, что имплантаты со сквозной пористостью лучше выдерживают нагрузку при замещении включенных дефектов однокорневых зубов и не выдерживают нагрузку первых моляров, что приводит к их перелому.

Важной проблемой является изучение напряженно-деформированного состояния пористых имплантатов при воздействии на них жевательных нагрузок. Также представляет интерес оптимизация прочностных характеристик и пористости имплантата. Для моделирования подобных сложных задач используются численные методы конечных элементов (КЭ), хорошо развитые и активно используемые в последнее время [506].

Одним из направлений изготовления имплантатов является СЛС, посредством которого получают зубной протез со сквозной пористостью. Ранее была показана [512, 527] возможность послойного СЛС/П тканево-соединительных каркасов из титана и/или никелида титана (нитинола) со сложной архитектурой пор, контролируемой проницаемостью и размером зерен.

В настоящем разделе используется программный комплекс ANSYS для изучения напряженно-деформированного состояния пористых имплантатов, синтезируемых при СЛС [504, 505]. Широкое использование де-факто ANSYS инженерами-разработчиками, обусловленное возможностями программы в решении сложных проблем механики деформируемого тела, теплообмена, гидродинамики и электромагнитных полей, а также адаптированность программы к конечному пользователю, закономерно привели к использованию ее в конструкционной стоматологии.

Известны работы с подобными целями и методами в стоматологии, такие как численное моделирование «съемный протез–имплантат–кость» с переменными параметрами размеров и плотности костной ткани, позволяющие изучать биомеханические основы взаимодействия структур костной ткани нижней челюсти с полными съемными протезами различной конструкции и фиксирующими их дентальными внутрикостными имплантатами [507]; исследования, посвященные выявлению особенностей напряженно-деформированного состояния зуба и околозубных тканей при динамической нагрузке и защитной роли капы с использованием конечно-элементной модели зубочелюстного сегмента в области центрального резца верхней челюсти [508]; исследования распределения напряжений в твердых тканях коронки зуба при различных объемах дефектов, а также во вкладках под воздействием физиологических нагрузок [509]; сравнительный анализ результатов математического моделирования напряженно-деформированного состояния различных конструкций штифтовых зубных протезов [510]; конечно-элементный трехмерный анализ напряженно-деформированного состояния при замещении полостей медиально-окклюзионно-дистальной вкладкой из керамомера или пломбой из светоотверждаемого композита [511]. Однако вопрос взаимодействия пористой структуры имплантата с костной тканью является не до конца изученным.

Важно знать, как влияет величина пористости протеза на взаимодействие его с костной тканью. Форма зерен (частиц), из которых изготовлен имплантат, при СЛС и их ориентация в пространственной структуре также вносят вклад в напряженно-деформированное состояние системы. Расчет, позволяющий оптимизировать структуру такого имплантата, являлся задачей настоящего анализа. Решение этой проблемы позволяет подобрать режим формирования протеза, который будет иметь достаточную пористость, с одной стороны, и удовлетворять жевательным нагрузкам — с другой. Для проведения расчетов необходимо было создать модель взаимодействия кость–имплантат. Изменяя величину пористости, предполагалось наблюдать за изменением напряжения в зоне контакта. Также вызывает интерес влияние внутренней структуры модели (а именно, формы частиц, из которых образуется модель) и формы протеза на возникающие напряжения, суммарные смещения и относительные деформации.

Для расчетов использовали упрощенную модель имплантата в виде цилиндра или штифта (рис. 6.58, *а*), диаметр которых был 8 мм и высота 14 мм. Эту конструкцию располагали в полости предполагаемой губчатой ткани. Для уменьшения затрат ресурсов расчета на рис. 6.58, *б* представлена только четверть-модель в силу ее симметрии, но при этом также вводились граничные условия симметричности на срезах модели.

В силу того что имплантаты, сформированные при СЛС, обладают пористой структурой, графическое представление модели подвергалось изменению. Для описания пористости модели изначально создавался материал из упорядоченных объектов (имитировалось заполнение имплантата порошком) правильной формы. В качестве таковых использовались шары и цилиндры (рис. 6.56).

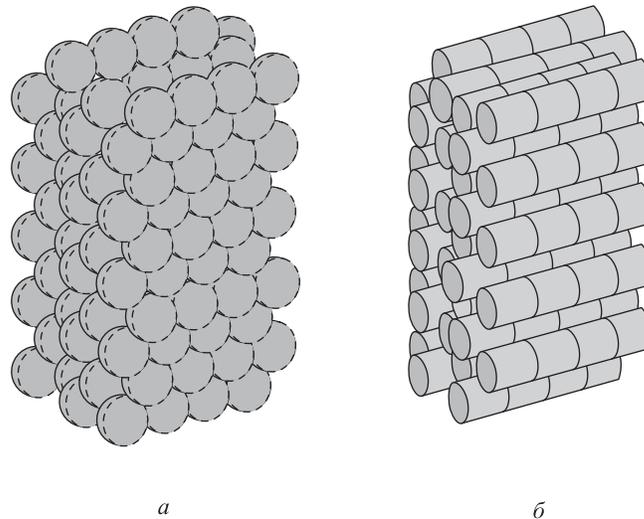


Рис. 6.56. Схема заполнения объема имплантата порошковым материалом: *а* — частицы порошка имеют сферическую форму; *б* — частицы порошка имеют цилиндрическую форму

Пористость регулировалась за счет изменения диаметра шаров (рис. 6.57), а также путем изменения перекрытия шаров по диаметру, выраженного в процентах. Распо-

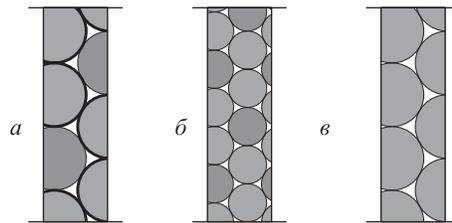


Рис. 6.57. Изменение пористости в расчетной модели: *a* — шар $d = 2$ мм, перекрытие 2% от d ; *б* — шар $d = 1$ мм, перекрытие 2% от d ; *в* — шар $d = 2$ мм, перекрытие 9% от d

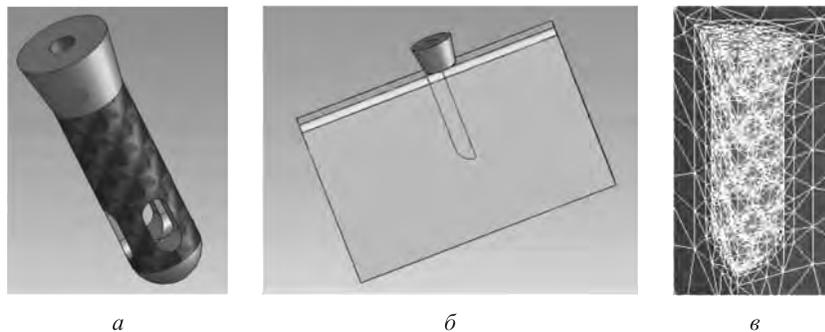


Рис. 6.58. Создание модели имплантата в SolidWorks: *a* — внедрение в костную ткань; *б* — импорт модели; *в* — разбиение сеткой конечных элементов

ложение объектов друг относительно друга в данной работе не менялось, так как в случае с шарами имеет смысл лишь плотная упаковка, когда последующий слой располагается в полостях предыдущего. Структура материала получается следующим образом: создается один интересующий нас объект, затем копируется несколько раз (в данном расчете 4 раза) вдоль оси X на расстояние, характеризующее пористость (это может быть 98% или 95% и т. д. от диаметра, например, шара, чтобы образовывалось перекрытие 2% и 5% от диаметра соответственно). Полученные агломераты шариков (цилиндров) объединяли в единый объем и снова копировали, но уже как вдоль оси X , так и вдоль оси Y (в данном расчете 4 раза). После объединения повторяли размножение вдоль оси Z (в данном расчете 10 раз), но так, чтобы объекты попадали в луну плотной упаковки.

Далее посредством встроенных функций ANSYS (VINV) производилось «обрезание» модели объемным цилиндром, построенным в данном программном продукте, либо объемом, построенным в других CAD-системах. Модель штифта стоилась в SolidWorks и импортировалась в ANSYS в виде файла *.sat (рис. 6.58). Здесь имеет место проблема появления вырожденных поверхностей, объемов и малых линий, так как строится пересечение объемов сложной формы. Это вызывает трудности построения. Не всегда удается в обычном режиме произвести обрезание «объема». Поэтому в процессе построения изменяли величину объема функцией SCAL. Естественно, что после «обрезания» полученный объем необходимо было вернуть к исходной величине. Часто после проведения таких операций не удается произвести разбиение конструкции крупной сеткой конечных элементов, чтобы время вычисления было разумным. Однако более мелкая сетка хотя и дает более точный результат, но

затраты времени на расчет становятся неприемлемыми. Поэтому приходится отказываться от некоторых промежуточных построений (например, для диаметра шаров 2 мм и перекрытия в 7% и более и т. п.).

Губчатую кость (рис. 6.58, б), в которую внедряется протез, представляли в виде цилиндрического объема размерами 1,5 × 2 см, закрепленного на удаленном расстоянии (более 6 см). Предполагалось, что на таком расстоянии от имплантата кость неподвижна.

В качестве конечных элементов для контакта титана и губчатой кости выбирали SOLID 95 — объемный элемент с 20 узлами. Он соответствует решению статических задач и расчета напряженно-деформированного состояния, который производили в данной работе. Также его удобно использовать при импортировании моделей из CAD-систем. Элемент имеет вид как на рис. 6.59, а [420]. Уравнения, описывающие

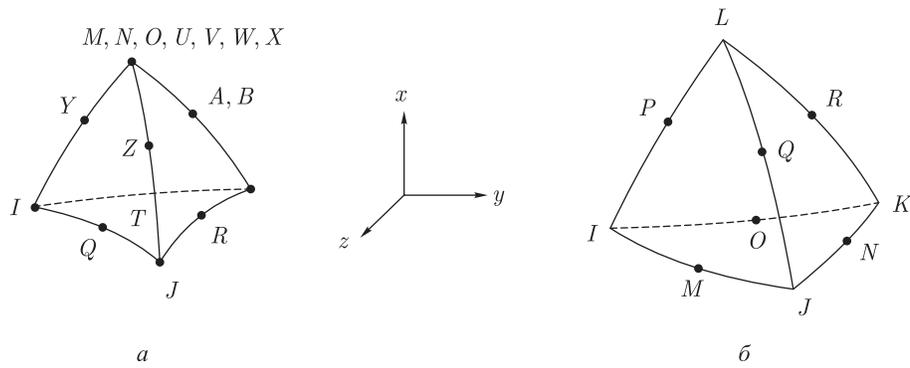


Рис. 6.59. Объемные элементы: а — с 20 узлами SOLID 95; б — с 10 узлами SOLID 187

элементы формы тетраэдра (1–6) [420]:

$$u = u_1 (2L_1 - 1) L_1 + u_J (2L_2 - 1) L_2 + u_K (2L_3) + u_L (2L_4 - 1) L_4 + 4u_M L_1 L_2 + u_N L_2 L_3 + u_O L_1 L_3 + u_P L_1 L_4 + u_Q L_2 L_4 + u_R L_3 L_4, \quad (6.12)$$

$$v = v_1 (2L_1 - 1) L_1 + (\text{аналогично } u), \quad (6.13)$$

$$w = w_1 (2L_1 - 1) L_1 + (\text{аналогично } u), \quad (6.14)$$

$$T = T_1 (2L_1 - 1) L_1 + (\text{аналогично } u), \quad (6.15)$$

$$V_1 = V_1 (2L_1 - 1) L_1 + (\text{аналогично } u), \quad (6.16)$$

$$\phi = \phi_1 (2L_1 - 1) L_1 + (\text{аналогично } u), \quad (6.17)$$

где значения переменных указаны в табл. 6.10.

Этот элемент не может применяться для материалов, обладающих свойством памяти формы, так как в его специальных возможностях авторами ANSYS не указывается гиперупругость.

Нитинол — NiTi является сверхупругим материалом (см. гл. 5), так как в нем существует упругая потенциальная энергия (или функция плотности энергии деформации), которая является скалярной функцией одной деформации или тензора деформаций, для которой производная относительно компонента деформации опреде-

Таблица 6.10

Определение параметров элемента SOLID 95 [420]

Переменная	Обозначение	Значение
u	UX	Смещение по оси x (или s)
v	UY	Смещение по оси y (или t)
w	UZ	Смещение по оси z (или r)
T	TEMP, TВОТ, ТЕ2, ..., ТТОР	Температура
V	VOLT	Электрический потенциал
ϕ	MAG	Скалярный магнитный потенциал

ляет существующий компонент напряжения. Такой материал подвергается большим деформациям и перемещениям с малым изменением объема. При этом необходимо применять теорию больших деформаций. Для NiTi выбирали элемент SOLID 187 — это трехмерный элемент с 10 узлами (рис. 6.59, б [420]), в описании которого есть свойство памяти формы (рис. 6.60 [420], табл. 6.11).

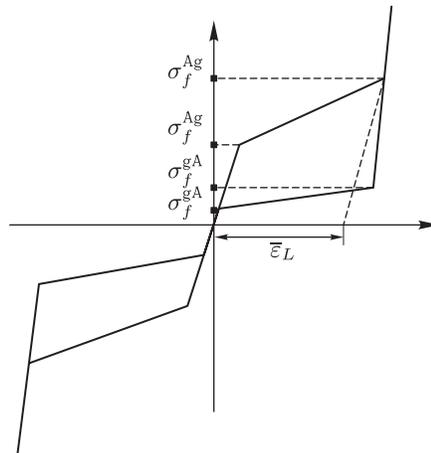


Рис. 6.60. Диаграмма напряжения–деформации для материалов с эффектом памяти формы [420]

В зоне взаимодействия имплант–кость для более точного вычисления рекомендуется сгущать сетку объемных конечных элементов. На самих же взаимодействующих поверхностях вводили контактные элементы TARGE 170 и CONTA174 (рис. 6.61 [420]).

Элемент TARGE 170 генерировали на поверхности имплантата, так как ее условно принимали как «целевую» поверхность, а CONTA174 на внутренней поверхности полости — как поверхность «контакта». Рассматривали податливо-податливый контакт, что подразумевает деформацию обоих тел.

Таблица 6.11

Определение параметров элемента SOLID 187

Константы	Величина	Примечание
SIG-SAS(C1)	$200 \cdot 10^6$ Па	Начальное значение напряжений в момент фазового превращения
SIG-FAS (C2)	$300 \cdot 10^6$ Па	Конечное значение напряжений в момент фазового превращения
SIG-SSA (C3)	$100 \cdot 10^6$ Па	Начальное значение напряжений в момент обратного фазового превращения
SIG-FSA (C4)	$75 \cdot 10^6$ Па	Конечное значение напряжений в момент обратного фазового превращения
EPSILON (C5)	0,03	Максимальные остаточные деформации
ALPHA (C6)	0,15	Измеряемый параметр различий при нагрузке материала нормально и тангенциально

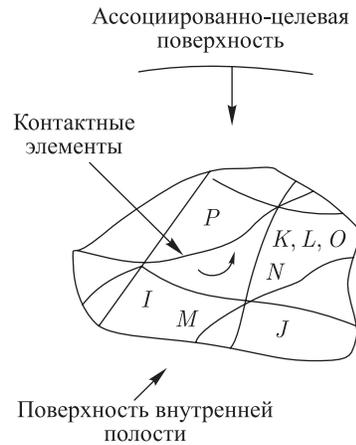


Рис. 6.61. Элементы контакта

Для этих элементов справедливо уравнение (6.18):

$$\begin{Bmatrix} u \\ v \\ w \end{Bmatrix} = \sum_{i=1}^6 N_i \begin{Bmatrix} u_i \\ v_i \\ w_i \end{Bmatrix} + \sum_{i=1}^6 N_i \frac{rt_i}{2} \begin{bmatrix} a_{1,i}b_{1,i} \\ a_{2,i}b_{2,i} \\ a_{3,i}b_{3,i} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \theta_{x,i} \\ \theta_{y,i} \end{Bmatrix}, \quad (6.18)$$

где N_i — функции формы, определенные как

$$u = u_1(2L_1 - 1)L_1 + u_2(2L_2 - 1)L_2 + u_3(2L_3 - 1)L_3 + \\ + u_4(4L_1L_2)L_1 + u_5(4L_2L_2)L_2 + u_6(4L_3L_1),$$

u_i, v_i, w_i — узлы перемещения i ; r — координата толщины; t_i — толщина в узле i ; $\{a\}$ — единичный вектор в направлении s ; $\{b\}$ — единичный вектор в плоскости элемента и нормальный $\{a\}$; $\theta_{x,i}$ — вращательная степень свободы в узле i отно-

сительно вектора $\{a\}$; $\theta_{x,i}$ — вращательная степень свободы в узле i относительно вектора $\{b\}$. Заметим, что узловые смещения идут в глобальной декартовой системе координат, а узловые вращения относительно элемента в $(s-t)$ -пространстве.

В данном случае важно рассчитать напряжение, возникающее в зоне контакта, а также внутри костной и металлической частях модели. Рассматривали поведение материалов двух видов. Это сплав титана: модуль Юнга $E_X = 1,1025 \cdot 10^{11}$ Па, коэффициент Пуассона $\nu_{XY} = 0,32$, и NiTi: $E_X = 48 \cdot 10^9$ Па, $\nu_{XY} = 0,33$ [181, 513]. Второй материал обладает свойством памяти формы, поэтому его описание дополняется следующими значениями. Губчатая ткань представлена материалом с характеристиками $E_X = 6,89 \cdot 10^9$ Па, $\nu_{XY} = 0,33$ [514].

На моделируемую конструкцию накладывались граничные условия (рис. 6.62). Известно, что жевательная нагрузка на зуб составляет 240 Н [508]. Учитывая задан-

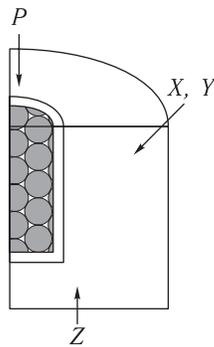


Рис. 6.62. Граничные условия конструкции

ные размеры имплантата, на внешнюю поверхность приходилось давление, соответствующее этой жевательной нагрузке. Как отмечалось выше, на срезах конструкции вводились условия симметрии. Нижнюю поверхность модели кости закрепляли, т. е. запрещалось перемещение относительно оси Z , а торцевой части — относительно осей X и Y .

Решения осуществлялись двумя шагами решателя. На первом шаге происходило «проникновение» имплантата в зону контакта губчатой кости. Это обусловлено перемещением вдоль оси Z в первом шаге верхней поверхности модели. Затем, не выходя из решателя, «снималось» нагружение первого шага и прикладывалась нагрузка интересующего нас давления. Для модели NiTi, в силу свойства памяти формы, на первом шаге нагружения использовался решатель типа Large Displacement Static (расчет статических задач с большими перемещениями, команда NLGEOM, ON).

В расчетах для сопоставления рассматривалось две конструкции: а) из сплава Ti, б) из Ni-Ti. На втором этапе (сопоставления) структура модели имплантата представлялась в виде цилиндрических составляющих (цилиндров, а не шариков), как на рис. 6.56, б. Также изменялась величина пористости как процент перекрытия цилиндров в интервале от 2 до 9% от их размеров. На третьем этапе расчетов изучалось влияние общей формы внедренной в губчатую кость конструкции на напряженно-деформированное состояние в комплексе кость-имплантат.

В этой ситуации моделировалась форма протеза (рис. 6.58?????) и ее пористая структура, внедренная в кость. Наконец изучалось, как изменяются результаты

расчетов в случае приложения к верхней поверхности импланта не нормальных, а тангенциальных нагрузок, по величине сопоставимых с нормальными.

В качестве оценки сверху использовались расчеты, в которых имплант был литой. На рис. 6.63 представлены обобщенные результаты расчетов напряжений и переме-

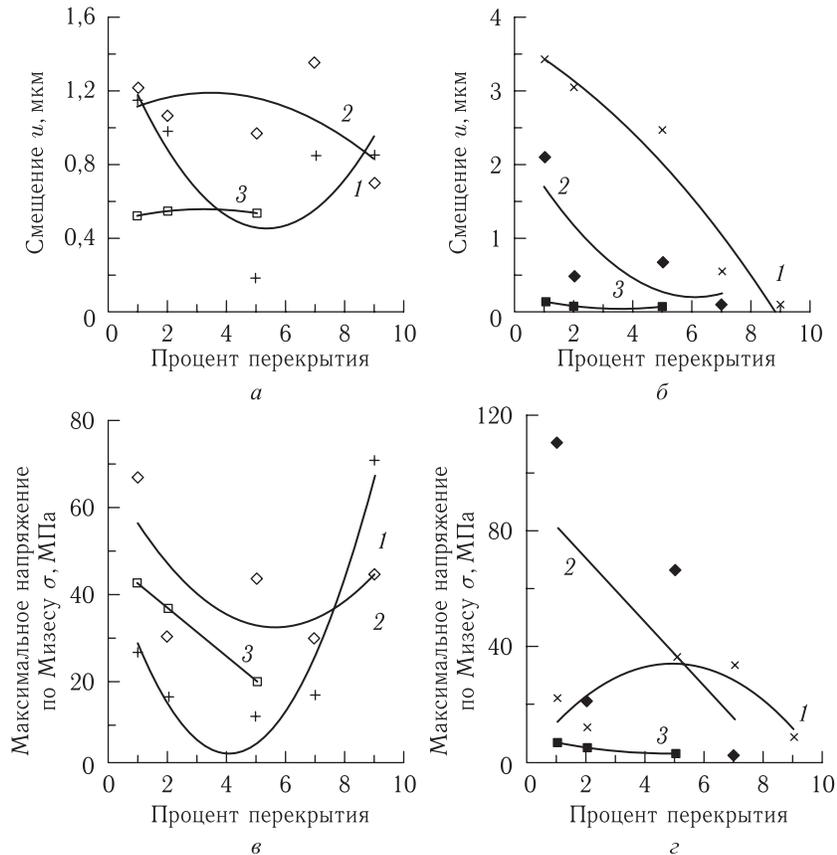


Рис. 6.63. Расчетные зависимости смещений u (а, б) и максимальных напряжений по Мизесу σ (в, г) в зависимости от процента перекрытия частиц в имплантатах из титана (а, в) и нитинола (б, г). Кривые на рис. а–г: 1 — имплантат имеет форму цилиндра, остальные кривые для имплантата в форме штифта (рис. 6.58). Размеры частиц порошка: \times , $+$ — 2 мм; \diamond , \blacklozenge — 2 мм; \square , \blacksquare — 3 мм

щений. Видно, что с увеличением процента перекрытия (рис. 6.63, а, б) простейших частичек из которых составлена модель (шары или цилиндры, см. рис. 6.56), т. е. с уменьшением пористости величины смещений уменьшаются или остаются постоянными для случаев «больших» размеров частиц (кривая 3, рис. 6.63, а, б, г). В нитиновой структуре имплантата, при увеличении степени перекрытия (материал от более пористого приближается к литому), напряжения и смещения уменьшаются интенсивнее. Максимальные по Мизесу напряжения (рис. 6.63, в, г) в основном уменьшаются с ростом процента перекрытия. По абсолютному значению напряжения–деформации

в титане выше, чем в нитиноле. Изменение размера частиц структуры с 2 до 4 мм незначительно сдвигает эти тенденции.

На рис. 6.63 показано влияние внутренней и внешней формы имплантата на рассчитываемые напряжения, деформации и перемещения. Во-первых, отметим, что сложно-контурный штифт (вторая кривая) дает очень высокие значения напряжений, деформаций и смещений, в сравнении со штифтом простой цилиндрической формы. Форма частиц, из которой спекался имплантат, также важна. Частицы цилиндрической формы обеспечивают высокие значения для перемещений, но маленькие для напряжений и деформаций. Уменьшение размеров частиц порошковой фракции (слабая пористость) ведет к росту напряжений и перемещений (сравни кривые 2, 3 на рис. 6.63). С общих позиций, нитиноловая структура предпочтительнее, чем титановая, и может быть рекомендована как имплантационный материал. Наконец, следует отметить нерегулярность расположения расчетных значений от кривых аппроксимации на рис. 6.63. С одной стороны, это следствие несовершенства нашей модели. А с другой стороны, очевидно, что значительное изменение процента перекрытия (т.е. качественный переход от пористого к литому материалу), как и существенно различные свойства сравниваемых материалов (Ti и NiTi), дают такой разброс.

Наблюдая в графическом режиме эпюры напряжения, можно увидеть, что напряжение от внешней нагрузки в системе кость — пористый имплантат сосредотачивается не только в зоне их контакта, но и в области соединения образующих модель объектов. Для сравнения на рис. 6.64 приведены иллюстрации эпюр. Видно, что

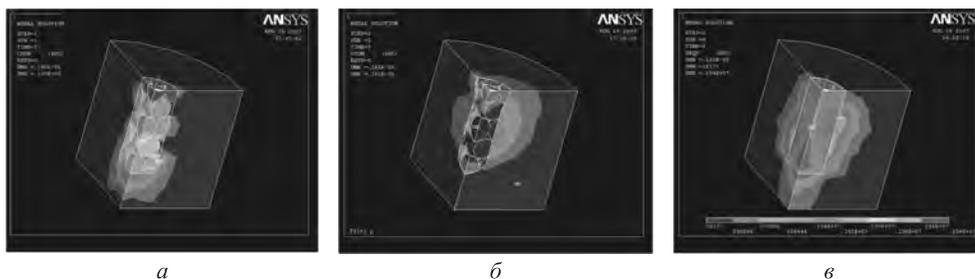


Рис. 6.64. Расчетная диаграмма напряжения–деформации для штифта в форме цилиндра (а), сложного контура (типа рис. 6.58, а) (б) и литого имплантата (в) в костной ткани

литой имплантат (рис. 6.64, в) обеспечивает нормальные и тангенциальные нагрузки. Цилиндрической формы имплантат (рис. 6.64, а) имеет большие нагрузки на поверхность и, как следствие, склонность к разрушению поверхности. Пористый штифт сложного контура (рис. 6.64, б) передает основную часть нагрузок в окружающее пространство, снимая их со дна зубной лунки. Тем самым снимается часть нагрузки из области кость–имплантат в сторону внутренних напряжений протеза, что явно грозит быстрым износом конструкции. Однако в силу пористости имплантата можно надеяться, что за счет прорастания костной ткани внутрь будет увеличиваться надежность остеоинтеграции. Последнее, однако, не учитывалось в данных расчетах, но могло бы служить основанием для их продолжения.

Исследования показали, что применение грубой или пористой поверхности имплантационной конструкции делает контакт между тканью кости и протезом существенно надежнее. Это приводит к более эффективной и сильной биомеханической

связи между внедрением и костью, о чем мы говорили в предыдущих разделах. Топография поверхности контакта должна также соответствовать структуре кости.

Техника СЛС позволяет подобрать режим формирования протеза с определенной внутренней архитектурой и возможность регулирования при этом величины пористости и шероховатости поверхности. Контроль над этими характеристиками может увеличивать проникающую способность соединительных тканей в материал имплантата.

Таким образом, в настоящем разделе построена расчетная конечно-элементная модель, позволяющая проанализировать влияние пористости, размеров и формы спекаемых при ЛВ порошковых частиц, внешней формы имплантата на результаты перераспределения напряжений, деформаций и перемещений в комплексе кость–имплантат при прикладывании внешних жевательных нагрузок. Было выявлено, что с увеличением степени перекрытия величина напряжения, суммарные смещения и относительные деформации уменьшаются, тем самым увеличивая прочность имплантата. Сравнительными расчетами показано, что максимальные значения всех исследуемых величин для сплава Ti отличны от NiTi, причем в титане наблюдаются большие деформации и перемещения с малым изменением объема.

6.8. Заключение. Послойный лазерный синтез функционально-градиентных мезо- и наноструктур (MEMS/NEMS) — магистральное направление технологии БП

На рис. 6.65 схематически изображены этапы развития технологий БП, а также методов СЛС/П и 3D-лазерной наплавки, которые составляют основное содержание настоящей монографии. В гл. 1 отмечалось, что БП изначально позиционировалось как технология, облегчающая жизнь конструкторов и модельеров-дизайнеров. В наших первых работах мы начинали с поиска перспективных порошковых композиций (МПК [202], БПК [218, 263], керамики [318, 471], см. рис. 6.65) и обрабатывали

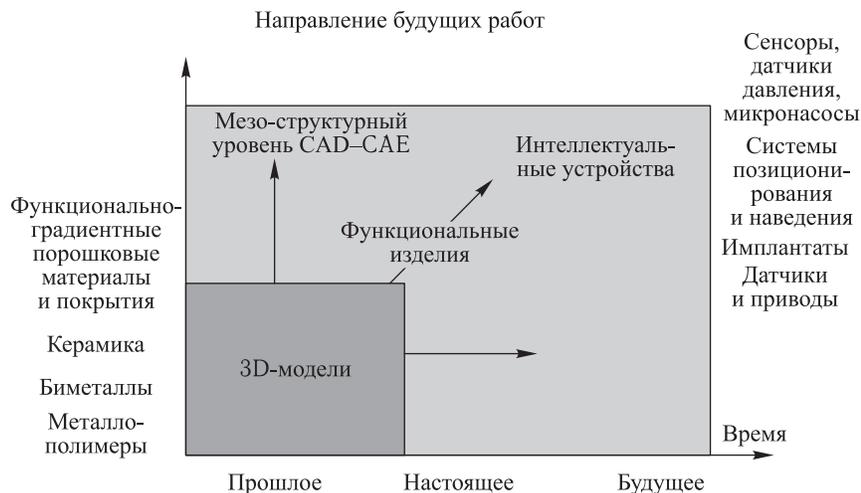


Рис. 6.65. Направления будущих работ по СЛС/П и 3D-наплавке [3]

режимы лазерного послойного спекания. Модельное дело и сейчас является основным для таких методик БП, как 3-мерная печать, лазерная стереолитография, FDM и прочих. Однако мировые тенденции развития технологии БП показали, что методики СЛС/П, LENS, DMD, 3D Welding & Cladding позволяют создавать не просто модели, но функциональные готовые изделия. Этот качественно новый уровень развития БП отражен на схеме рис. 6.65.

Были созданы ФГ-изделия, материалы (гл. 6) и покрытия, отвечающие мировым тенденциям развития методик СЛС/П и 3D-лазерной наплавки (разд. 4.7). Между тем вектор развития направлен в сторону создания интеллектуальных изделий (smart devices) [130]. В заключительной 6-й главе были представлены экспериментальные результаты по СЛС/П функциональных мезоструктур и объемных (в том числе градиентных) изделий на их основе. Миниатюризация и компьютерное моделирование физических, химических, биологических и/или механических свойств реально синтезируемых затем объемных изделий, в том числе метод СЛС/П и 3D-лазерной наплавки порошковых композиций, — это магистральные направления технологии БП в 21 веке. Методы СЛС/П и 3D-лазерной наплавки позволяют создавать трехмерные объекты, послойно формируя ФГ свойств будущего изделия. Средства автоматического проектирования (САПР) и инженерного дизайна (CAD/CAE), которые естественным образом интегрированы в процесс СЛС, дают возможность выстраивать функционально-градиентные структуры не только поатомно (микроуровень или нанотехнологии), но и отдельными структурными блоками (частицами, зернами, доменами), что соответствует идеологии проектирования на мезоуровне. Моделирование укладки (степени связности структуры) порошковой композиции и/или ее концентрации состава открывает возможность создания интеллектуальных микроустройств (англ. термин Micro-/Nano-/Electro-Mechanical Systems (MEMS/NEMS) devices) — сенсоров, имплантатов, фильтров, пьезодетекторов, пьезонасосов и т. д. Такие устройства — это не просто сумма (набор) нано-, микро- или мезоструктурных компонентов. Каждый отдельный элемент (частица, зерно, домен) связан и взаимодействует с другими и с окружающей средой. Можно говорить об открытой системе, разделенной на иерархические уровни. Впервые было предложено использовать в едином синергетическом цикле процессы конструирования и моделирования физических свойств пористых мезоструктур методами САПР и послойного синтеза функционально-градиентных объемных изделий [130].

Средством описания характера поведения отдельных компонентов мезоструктуры и их взаимосвязей может быть известный метод конечных элементов, реализованный в настоящее время в широко известных профессиональных программных продуктах ANSYS, NASTRAN, ABAQUS, STAR и т. п. Однако существуют и специализированные программные продукты для проектирования коммерческих MEMS-устройств. Например, известна разработка фирмы Coventor [518] — пакет CoventorWare, предназначенный для проектирования MEMS-устройств на системном уровне и использующий оригинальную методологию. Данная методология изначально учитывает технологию производства, нацелена на достижение требуемой функциональности и обеспечивает многоуровневый подход. Проектирование начинается на системном уровне с использованием параметрических моделей, что позволяет оценить, как MEMS-компоненты взаимодействуют между собой и окружающей их системой. Параметрические модели имеют шесть степеней свободы и дают возможность разработчикам использовать обычный редактор схем для построения проекта устройства

с учетом связей с управляющей электронной схемой. Библиотеки встроенных моделей электромеханических, оптических, микрожидкостных, СВЧ- и магнитомеханических компонентов, точность которых была проверена с помощью моделирования МКЭ и лабораторными исследованиями, предлагают пользователям широкий спектр возможностей.

Одно из важнейших направлений современного материаловедения связано с проблемами получения наноструктур с заданными характеристиками и созданием функциональных наноизделий (NEMS). Интерес к наночастицам, наноструктурам и наноизделиям связан с тем, что они обладают характеристиками, которые не присущи мезоструктурным объемным материалам и изделиям, например специфическими оптическими или магнитными свойствами, высокой каталитической активностью.

Функциональные наноизделия (NEMS) могут создаваться (см. рис. 6.66) различными подходами. Можно выстраивать структуру будущего изделия «снизу вверх»

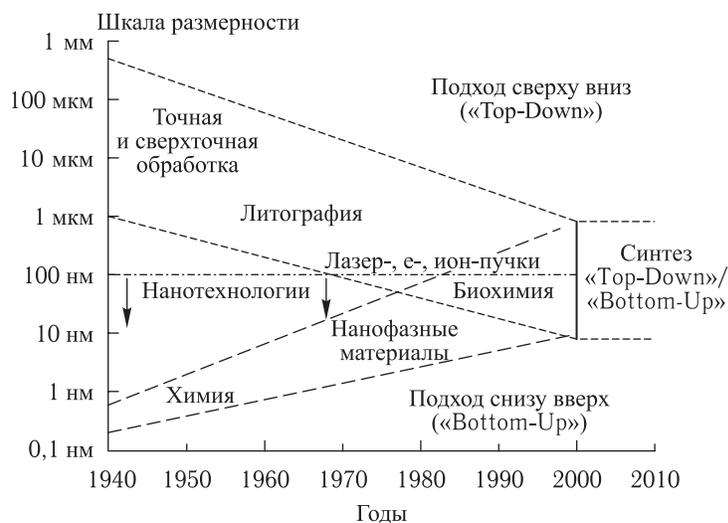


Рис. 6.66. Конвергенция подходов «Top-Down» и «Bottom-Up» в нанотехнологии [519]

(подход «Bottom-Up»). Однако использование напрямую нанопорошков в качестве исходных материалов сильно затруднено ввиду метастабильности вещества в нанокристаллическом состоянии. Поэтому для решения этой проблемы широко применяется подход, связанный с получением композитных наноматериалов, т. е. частиц, заключенных в химически инертную матрицу (темплант) [520].

Во многих случаях в качестве таких матриц используют различные пористые материалы, размер полостей (пор) которых лежит в субмикронном и нанометровом диапазоне. В эти поры можно вводить различные соединения, а затем, после химической модификации, получать частицы искомого материала, размер и форма которых повторяют форму полостей матрицы, а ее стенки предотвращают их агрегацию и защищают от воздействий внешней среды. Метод СЛС/П позволяет создавать такие ФГ-объемные изделия как с использованием инертной подложки, так и напрямую путем послойного синтеза.

Технология БП также может быть успешно применена для послойного синтеза нано- и мезоизделий из нано- (мезо-) порошков [521–523, 526]. Следует сказать, что оба подхода не лишены недостатков и нет еще ясности в ряде вопросов. Однако наиболее близко к поставленной цели находятся разработчики установки МЗД (см. рис. 1.42), позволяющей уже сейчас работать с субмикронными порошками.

На рис. 6.67 представлена схема развития нанотехнологий (дорожная карта), как ее представляют вдохновители 7-й рамочной программы ЕС. Сопоставление этой

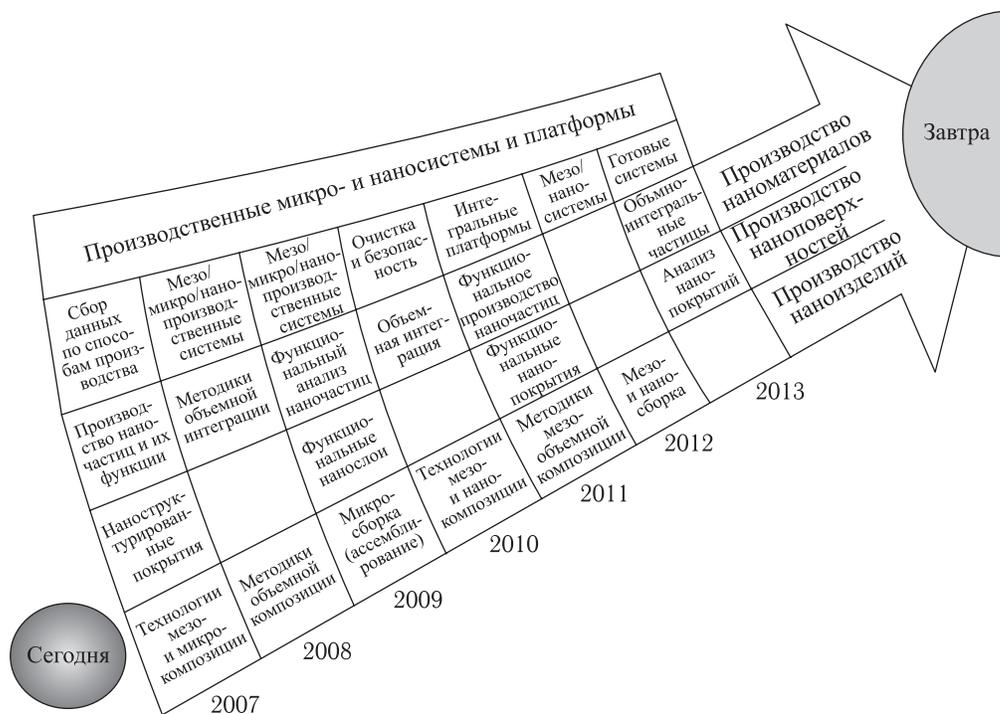


Рис. 6.67. «Roadmap» MEMS/NEMS перспектив в рамках FP7 [519]

карты с рис. 6.66 и 6.65 позволяет сделать вывод о правильности выбранных нами приоритетов развития СЛС/П и 3D-лазерной наплавки через мезо- и наноструктуры к MEMS/NEMS. Научившись на старте программы делать нанопорошки, Европейское научное сообщество ставит задачу создания функциональных нано- и мезоизделий (Micro- и NanoManufacturing Systems), свойства которых будут отвечать запросам современного производства.

Подводя итоги исследованиям, описанным в данной монографии, перечислим некоторые результаты, которые уже сейчас можно предложить для мирового сообщества.

1. Экспериментально показана и защищена патентом [352] принципиальная возможность синтеза объемных изделий из ФГМ- и мезоструктур методом СЛС, путем послойного изменения концентрации компонентов или моделируя структуру порового пространства. Определены оптимальные режимы синтеза ФГМ и влияние этих режимов на геометрическую форму и свойства изделия. Исследовано изменение

плотности и удельного сопротивления в образцах ФГМ в зависимости от концентрации полимерной составляющей исходной МПК. Предложено синтезировать пористые однородные и неоднородные (т. е. анизотропные по направлениям $X-Y-Z$) фильтрующие элементы и мембраны на базе порошковых МПК. Полученные методом СЛС фильтрующие элементы могут быть рекомендованы в качестве фильтров гидрозачит и успешно прошли полевые испытания [351]. Широкие возможности по компьютерному моделированию пористой структуры и распределению плотности (пористости) по высоте, а также совмещению этих направлений, модифицирующих фильтрационные характеристики, позволяют надеяться на перспективность данного направления для СЛС–MEMS.

Кроме того, метод СЛС позволяет создавать не только фильтрующие элементы, но и искусственные ФГ-мембраны большой площади, системы дозирования лекарств, на молекулярном уровне управляющие биологическими процессами [52, 80].

2. В связи с развитием мембранных технологий в биологии, химии, фармацевтике и т. п. синтезируемые методом СЛС фильтрующие элементы могут быть дополнены комплексом каталитических характеристик. Проведены работы по исследованию действия ЛИ на каталитическую активность ряда катализаторов, с целью последующего внедрения их в пористые мезоструктуры, синтезируемые методом СЛС. Была показана возможность получения порошковых металлических никелевых катализаторов при разложении соли никеля под действием ЛИ [353].

Мезо- и наноструктуры сами могут быть активными центрами гетерогенного катализа. Диоксид титана TiO_2 — уникальный материал, обладающий удивительными физическими и химическими характеристиками. Наиболее интересными с точки зрения практического применения диоксида титана являются его сенсорные и каталитические свойства. Так, на поверхности TiO_2 могут быть окислены до CO_2 и H_2O практически любые органические соединения, поэтому создание на основе диоксида титана фотокатализаторов для очистки воды и воздуха от токсичных органических веществ — важная и весьма реальная прикладная задача [520]. Фотокатализаторы на основе оксида титана также могут применяться для создания самоочищающихся покрытий.

В разд. 5.5 изучались условия лазерного синтеза TiO_2 на поверхности титана (рис. 5.27, а). Оказывается, однако, что не менее, а даже более интересным объектом являются пленки мезопористого диоксида титана, которые формируются в результате процессов самоорганизации [520]. Их преимущество заключается в том, что они «иммобилизованы» (закреплены) на поверхности (хотя могут быть отделены от нее химическими способами и тем самым превращены в тонкую пористую мембрану). Кроме того, такие пленки обладают высокой площадью поверхности. Дополнительным преимуществом пленок является также то, что путем варьирования условий лазерного синтеза можно добиться не только желаемого диаметра пор, но и однородного распределения пор по размерам, а также и их локального упорядочения. О подобном упорядочении при СЛС титана говорилось в разд. 4.5.2. В идеале можно надеяться на получение квазиупорядоченной структуры из пор одинакового диаметра, которая может выступать в роли «фотонных кристаллов», массива «одномерных нанореакторов», «сит» наночастиц и пр.

3. На примере синтеза нитрида титана за счет транспорта азота из газовой фазы при лазерном спекании титана показана возможность создания ФГ-мезоструктур методом СЛС. Металлокерамика на основе нитрида титана устойчива к химическим

реагентам, выдерживает температуру до 3000 °С и обладает электропроводностью почти в два раза большей, чем титан. Также нитрид титана может быть использован в качестве нерастворимого анода при электролизе водных растворов, что актуально в связи с решением проблем водородной энергетики.

4. Была изучена возможность лазерного синтеза огнеупорной конструкционной керамики на основе тетрагонального диоксида циркония с упрочняющими микровключениями оксида алюминия. Скоростное лазерное спекание на воздухе позволяет получить достаточно однородную и плотную структуру керамики со стабилизированным фазовым составом (рис. 6.22). Известно, что мезопористый оксид алюминия уникален тем, что в процессе его получения можно контролировать основные микроструктурные параметры: расстояние между центрами соседних пор, размеры пор, толщины наносимых ФГ-слоев, формы пор, варьировать длину получаемых частиц, а также их ориентацию относительно подложки [520].

5. Показана принципиальная возможность синтеза электрофизических материалов (сегнетокерамики, ферроэлектриков) с управляемой пористостью. Изучена применимость метода послойного СЛС для синтеза пористых пьезокомпозигов на основе ЦТС-керамики и наполнителя (поливинилиденфторида (ПВДФ), песка SiO₂ или воздуха), а также выявлены преимущества и ограничения СЛС-метода по сравнению с традиционными технологиями пьезосинтеза. Как отмечалось в разд. 5.7, 6.6, такие MEMS могут быть использованы в гидроакустике и в медицинской ультразвуковой технике, где крайне важным является высокое акустическое согласование пьезоэлемента с исследуемой средой.

6. Приведены первые результаты синтеза и исследования свойств мезоизделий из пористой ЦТС-керамики, гексаферритов и композитов типа керамика + наполнитель, гексаферрит + наполнитель. Показано, что добавка наполнителя дает еще одну степень свободы в управлении электрофизическими параметрами синтезируемых мезоструктур. Другим интересным для приложений материалом может быть синтез пористых объемных композитов из ВТСП.

ВТСП-системы являются перспективными материалами для создания компактных электромоторов, сверхсильных магнитов, устройств на магнитной подвеске. Для подобных устройств необходимы материалы, характеризующиеся высокими плотностями критического тока (J_c). Решением этих проблем является создание композиционных материалов, структурированных на субмикронном уровне. Ферромагнитный материал должен представлять собой совокупность высокодисперсных частиц гексаферрита, находящихся в немагнитной матрице, и это вполне может быть реализовано методами СЛС/П. Конечно, сейчас методом СЛС формируется керамика (разд. 5.8–5.8.1), в которой микроскопические кристаллиты гексаферритной или ВТСП-фазы разориентированы в пространстве друг относительно друга и слабо связаны между собой (см. рис. 5.65, 5.66). Известно, что разориентация кристаллитов лишь на 5–10 градусов может привести к падению транспортного критического тока (основной техничеки важный параметр для большинства практических применений ВТСП) на порядки величины. Поэтому синтезированные методом СЛС гексаферриты показывают слабые магнитные свойства (рис. 5.67–5.69), в них невысока плотность критического тока, а значит мало и магнитное поле, необходимое для практических приложений. Видимо, надо научиться так строить структуру гексаферрита, чтобы он состоял из крупнокристаллических доменов, причем каждый был кристаллографически ориентирован параллельно другому. В разд. 5.8 описаны эксперименты

по СЛС в магнитном поле и, как видно (сравни рис. 5.65 и 5.66), — результаты обнадеживающие. С другой стороны, возможно организовать феррит-полимерный композит (подобно предложенным МПК [202]), чтобы в неметаллической полимерной матрице были равномерно распределены нанодисперсные включения гексаферрита или ВТСП. Это позволит облить, например, ВТСП-наноматериал в заданную форму (по заранее спроектированному САД-сценарию) и полнее реализовать потенциал физического явления, которое демонстрируют ВТСП-фазы при высоких температурах. Еще одним преимуществом развитых подходов по синтезу ФГ-материалов является возможность создания искусственного градиента концентрации, что в случае с ВТСП реализуется добавками РЗЭ. Использование концентрационных градиентов является эффективным способом контроля ориентации кристаллитов в толстых пленках в силу большой величины локально создающихся пересыщений системы.

7. Наконец, была экспериментально показана и запатентована [286] реализация послойного лазерного синтеза пористых функциональных медицинских имплантатов заданных индивидуальных форм методом СЛС из титановых сплавов или предлагаемой порошковой композиции Ni-Ti [263]. При этом для повышения биосовместимости синтезированных медицинских имплантатов исходная смесь порошков может быть дополнительно насыщена гидроксиапатитом. Послойный синтез методом СЛС трехмерных объемных изделий любой наперед заданной формы (био-MEMS-сенсоров, зажимов, имплантатов) позволяет перевести ортопедию на качественно новый уровень путем создания самосрабатывающих, самофиксирующихся, саморазворачивающихся протезных элементов при температуре живого организма. При этом, как отмечалось, пористость может оказаться еще и положительным фактором, так как позволит обеспечить прорастание мягких тканей в имплантат, инфильтровать поры стерилизующими препаратами, способствовать повышению биологической совместимости и активизировать процесс заживления.

При этом (см. разд. 6.8.1, 6.8.2) поверхности костных имплантатов должны быть устроены таким образом, чтобы стимулировать клетки пациента к остеоинтеграции — связыванию материал протеза с окружающей костной тканью. В результате создания наноструктурированной поверхности при послойном лазерном синтезе (рис. 5.84, 6.52) можно рассчитывать на активизацию этих процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beaman J.J., Barlow J.W., Bourell D.L., Crawford R.* Solid Freeform Fabrication. A New Direction in Manufacturing: With Research and Applications in Thermal Laser Processing. Kluwer Academic Pub., 1997. 787 p.
2. *Багров В.В., Голованов И.В., Курпьянов Н.Л., Нефедов С.В., Петров А.Л., Саченко А.И., Шишковский И.В.* Основы метода селективного лазерного спекания метал-полимерных порошковых композиций // Препринт ФИАН. № 14. М., 1996. 19 с.
3. *Шишковский И.В.* Послойное селективное лазерное спекание порошковых композиций и синтез функциональных объемных изделий // Приглашенный обзорный доклад на международной конференции «Оборудование и технологии термической обработки материалов и сплавов». Харьков, Украина, 19–23 мая 2003 г. Т. 1. С. 143–159.
4. *Jurrens K.K.* Standards for the rapid prototyping industry // *Rapid Prototyping Journal*. 1999. V. 5, № 4. P. 169–178.
5. *Багров В.В., Климов Н.А., Нефедов С.В., Петров А.Л., Щербаков В.И., Шишковский И.В.* Программно-аппаратный комплекс по селективному лазерному спеканию // Известия Самарского научного центра РАН. 2003. Т. 5, № 1(9). С. 55–64.
6. *Hur S.M., Choi K.H., Lee S.H., Chang P.K.* Determination of fabricating orientation and packing in SLS process // *Journal of Material Processing Technology*. 2001. V. 112. P. 236–243.
7. *Hinczewski C., Corbel S., Chartier T.* Stereolithography for the fabrication of ceramic three-dimensional parts // *Rapid Prototyping Journal*. 1998. V. 4, № 3. P. 104–111.
8. *Cervera G.B.M., Lombera G., Onate E.* Numerical analysis of stereolithography processes using the finite element method // *Rapid Prototyping Journal*. 1995. V. 1, № 2. P. 13–23.
9. *Wiedemann B., Dusel K.H., Eschl J.* Investigation into the influence of material and process on part distortion // *Rapid Prototyping Journal*. 1995. V. 1, № 3. P. 17–22.
10. *Swann S.* Integration of MRI and stereolithography to build medical models: A case study // *Rapid Prototyping Journal*. 1996. V. 2, № 4. P. 41–46.
11. *Taboas J.M., Maddox R.D., Krebsbacha P.H., Hollister S.J.* Indirect solid free form fabrication of local and global porous, bio-mimetic and composite 3D polymer-ceramic scaffolds // *Biomaterials*. 2003. V. 24. P. 181–194.
12. *Nelson J.S., Xue S., Barlow J.W. et al.* Model of Selective Laser Sintering of Bisphenol-A Polycarbonate // *Ind. Chem. Eng. Res.* 1993. V. 32. P. 2305–2317.
13. *Bourell D.L., Marcus H.L., Barlow J.W., Beaman J.J.* Selective Laser Sintering of Metals and Ceramics // *Int. J. of Powder Metallurgy*. 1992. V. 28, № 4. P. 369–381.
14. *Weiss W.L., Bourell D.L.* Selective Laser Sintering of Intermetallics // *Metallurgical Transactions A*. 1993. V. 24A. March. P. 757–759.
15. *Kruth J.P., Froyen L., Van Vaerenbergh J., Mercelis P., Rombouts M., Lauwers B.* Selective laser melting of iron-based powder // *Journal of Materials Processing Technology*. 2004. V. 149. P. 616–622.
16. *Chatterjee A.N., Kumar S., Saha P., Mishra P.K., Choudhury A.R.* An experimental design approach to selective laser sintering of low carbon steel // *Journal of Materials Processing Technology*. 2003. V. 136. P. 151–157.

17. *Niu H.J., Chang I.T.H.* Selective laser sintering of gas and water atomized high-speed steel powders // *Scripta Materialia*. 1999. V. 41, № 1. P. 25–30.
18. *Fischer P., Romano V., Weber H.P., Karapatis N.P., Boillat E., Glardon R.* Sintering of commercially pure titanium powder with a Nd:YAG laser source // *Acta Materialia*. 2003. V. 51. P. 1651–1662.
19. *Lee I.* Densification of porous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ceramic composites fabricated by SLS process // *Journal of Materials Science Letters*. 1999. V. 18. P. 1557–1561.
20. *Cai K., Guo D., Huang Y., Yang J.* Solid freeform fabrication of alumina ceramic parts through a lost mould method // *Journal of the European Ceramic Society*. 2003. V. 23. P. 921–925.
21. *Lee I.* Infiltration of alumina sol into SLS processed porous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ceramic composites // *Journal of Materials Science Letters*. 2001. V. 20. P. 223–226.
22. *Macedo Z.S., Lente M.H., Eiras J.A., Hernandez A.C.* Dielectric and ferroelectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics produced by a laser sintering method // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2004. V. 16. P. 2811–2818.
23. *Morgan R.H., Papworth A.J., Sutcliffe C., Fox P., O'Neill W.* High-density net shape components by direct laser re-melting of single-phase powders // *Journal of Materials Science Letters*. 2002. V. 37. P. 3093–3100.
24. *Murali K., Chatterjee A.N., Saha P., Palai R., Kumar S., Roy S.K., Mishra P.K., Choudhury A.R.* Direct selective laser sintering of iron-graphite powder mixture // *Journal of Materials Processing Technology*. 2003. V. 136. P. 179–185.
25. *Childs T.H.C., Tontowi A.E.* Selective laser sintering of a crystalline and a glass-filled crystalline polymer: experiments and simulations // *Proc Instn. Mech. Engrs. Part B*. 2001. V. 215. P. 1481–1495.
26. *Subramanian K., Vail N., Barlow J., Marcus H.* Selective laser sintering of alumina with polymer binders // *Rapid Prototyping Journal*. 1995. V. 1, № 2. P. 24–35.
27. *Lee I.* Rapid full densification of alumina-glass composites fabricated by a selective laser sintering process // *Journal of Materials Science Letters*. 1998. V. 17. P. 1907–1911.
28. *Ho H.C.H., Cheung W.L., Gibson I.* Morphology and Properties of Selective Laser Sintered Bisphenol A Polycarbonate // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. P. 1850–1862.
29. *Slocombe A., Le L.* Selective Laser Sintering of $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$ composite with self-propagating high-temperature synthesis // *Journal of Materials Processing Technology*. 2001. V. 118. P. 172–178.
30. *Bourell D.* Powder densification map in Selective Laser Sintering // *Advanced Engineering Materials*. 2002. V. 4, № 9. P. 663–669.
31. *Wohlert M.S.* Hot Isostatic Pressing of Direct Selective Laser Sintered Metal Components. PhD thesis. The University of Texas at Austin, 2000. 203 p.
32. *Lee C.S.* Novel Joining Dissimilar Ceramics in the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ System Using Polytypoid Functional Gradient. PhD thesis. The University of California, Berkeley, 2001. 134 p.
33. *Krawczyk K.A.* Selective Laser Sintering of Molybdenum. Copper Composite for Electronic Packaging. MsD thesis. The University of Louisville, 2000. 76 p.
34. *James M.E.* Silicon Nitride parts from Selective Laser Sintered Silicon. MsD thesis. The University of Louisville, 2000. 74 p.
35. *San L.* Fundamental Studies of Selective Area Deposition of Graphite, Silicon Carbide and Silicone Nitride for in-suit Device Fabrication. PhD thesis. The University of Connecticut, 1999. 282 p.
36. *Harrison S.L.* Selective Area Laser Deposition (SALD) Joining Silicon Carbide with Silicon Carbide Filler. PhD thesis. The University of Connecticut, 1999. 140 p.
37. *McGill C.J.* Selective Laser Sintering of Aluminum Nitride for Microelectronics Packages. MsD thesis. The University of Louisville, 2000. 61 p.

38. *Hendricksen K.J.* Porous Metal Filters by Selective Laser Sintering. MsD thesis. The University of Louisville, 1999. 85 p.
39. *Lee G.* Selective Laser Sintering of Calcium Phosphate Materials for Orthopedic Implants. PhD thesis. The University of Texas at Austin, 1997. 266 p.
40. *Das S.* Direct Selective Laser Sintering of High Performance Metal-Machine Design, Process Development and Process Control. PhD thesis. The University of Texas at Austin, 1998. 341 p.
41. *Kandis M.* Observation and Modeling of Part Growth and Shape Evolution of Polymer Parts Produced by Non-Isothermal and Laser-Induced Sintering of Powders. PhD thesis. The University of Texas at Austin, 1999. 188 p.
42. *Harlan N.R.* Titanium Processing Using Selective Laser Sintering. PhD thesis. The University of Texas at Austin, 1999. 193 p.
43. *Novell J.L.* A Mixed Mode Thermal/Fluid Model for Improvements in SLS Part Quality, Machine Design, and Process Design. PhD thesis. The University of Texas at Austin, 1999. 270 p.
44. *Zhang Y.* Thermal Modeling of Advanced Manufacturing technologies: Grinding, Laser Drilling, and Solid Free Form Fabrication. PhD thesis. The University of Connecticut, 1998. 277 p.
45. *Stucker B.E.* Rapid Prototyping of Zirconium Diboride/Copper Electrical Discharge Machining Electrodes. PhD thesis. The University of Texas at Austin, 1997. 228 p.
46. *Harlan N.R., Reyes R., Bourell D.L., Beaman J.J.* Titanium Castings Using Laser-Scanned Data and Selective Laser-Sintered Zirconia Molds // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2001. V. 10. P. 410–413.
47. *Fischer P., Locher M., Romano V., Weber H.P., Kolosov S., Glardon R.* Temperature measurements during selective laser sintering of titanium powder // *International Journal of Machine Tools & Manufacture*. 2004. V. 44, № 12–13. P. 1293–1296.
48. *Dai K., Shaw L.* Thermal and mechanical finite element modeling of laser forming from metal and ceramic powders // *Acta Materialia*. 2004. V. 52. P. 69–80.
49. *Dai K., Shaw L.* Thermal and stress modeling of multi-material laser processing // *Acta mater*. 2001. V. 49. P. 4171–4181.
50. *Engel B., Bourell D.L.* Titanium Alloy powder preparation for Selective Laser Sintering // *Rapid Prototyping Journal*. 1995. V. 1, № 2. P. 24–35.
51. *Das S., Wohler M., Beaman J.J., Bourell D.L.* Processing of titanium net shapes by SLS/HIP // *Materials and Design*. 1999. V. 20. P. 115–121.
52. *Leong K.F., Phua K.K.S., Chua C.K., Du Z.H., Teo K.O.M.* Fabrication of porous polymeric matrix drug delivery devices using the selective laser sintering technique // *Proc. Instn. Mech. Engrs. Part H*. 2001. V. 215. P. 191–201.
53. *Childs T.H.C., Berzins M., Ryder G.R., Tontowi A.* Selective laser sintering of an amorphous polymer-simulations and experiments // *Proc. Instn. Mech. Engrs. Part B*. 1999. V. 213. P. 333–349.
54. *Katz Z., Smith P.E.S.* On process modeling for selective laser sintering of stainless steel // *Proc. Instn. Mech. Engrs. Part B*. 2001. V. 215. P. 1497–1504.
55. *Berry E., Brown J.M., Connell M., Craven C.M., Efford N.D., Radjenovic A., Smith M.A.* Preliminary experience with medical applications of rapid prototyping by selective laser sintering // *Med. Eng. Phys.* 1997. V. 19, № 1. P. 90–96.
56. *Tan K.H., Chua C.K., Leong K.F., Cheah C.M., Cheang P., Bakar M.S.A., Cha S.W.* Scaffold development using selective laser sintering of polyetheretherketone-hydroxyapatite biocomposite blends // *Biomaterials*. 2003. V. 24. P. 3115–3123.

57. Yang H.J., Hwang P.J., Lee S.H. A study on shrinkage compensation of the SLS process by using the Taguchi method // *International Journal of Machine Tools & Manufacture*. 2002. V. 42. P. 1203–1212.
58. Anestiev L.A., Froyen L. Model of the primary rearrangement processes at liquid phase sintering and selective laser sintering due to biparticle interactions // *Journal of Applied Physics*. 1999. V. 86, № 71. P. 4008–4017.
59. Vail N.K., Swain L.D., Fox W.C., Aufdlemorte T.B., Lee G., Barlow J.W. Materials for biomedical applications // *Materials and Design*. V. 20.1999. P. 123–132.
60. Gusarov A.V., Laoui T., Froyen L., Titov V.I. Contact thermal conductivity of a powder bed in selective laser sintering // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2003. V. 46. P. 1103–1109.
61. Fischer P., Karapatis N., Romano V., Glardon R., Weber H.P. A model for the interaction of near-infrared laser pulses with metal powders in selective laser sintering // *Appl. Phys. A*. 2002. V. 74. P. 467–474.
62. Cheah C.M., Leong K.F., Chua C.K., Low K.H., Quek H.S. Characterization of microfeatures in selective laser sintered drug delivery devices // *Proc. Instn. Mech. Engrs. Part H: J. Engineering in Medicine*. 2002. V. 216. P. 369–383.
63. Ho H.C.H., Gibson I., Cheung W.L. Effects of energy density on morphology and properties of selective laser sintered polycarbonate // *Journal of Materials Processing Technology*. 1999. V. 89–90. P. 204–210.
64. Pham D.T., Dimov S.S., Lacan F. The Rapid Tool process: technical capabilities and Applications // *Proc. Instn. Mech. Engrs. Part B*. 2000. V. 214. P. 107–116.
65. Durr H., Pilz R., Eleser N.S. Rapid tooling of EDM electrodes by means of selective laser sintering // *Computers in Industry*. 1999. V. 39. P. 35–45.
66. Won J., DeLaurentis K.J., Mavroidis C. Fabrication of a robotic hand using rapid prototyping // *Proceedings of DETC'00: 26th Biennial Mechanisms and Robotics Conference* Sept. 10–13, 2000, Baltimore, Maryland.
67. Agarwala M., Bourell D., Beaman J., Marcus H., Barlow J. Post-processing of selective laser sintered metal parts // *Rapid Prototyping Journal*. V. 1, № 2. 1995. P. 36–44.
68. Cervera G.B.M., Lombera G. Numerical prediction of temperature and density distributions in selective laser sintering processes // *Rapid Prototyping Journal*. 1999. V. 5, № 1. P. 21–26.
69. Yang S., Evans J.R.G. A multi-component powder dispensing system for three-dimensional functional gradients // *Materials Science and Engineering A*. 2004. V. 379, № 1–2. P. 351–359.
70. Kathuria Y.P. Microstructuring by selective laser sintering of metallic powder // *Surface and Coatings Technology*. 1999. V. 116–119. P. 643–647.
71. Zhang Y., Faghri A. Melting of a subcooled mixed powder bed with constant heat flux heating // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1999. V. 31. P. 664–677.
72. Niu H.J., Chang I.T.H. Liquid Phase Sintering of M3/2 High-Speed Steel by Selective Laser Sintering // *Scripta Materialia*. 1998. V. 39, № 1. P. 67–72.
73. Macedo Z.S., Hernandez A.C. Laser sintering of Bi₄Ti₃O₁₂ ferroelectric ceramics // *Materials Letters*. 2002. V. 55. P. 217–220.
74. Niu H.J., Chang I.T.H. Instability of scan tracks of selective laser sintering of high-speed steel powder // *Scripta Materialia*. V. 41, № 11. P. 1229–1234, 1999.
75. Zhu H.H., Lu L., Fuh J.Y.H. Influence of binder's liquid volume fraction on direct laser sintering of metallic powder // *Materials Science and Engineering V. A* 371, 2004. P. 170–177.
76. Volpato N., Childs T.H.C., Stewart T.D., Watson P. Indirect selective laser sintering of metal parts with overhung features // *Proc. Instn. Mech. Engrs. Part B*. 2001. V. 215. P. 873–876.

77. Guo D., Cai K., Nan C., Li L., Gui Z. Gel casting based solid freeform fabrication of piezoelectric ceramic objects // *Scripta Materialia*. 2002. V. 47. P. 383–387.
78. Zaw H.M., Fuh J.Y.H., Nee A.Y.C., Lu L. Formation of a new EDM electrode using sintering techniques // *Journal of Materials Processing Technology*. V. 89–90. 1999. P. 182–186.
79. Leong C.C., Lu L., Fuh J.Y.H., Wong Y.S. In-situ formation of copper matrix composites by laser sintering // *Materials Science and Engineering V. A338*. 2002. P. 81–88.
80. Liew C.L., Leong K.F., Chua C.K., Du Z. Dual Material Rapid Prototyping Techniques for the Development of Biomedical Devices. Part 1: Space Creation // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2001. V. 18. P. 717–723.
81. Agarwala M., Bourell D., Beaman J., Marcus H., Barlow J. Direct selective laser sintering of metals // *Rapid Prototyping Journal*. 1995. V. 1, № 1. P. 26–36.
82. Wang X.C., Laoui T., Bonse J., Kruth J.P., Lauwers B., Froyen L. Direct Selective Laser Sintering of Hard Metal Powders: Experimental Study and Simulation // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2002. V. 19. P. 351–357.
83. Hidai H., Tokura H. Direct laser writing of aluminum and copper on glass surfaces from metal powder // *Applied Surface Science*. 2001. V. 174. P. 118–124.
84. Das S., Beaman J.J., Wohlert M., Bourell D.L. Direct laser freeform fabrication of high performance metal components // *Rapid Prototyping Journal*. 1998. V. 4, № 3. P. 112–117.
85. Lee I.S. Development of monoclinic HBO₂ as an inorganic binder for SLS of alumina powder // *J. of Materials Science Letters*. 1998. V. 17. P. 1321–1324.
86. Tolochko N.K., Savich V.V., Laoui T., Froyen L., Onofrio G., Signorelli E., Titov V.I. Dental root implants produced by the combined selective laser sintering/melting of titanium powders // *Proc. Instn. Mech. Engrs. Part L: J. Materials: Design and Applications*. 2002. V. 216. P. 267–270.
87. Haferkamp H., Ostendorf A., Becker H., Czerner S., Stippler P. Combination of Yb:YAG-disc laser and roll-based powder deposition for the micro-laser sintering // *Journal of Materials Processing Technology*. 2004. V. 149. P. 623–626.
88. Williams J.D., Deckard C.R. Advances in modeling the effects of selected parameters on the SLS process // *Rapid Prototyping Journal*. 1998. V. 4, № 2. P. 90–100.
89. Berry E., Marsden A., Dalgarno K.W., Kessel D., Scott D.J.A. Flexible tubular replicas of abdominal aortic Aneurysms // *Proc. Instn. Mech. Engrs. Part H: J Engineering in Medicine*. 2002. V. 216. P. 211–219.
90. Zhang Y., Faghri A., Buckley C.W., Bergman T.L. Three-Dimensional Sintering of Two-Component Metal Powders With Stationary and Moving Laser Beams // *Journal of Heat Transfer. Transactions of the ASME*. 2000. V. 122. P. 150–158.
91. Zhang Y., Faghri A. Thermal modeling of selective area laser deposition of titanium nitride on a finite slab with stationary and moving laser beams // *Intern. Journal of Heat and Mass Transfer*. 2000. V. 43. P. 3835–3846.
92. Kolossov S., Boillat E., Glardon R., Fischer P., Locher M. 3D FE simulation for temperature evolution in the selective laser sintering process // *International Journal of Machine Tools & Manufacture*. 2004. V. 44. P. 117–123.
93. Zhang Y., Faghri A. Melting and resolidification of a Subcooled Mixed Powder Bed with Moving Gaussian Heat Source // *Journal of Heat Transfer. Transactions of the ASME*. 1998. V. 120. P. 883–891.
94. Cooper A.G., Kang S., Kietzman J.W., Prinz F.B., Lombardi J.L., Weiss L. Automated Fabrication of Complex Molded Parts Using Mold SDM // *Materials & Design*. 1999. V. 20, № 2/3. P. 83–89.
95. Nickel A.H., Barnett D.M., Prinz F.B. Thermal stresses and deposition patterns in layered manufacturing // *Materials Science and Engineering. V. A317*. 2001. P. 59–64.

96. *Li X.* Embedded sensors in layered Manufacturing. PhD thesis. The Stanford University, 2001. 152 p.
97. *Golnas A.* Thin-film thermo-mechanical sensors embedded in metallic structures. PhD thesis. The Stanford University, 1999. 161 p.
98. *Li X.C., Prinz F., Seim J.* Thermal behavior of a metal embedded fiber Bragg grating sensor // *Smart Mater. Struct.* 2001. V. 10. P. 575–579.
99. *Schilp H.* Fabrication of turbine compressor shaft assembly for micro gas turbine engine. PhD thesis. The Stanford University, 2000. 151 p.
100. *Cheng Y.L.* Fabrication methods for mesoscopic flying vehicle. PhD thesis. The Stanford University, 2001. 150 p.
101. *Li X.C., Stampfl J., Prinz F.B.* Design and fabrication of materials for laser shape deposition manufacturing // 44th Int. SAMPE Symposium / L.J. Cohen et al. (eds), Long Beach. May 1999. V. 44(2). P. 1849–1856.
102. *Bandyopadhyay A., Panda R.K., McNulty T.F., Mohammadi F., Danforth S.C., Safari A.* Piezoelectric ceramics and composites via rapid prototyping techniques // *Rapid Prototyping Journal.* 1998. V. 4, № 1. P. 37–49.
103. *Mohammadi F.* An Investigation on the development of novel design piezoelectric actuators by Fused Deposition of Ceramics (FDC). PhD thesis. The University of Rutgers at New Jersey, 2001. 240 p.
104. *Lous G.M., Cornejo I.A., McNulty T.F., Safari A., Danforth S.C.* Fabrication of Piezoelectric Ceramic/Polymer Composite Transducers Using Fused Deposition of Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83, № 1. P. 124–128.
105. *Atisivan R., Bose S., Bandyopadhyay A.* Porous Mullite Preforms via Fused Deposition // *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. V. 84, № 1. P. 221–223.
106. *Hattiangadi A., Bandyopadhyay A.* Modeling of multiple pore ceramic materials fabricated via fused deposition process // *Scripta mater.* 2000. V. 42. P. 581–588.
107. *Soundararajan R., Kuhn G., Atisivan R., Bose S., Bandyopadhyay A.* Processing of Mullite-Aluminum Composites // *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. V. 84, № 3. P. 509–513.
108. *Jafari M.A., Han W., Mohammadi F., Safari A., Danforth S.C., Langrana N.* A novel system for fused deposition of advanced multiple ceramics // *Rapid Prototyping Journal.* 2000. V. 6, № 3. P. 161–174.
109. *Rangarajan S., Qi G., Venkataraman N., Safari A., Danforth S.C.* Powder Processing, Rheology, and Mechanical Properties of Feedstock for Fused Deposition of Si_3N_4 Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83, № 7. P. 1663–1669.
110. *Safari A.* Novel piezoelectric ceramics and composites for sensor and actuator applications // *Mat. Res. Innovat.* 1999. V. 2. P. 263–269.
111. *Huha M.A., Lewis J.A.* Polymer Effects on the Chemorheological and Drying Behavior of Alumina–Poly(vinyl alcohol) Gelcasting Suspensions // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83, № 8. P. 1957–1963.
112. *Morissette S.L., Lewis J.A., Cesarano-III J., Dimos D.B., Baer T.* Solid Freeform Fabrication of Aqueous Alumina–Poly(vinyl alcohol) Gelcasting Suspensions // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83, № 10. P. 2409–2416.
113. *Sigmund W.M., Bell N.S., Bergstrom L.* Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83, № 7. P. 1557–1574.
114. *Newnham R.E., Skinner D.P., Cross L.E.* Connectivity and piezoelectric–pyroelectric composites // *Materials Research Bulletin.* 1978. V. 13. P. 525–536.
115. *Horvath I., Vergeest J.S.M., Broek J.J., Rusak Z., Smit B.* Tool profile and tool path calculation for free-form thick-layered fabrication // *Computer-Aided Design.* 1998. V. 30, № 14. P. 1097–1110.

116. *Klosterman D.A., Chartoff R.P., Osborne N.R., Graves G.A., Lightman A., Han G., Bezcredi A., Rodrigues S.* Development of a curved layer LOM process for monolithic ceramics and ceramic matrix composites // *Rapid Prototyping Journal*. 1999. V. 5, № 2. P. 61–71.
117. *Agarwala M., Klosterman D., Osborne N., Lightman A., Dzugan R., Rhodes G., Nelson C.* Hard metal tooling via SFF of ceramic and powder metallurgy // *Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, TX, August, 1999. P. 87.
118. *Moon J., Grau J.E., Cima M.J., Sachs E.M.* Slurry Chemistry Control to Produce Easily Redispersible Ceramic Powder Compacts // *J. Am. Ceram. Soc.* V. 83. 2000. № 10. P. 2401–2408.
119. *Mott M., Evans J.R.G.* Solid Free forming of Silicon Carbide by Inkjet Printing Using a Polymeric Precursor // *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. V. 84, № 2. P. 307–313.
120. *Hofmeister W., Wert M., Smugeresky J., Philliber J.A., Griffith M., Ensz M.* Investigating Solidification with the Laser-Engineered Net Shaping (LENSTM) Process // *JOM*, June 1999. V. 51, № 7. P. 7.
121. *Guo W.* Microstructural Design of Mechanical Properties for Laser Fabricated Stainless Steel Parts. PhD thesis. The University of Central Florida, Orlando, 1997. 230 p.
122. *Jeng J.Y., Peng S.C., Chou C.J.* Metal Rapid Prototype Fabrication Using Selective Laser Cladding Technology // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2000. V. 16. P. 681–687.
123. *Yeoko V., Park C.B., Zak G., Coyle T.W., Benhabib B.* Cladding formation laser-beam fusion metal powder // *Rapid Prototyping Journal*. 1998. V. 4, № 4. P. 168–184.
124. *Mazumder J., Schifferer A., Choi J.* Direct materials deposition: designed macro and microstructure // *Mat. Res. Innovat.* 1999. V. 3. P. 118–131.
125. *Hu D., Kovacevic R.* Sensing, modeling and control for laser-based additive Manufacturing // *International Journal of Machine Tools & Manufacture*. 2003. V. 43. P. 51–60.
126. *König W., Celiker T., Song Y.A.* Process development for direct manufacturing of metallic parts // *Laser Assisted Net Shape Engineering*, Proceedings of the LANE'94. October 1994. Erlangen. V. II. P. 785–792.
127. *Li X.C., Stampfl J., Prinz F.B.* Mechanical and Thermal Expansion Behavior of Laser Deposited Metal Matrix Composites of Invar and Ti C // *Materials Science and Engineering A*. 2000. V. 282, № 1–2. P. 86–90.
128. *Kathuria Y.P.* Metal rapid prototyping via a laser generating/selective sintering process // *Proc. Instn. Mech. Engrs.* 2000. V. 214. Part B. P. 1–9.
129. *Яковлев А.Д., Здор В.Ф., Каплан В.И.* Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе. М.: Наука, 1971. 256 с.
130. *Shishkovsky I.V.* Synthesis of functional gradient parts via RP methods // *Rapid Prototyping Journal*. V. 7, № 4. P. 207–211.
131. *Торнер Р.В.* Теоретические основы переработки полимеров. М.: Химия, 1977. 252 с.
132. *Ливень А.М.* Теплофизические свойства полимерных материалов. (Справочник). Киев: Вища школа, 1976.
133. Теплофизические и реологические характеристики полимеров / Справочник под ред. Ю.С. Липатова. Киев: Наукова думка, 1977.
134. Справочник по пластическим массам / Под ред. В.М. Катаева. Т. 1. М.: Химия, 1975. 448 с.
135. *Кацнельсон М.Ю., Балаев Г.А.* Полимерные материалы (справочник). Л.: Химия, 1982.
136. *Гегузин Я.Е.* Физика спекания. М.: Наука, 1984. 312 с.
137. Свойства и применение дисперсных порошков / Сборник под ред. В.В. Скорохода. Киев: Наукова думка, 1986. 180 с.
138. *Либенсон Г.А.* Основы порошков в металлургии. М.: Металлургия, 1987. 208 с.

139. *Скоруход В.В., Солонин С.М.* Физико-металлургические основы спекания порошков. М.: Metallurgy, 1972. 160 с.
140. *Скоруход В.В.* Реологические основы теории спекания. Киев: Наукова думка, 1972. 149 с.
141. *Ивенсен В.А.* Кинетика уплотнения металлических порошков при спекании. М.: Metallurgy, 1971. 265 с.
142. *Стельмах Л.С., Столин А.М., Хусид Б.М.* Реодинамика выдавливания вязких сжимаемых материалов // Инженерно-физический журнал. 1991. Т. 61, № 2. С. 268–276.
143. *Столин А.М., Жиляева Н.Н., Хусид Б.М.* Регулярный режим уплотнения горячих порошковых материалов // Инженерно-физический журнал. 1990. Т. 59, № 2. С. 248–254.
144. *Стельмах Л.С., Жиляева Н.Н., Столин А.М.* О неизотермической реодинамике при СВС-прессовании порошковых материалов // Инженерно-физический журнал. 1991. Т. 61, № 1. С. 33–40.
145. *Стельмах Л.С., Столин А.М.* Механизм образования пористой структуры при синтезе интерметаллидов // Инженерно-физический журнал. 1993. Т. 65, № 1. С. 90–94.
146. *Герасимов Б.Я., Штерн М.Б.* // Порошковая металлургия. 1985. № 5. С. 88–92.
147. *Olevsky E.A., Strutt E.R., Meyers M.A.* Combustion synthesis and quasi-isostatic densification of powder cermets // Journal of Materials Processing Technology. 2002. V. 121. P. 157–166.
148. *Olevsky E.A.* Theory of sintering: from discrete to continuum. Review // Materials Science and Engineering. 1998. V. R23. P. 41–100.
149. *Olevsky E.A., German R.M.* Effect of gravity on dimensional change during sintering. Part 1. Shrinkage anisotropy // Acta mater. 2000. V. 48. P. 1153–1166.
150. *Морозов Ю.Г.* Электрические и магнитные явления в самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Автореферат диссертации на соискание ученой степени д. ф.-м. н. (01.04.17). Черноголовка: ИСМАН, 2001.
151. *Гессинтер Г.Х.* Порошковая металлургия жаропрочных сплавов. Челябинск: Metallurgy, 1988. 320 с.
152. *Витязь П.А., Ивашко В.С.* Лазерная термообработка порошковых железуграфитовых композиций // Порошковая металлургия. 1994. № 8. С. 54–60.
153. *Углов А.А., Смулов И.Ю., Лашин А.М., Гуськов А.Г.* Моделирование теплофизических процессов импульсного лазерного воздействия на металлы. М: Наука, 1991. 288 с.
154. *Углов А.А., Гребенников В.А.* Воздействия лазерного излучения на пористые материалы // Квантовая электроника. 1981. Т. 8, № 11. С. 2479–2485.
155. Модифицирование и легирование поверхности лазером, ионным и электронным пучком. М.: Маш-е. 1987.
156. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов / Справочник под ред. Н.Н. Рыкалина и др. М.: Машиностроение, 1986. 496 с.
157. *Григорянц А.Г.* Основы лазерной обработки материалов. М.: Машиностроение, 1989. 304 с.
158. *Углов А.А. и др.* Особенности обработки пористых материалов лазерным излучением // Физики и химия обработки материалов. 1981. № 5. С. 17–21.
159. *Lin, Steen W.M.* An in-process method for the inverse estimation of the powder catchment efficiency during laser cladding // Optics & Laser Technology. 1998. V. 30. P. 77–84.
160. *Chen S.L., Hsu R.L.* The Effects of Material Composition on the Quality of Ceramic-Metal Composite Cladding onto Al-alloys with a Pulsed Nd-YAG Laser // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 1999. V. 15. P. 461–469.
161. *Audebert F., Colac R., Vilar R., Sirkin H.* Laser cladding of aluminum base quasi-crystalline alloys // Scripta Materialia. 1999. V. 40, № 5. P. 551–557.

162. *Lin J.* Temperature analysis of the powder streams in coaxial laser cladding // *Optics & Laser Technology*. 1999. V. 31. P. 565–570.
163. *Li L., Steen W.M.* A dual-frequency electromagnetic sensor for non-contact dilution evaluation in laser cladding and alloying processes // *Meas. Sci. Technol.* 1996. V. 7. P. 650–660.
164. *Pei Y.T., de Hosson J.T.M.* Functionally graded materials produced by laser cladding // *Acta mater.* 2000. V. 48. P. 2617–2624.
165. *Chen S.L., Hsu L.L.* In-process vibration-assisted high power Nd:YAG pulsed laser ceramic-metal composite cladding on Al-alloys // *Optics & Laser Technology*. 1998. V. 30. P. 263–273.
166. *Lin J.* A simple model of powder catchment in coaxial laser cladding // *Optics & Laser Technology*. 1999. V. 31. P. 233–238.
167. *Mistry P., Turchan M., Roy R., Gedevarishvili S., Breval E.* Deep surface transformation and cladding of net shape commercial steel parts by simultaneous multiple pulsed laser radiation // *Mat. Res. Innovat.* 1999. V. 3. P. 24–29.
168. *Shepeleva L., Medres B., Kaplan W.D., Bamberger M., McCay M.H., McCay T.D., Sharp M.* Laser induced Cu/alumina bonding: Microstructure and bond mechanism // *Surface and Coatings Technology*. 2000. V. 125. P. 40–44.
169. *Shepeleva L., Medres B., Kaplan W.D., Bamberger M., Weisheit A.* Laser cladding of turbine blades // *Surface and Coatings Technology*. 2000. V. 125. P. 45–48.
170. *Laser processing: surface treatment and film deposition / J. Mazumder et al. (eds).* The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996.
171. *Хастинг Д.Э., Ритос А.А.* Внутреннее испарение пористых материалов при лазерном облучении // *Аэрокосмическая техника*, 1989, № 5. 139–144 с.
172. *Левданский В.В. и др.* Нагрев излучением модельного пористого тела // *Воздействие концентрированных потоков энергий на вещество / Сборник статей под ред. Н.Н. Рыкалина.* М.: Наука, 1985, 99–107 с.
173. *Павлюкевич Н.В.* Модели переноса излучения в пористые среды. Липецк, 1986. С. 23–31.
174. *Иванова А.М., Котова С.П., Куприянов Н.Л., Петров А.Л., Тарасова Е.Ю., Шишковский И.В.* Физические основы процесса селективного лазерного спекания метал-полимерных порошковых композиций // *Квантовая электроника*. 1998. Т. 28, № 5. С. 433–438.
175. *Иванов А.П.* Оптика рассеивающих сред. Минск: Наука и техника, 1969.
176. *Иванов А.П., Лойко В.А., Дик В.П.* Распространение света в плотноупакованных дисперсных средах. Минск: Наука и техника, 1988.
177. *Словецкий С.Д.* Моделирование распространения оптического излучения в слоистой случайно-неоднородной среде методом Монте-Карло // *Радиотехника*. 1994. Т. 73, № 7.
178. *Иванова А.М., Коваленко А.А., Котова С.П., Куприянов Н.Л., Петропавловский В.М.* Определение оптических характеристик сильнорассеивающих сред с использованием метода Монте-Карло // *Труды XXIV школы-симпозиума по когерентной оптике и голографии.* Ярославль. 1997 С. 26–34.
179. *Шишковский И.В., Куприянов Н.Л.* Тепловые поля в металл-полимерных порошковых композициях при лазерном воздействии // *Теплофизика высоких температур*. 1997. Т. 35, № 5. С. 722–726.
180. *Свойства элементов.* Справочник под ред. Г.В. Самсонова. Ч. 1. М.: Металлургия, 1976.
181. *Таблицы физических величин / Справочник под ред. акад. И.К. Кикоина.* М.: Атомиздат, 1976.
182. *Куприянов Н.Л., Петров А.Л., Шишковский И.В.* Условия селективного спекания по контуру монослоев из металл-полимерных порошковых композиций при лазерном воздействии // *Физика и химия обработки материалов*. 1995. № 3. С. 88–93.

183. *Шишковский И.В.* Расчет остаточных напряжений при лазерной закалке сталей // Инженерно-физический журнал. 1991. Т. 61, № 6. С. 998–1006.
184. *Линевиц Ф.* Измерения температур в технике. Справочник. М.: Металлургия, 1980.
185. *Ковальченко М.С.* Теоретические основы обработки пористых материалов давлением. Киев: Наукова думка, 1980.
186. *Shishkovsky I. V.* Rheological dynamics of powder compositions during selective laser sintering process // Proceedings of the 3rd Inter. Conf. Laser Assisted Net Shape Engineering LANE'2001, 28–31 August 2001, Erlangen, Germany / M. Geiger, A. Otto (eds). P. 399–406.
187. *Shishkovsky I. V.* Thermal field analysis under SLS of metal-polymer powder compositions // Proc. SPIE. Apr 2002. V. 4644. P. 446–449, Seventh International Conference on Laser and Laser-Information Technologies'2001 / V. Y. Panchenko, V. S. Golubev (eds).
188. *Kuznetsov M. V., Morozov Y. G., Vityaz P. A., Belyaev A. V., Talako T. L., Parkin I. P., Pankhurst Q. A., Barqun L. F., Perenboom J. A. A., Khina B. B., Shishkovsky I. V.* Effect of mechanical activation and dc magnetic field on self-propagating high-temperature synthesis and properties of barium hexaferrite // In: Modern Problems of Combustion and its Applications, IV International School-Seminar, Minsk, Belarus, 2–7 September, 2001. P. 54–58.
189. *Yagi S., Kunii D.* Studies on effective thermal conductivities in packed beds // J. AIChE. 1957. V. 3, № 3. P. 373–381.
190. *Качанов Л.М.* Основы теории пластичности. М.: Наука, 1969. 420 с.
191. *Гуреев Д.М., Петров А.Л., Шишковский И.В.* Селективное лазерное спекание биметаллических порошковых композиций // Физика и химия обработки материалов. 1997. № 6. С. 92–97.
192. *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. С. 59–64.
193. *Zavestovskaja I. N., Igoshin V. I., Fedechev A. F., Shishkovsky I. V.* Theoretical and Numerical Analysis of Stresses in a Laser Hardening Model // Journal of a Soviet Laser Research. 1991. V. 12, № 4 (July–August). P. 365–382.
194. *Герасимов Б.Я., Пилиповский Ю.Л., Переселенцева Л.Н., Ткаченко Л.Н.* Моделирование на ЭВМ и исследование термовязкоупругого напряженного состояния сплошного цилиндра из псевдосплава // Порошковая металлургия. 1988. № 9. С. 55–60.
195. *Рудин Г.И.* Термические напряжения и деформации в пластине при воздействии концентрированных потоков энергии // Инженерно-физический журнал. 1988. Т. 54, № 3. С. 477–483.
196. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 492 с.
197. *Merzhanov A. G.* History and new developments in SHS // Ceram. Trans. 1995. V. 56. P. 3–25.
198. *Амосов А.П., Сеплярский Б.С.* Тепловая теория воспламенения и горения: учеб. пособие. Куйбышев: политехнический ин-т, 1989. 86 с.
199. *Закиев С.Е., Шкадинский Л.Г.* Тепловое воздействие высокочастотного излучения на фронт высокотемпературного синтеза // Химическая Физика. 1998. Т. 17, № 10. С. 112–120.
200. *Игнатъев Б.М., Курочкин В.И., Шишковский И.В.* Численный анализ параметров лазерной наплавки ультра дисперсной порошковой смеси в потоке газа // Международная конференция «Оборудование и технологии термической обработки материалов и сплавов». Харьков, Украина, 19–23 мая 2003 г. Т. 2. С. 197–201.
201. *Рагуля А.В.* Селективное лазерное спекание. I. Континуальная модель // Порошковая металлургия. 1998. № 7–8. С. 16–26.

202. *Шишковский И.В., Куприянов Н.Л.* Способ изготовления объемных изделий из порошковой композиции. Заявка на изобретение. № 95110182/ 02 (017874) от 16.06.96, 10 с. Бюллетень изобретений ВНИИПИ № 10. 1997, ст. 44. Патент № 2145269. зарегистрирован 10.02.2000 г.
203. *Petrov A.L., Levin A.V., Kuprijanov N.L., Shishkovsky I.V.* Conditions of selective laser sintering of metal-polymer powder compositions // The 12th International Congress «Laser'95». 19–23 June 1995. Munich, Germany. P. 398–399.
204. *Petrov A.L., Levin A.V., Kuprijanov N.L., Shishkovsky I.V.* Rapid Prototyping based on selective laser gluing of metal powder // Inter. Conf. on Laser and Electro-Optic «CLEO'96», 8–13 September 1996, Hamburg, Germany. P. 200.
205. Инфракрасная спектроскопия полимеров // Под ред. И. Деханта. М.: Химия, 1976.
206. *Журавлева И.И., Шишковский И.В.* Деструкция поликарбоната при лазерном спекании // «Высокие технологии в машиностроении» Материалы международной научно-технической конференции, Самара, 20–22 октября 2004. Самара: СамГТУ, 2004. С. 149–151.
207. *Vail N.K., Balasubramanian B., Barlow J.W., Marcus H.L.* A thermal model of polymer degradation during selective laser sintering of polymer coating ceramic powder // Rapid Prototyping Journal. 1996. V. 2, № 3. P. 24–40.
208. *Иванов П.И., Шишковский И.В., Щербаков В.И.* Оптимизация режимов послойного селективного лазерного спекания объемных изделий // Механика композиционных материалов и конструкций. 1999. Т. 5, № 2. С. 29–40.
209. *Смирнова О.В., Ерофеева С.Б.* Поликарбонаты. М.: Химия, 1975.
210. *Hirata T.* // Macromolecules. 1985. V. 18. P. 1410.
211. *Haferkamp H., Van der Alvensleben F., Gerken J.* Rapid Manufacturing durch Lasersintern und 3D-Laserstrahl-Abfragschweissen // Laser und Optoelektronik. 1995. V. 27(3). P. 64–69.
212. *German R.M.* Supersolidus Liquid Phase Sintering. Part 2: Densification Theory // Inter. J. of Powder Metallurgy. 1990. V. 26, № 1. P. 35–43.
213. *Nelson J.C., Vail N.K., Barlow J.W., Beaman J.J., Bourell D.L., Marcus H.L.* Selective Laser Sintering of polymer coating silicon carbide // Industrial Engineering Chemical Researches. 1995. V. 34. P. 1641–1651.
214. *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. С. 31–38.
215. *Шишковский И.В.* Контролируемый лазерным излучением СВС синтез объемных изделий // В сборнике «Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса» под ред. ак. Мержанова. Черноголовка: Изд-во «Территория», 2003. С. 126–128.
216. *Dai K., Shaw L.* Distortion minimization of laser-processed components through control of laser scanning patterns // Rapid Prototyping Journal. V. 8, № 5. 2002. P. 270–276.
217. *Khoshnevis B., Asiabanpour B., Mojdeh M., Palmer K.* SIS — a new SFF method based on powder sintering // Rapid Prototyping Journal. 2003. V. 9, № 1. P. 30–36.
218. *Шишковский И.В., Куприянов Н.Л., Гуреев Д.М., Петров А.Л.* Способ изготовления объемных изделий из биметаллических порошковых композиций. Патент на изобретение № 2217266 от 27 ноября 2003 г, по заявке № 99127935. от 30.12.1999.
219. *Рагуля А.В., Стеценко В.П., Верещак В.М., Клименко В.П., Скороход В.В.* Селективное лазерное спекание. II. Спекание многослойных тугоплавких композиций // Порошковая металлургия. 1998. № 11–12. С. 9–15.
220. *Beckett P.M., Whitehead D.G., Polijanczuk A.V.* Theoretical Modeling of Laser Soldering // ASME Heat Transfer Division. 1990. HTD-V. 143. P. 39–45.
221. *Ignatiev M., Dupuy C., Sola X., Thevenet E., Smurov I.Yu., Covelli L.* Laser and electron beam alloying of Al with Fe and Sn // Applied Surface Science. 1997. V. 109/110. P. 137–142.

222. Piqu A., Chrisey D.B., Auyeung R.C.Y., Fitz-Gerald J., Wu H.D., McGill R.A., Lakeou S., Wu P.K., Nguyen V., Duignan M. A novel laser transfer process for direct writing of electronic and sensor materials // *Appl. Phys. A. Materials Science & Processing*. 1999. V. 69. P. S279–S284.
223. Гуреев Д.М., Петров А.Л., Камашев А.В., Шишковский И.В. О некоторых особенностях спекания металлических порошков непрерывным лазерным излучением // *Физика и химия обработки материалов* 1998. № 5. С. 61–63.
224. Tolochko N.K., Arshinov M.K., Gusarov A.V., Titov V.I., Laoui T., Froyen L. Mechanisms of selective laser sintering and heat transfer in Ti powder // *Rapid Prototyping Journal*. 2003. V. 9, № 5. P. 314–326.
225. Tolochko N., Mozzharov S., Laoui T., Froyen L. Selective laser sintering of single- and two-component metal powders // *Rapid Prototyping Journal*. 2003. V. 9, № 2. P. 68–78.
226. Tolochko N.K., Mozzharov S.E., Yadroitsev I.A., Laoui T., Froyen L., Titov V.I., Ignatiev M.B. Balling processes during selective laser treatment of powders // *Rapid Prototyping Journal*. 2004. V. 10, № 2. P. 78–87.
227. Tolochko N.K., Mozzharov S.E., Yadroitsev I.A., Laoui T., Froyen L., Titov V.I., Ignatiev M.B. Selective laser sintering and cladding of single-component metal powders // *Rapid Prototyping Journal*. 2004. V. 10, № 2. P. 88–97.
228. Bertyaev B.I., Igoshin V.I., Katulin V.A., Shishkovsky I.V., Zavestovskaya I.N. Physical Principles of Simulation and Optimization of Laser-Induced Surface Hardening of Steels // *Journal of Russian Laser Research*. March. 1996. P. 164–184.
229. Завестовская И.Н., Игошин В.И., Шишковский И.В. Расчет характеристик упрочненного слоя в модели лазерной закалки сталей // *Квантовая электроника* 1989. Т. 16, № 8. С. 1636–1642.
230. Борисов Ю.С. и др. Газотермические покрытия из порошковых материалов: Справочник. Киев: Наукова думка, 1987.
231. Шишковский И.В. Фрактальная размерность распределения пор при лазерном спекании порошка Ti // *Физика и химия обработки материалов*. 2004. № 6. С. 66–70.
232. Sinha I., Mandal R.K. Simulation studies on the nature of fractal dimensions of glass-ceramics at percolation threshold // *Journal of Material Science*. 2003. V. 38. P. 3469–3472.
233. Provata A., Falaras P., Xagas A. Fractal features of titanium oxide surfaces // *Chemical Physics Letters*. 1998. V. 297. P. 484–490.
234. Glass H.J., de With G. Fractal characteristics of the compaction and sintering of ferrites // *Material Characterization*. 2001. V. 47. P. 27–37.
235. Mandelbrot B.B., Gefen Y., Aharony A., Peyriere J. Fractals, their transfer metrics and their eigendimensional // *J. Phys. A*. 1985. V. 18. 335–354.
236. Kamenin I., Kadushnikov R., Alievski V., Alievski D., Somina S. 3-dimensional structure-imitation model of evolution of microstructure of powder body during sintering // *Textures and microstructures*. 1998. V. 1. P. 1–13.
237. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
238. Кан Р., Хаазен П. Физическое металловедение. Т. 1. М.: Металлургия, 1987. 624 с.
239. Лифшиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980. 320 с.
240. Гуреев Д.М., Камашев А.В., Петров А.Л., Шишковский И.В. Электрические свойства структур, сформированных селективным лазерным спеканием порошковых композиций на основе никеля, латуни и бронзы // *Перспективные материалы*. 2000. № 2. С. 45–48.

241. Клименко И.Н., Косторнов А.Г., Камышенко А.А. Электрическое сопротивление про- ницаемых спеченных материалов, спеченных из случайно ориентированных фибрилл // Порошковая металлургия. 2001. № 5–6. С. 89–94.
242. Аскольская И.А., Шишковский И.В. Физико-механические свойства объемных изделий, синтезированных методом селективного лазерного спекания // Механика композицион- ных материалов и конструкций 1999. Т. 5, № 3. С. 39–49.
243. Gibson I., Shi D. Material properties and fabrication parameters in selective laser sintering process // Rapid Prototyping Journal. 1997. V. 3, № 4. P. 129–136.
244. Wang X. Calibration of shrinkage and beam offset in SLS process // Rapid Prototyping Journal. 1999. V. 5, № 3. P. 129–133.
245. Shi D., Gibson I. Improving surface quality of selective laser sintered rapid prototype parts using robotic finishing // Proc. Instn. Mech. Engrs. Part B. 2000. V. 214. P. 197–203.
246. Storch S., Nellessen D., Schaefer G., Reiter R. Selective laser sintering: qualifying analysis of metal based powder systems for automotive applications // Rapid Prototyping Journal. 2003. V. 9, № 4. P. 240–251.
247. Schueren B. V., Kruth J. P. Powder deposition in selective metal powder sintering // Rapid Prototyping Journal. 1995. V. 1, № 3. P. 23–31.
248. White D., Carmein D. E. E. Ultrasonic object consolidation system and method. US Patent 6,463,349 Appl. No.: 859691 Filed: May 17, 2001.
249. Hein K. D., Stack C. F., Drake M. L. Sintered viscoelastic particle vibration damping treat- ment // US Patent 6,381,196: Appl. No.: 696702 Filed: October 26, 2000.
250. Шишковский И.В. Использование селективного лазерного спекания в технологии литья по выплавляемым формам // Литейное производство. 1999. № 7. С. 19–23.
251. ГОСТ 26450.1–85. Породы горные. Метод определения открытой пористости жидкона- сыщением. ГОСТ 26450.2–85. Метод определения абсолютной газопроницаемости при стационарной и нестационарной фильтрации.
252. Котова С.П., Чернышев А.К., Якуткин В.В. Устройство для измерения перемещений на основе полупроводникового инжекционного лазера с внешней оптической обратной связью. Патент РФ № 2102705. Приоритет от 12.07.95, заявка № 95112195. зарегистри- ровано в Госреестре изобретений от 20.01.98.
253. Витязь В.П., Концевич В.М., Шелег В.К. Пористые порошковые материалы и изделия их них. Минск: Высшая школа, 1987. 164 с.
254. Shishkovsky I. V., Makarenko A. G., Petrov A. L. Direct SLS of powder compositions used for self-propagated high-temperature synthesis // The 8th Inter. Symposium by the Solid Free-Form Fabrication, 11–13 August 1997, Austin, Texas, USA. P. 91–98.
255. Шиляев М.И., Борзых В.Э., Дорохов А.Р. К вопросу о лазерном зажигании порошковых систем на основе никель–алюминий // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 2. С. 14–18.
256. Лапшин О.В., Овчаренко В.Е. Математическая модель высокотемпературного синтеза алюминида никеля Ni₃Al в режиме теплового взрыва порошковой смеси чистых элемен- тов. // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 3. С. 68–76.
257. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. М.: Металлургия, 1976.
258. Oh J. H., Kirihara S., Miyamoto Y., Matsuura K., Kudoh M. Process control of reactive rapid prototyping for nickel aluminides // Materials Science and Engineering. 2002. V. A334. P. 120–126.
259. Yingxue Y., Shengdong G., Chengsong C. Rapid prototyping based on uniform droplet spraying // Journal of Materials Processing Technology. V. 146. 2004. P. 389–395.

260. Cao W.B., Kirihara S., Miyamoto Y., Matsuura K., Kudoh M. Development of freeform fabrication method for Ti–Al–Ni intermetallics // *Intermetallics*. 2002. V. 10. P. 879–885.
261. Zhang Y., Han J., Zhang X., He X., Li Z., Du S. Rapid prototyping and combustion synthesis of TiC:Ni functionally gradient materials // *Materials Science and Engineering*. 2001. V. A299. P. 218–224.
262. Zhong M., Xu X., Liu W., Sun H. Laser synthesis NiAl intermetallic and TiC reinforced NiAl intermetallic matrix composite // *Journal of Laser Applications*. August 2004. V. 16, № 3. P. 160–166.
263. Шишковский И.В., Макаренко А.Г., Петров А.Л. Способ изготовления объемных изделий из порошковых композиций. Заявка № 2000101975/02, дата приоритета 28.01.2000 г. Патент № 2217265. зарегистрирован 27.11.2003 г.
264. Bertolino N., Monagheddu M., Tacca A., Giuliani P., Zanotti C., Tamburini U.A. Ignition mechanism in combustion synthesis of Ti–Al and Ti–Ni systems // *Intermetallics*. 2003. V. 11. P. 41–49.
265. Виллюнов В.Н. Теория зажигания конденсированных сред. Новосибирск: Наука, 1984.
266. Лапшин О.В., Овчаренко В.Е. // *ФГВ*. 1996. Т. 32, № 2. С. 46–54.
267. Камашев А.В., Панин А.С., Петров А.Л., Шишковский И.В. Использование лазерного источника для синтеза интерметаллидов в системе Ni–Al // *Письма в Журнал технической физики*. 2001. Т. 27, вып. 12. С. 28–33.
268. 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 АН. Серия физическая*. 2002. Т. 66, № 8. С. 1156–1158.
269. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 1. М.: Металлургия, 1962.
270. Кузнецов С.И., Нефедов С.А., Панин А.С., Петров А.Л., Тарасова Е.Ю., Шишковский И.В. Исследование условий образования интерметаллидов системы Ti–Al при лазерной обработке порошковых композиций // *Сборник тезисов XV Международной конференции «Физика прочности и пластичности»*. Тольятти 2003 г., 30 сентября–3 октября.
271. Арутюнов Р.В., Баранов В.И., Большов Л.А. и др. Воздействие лазерного излучения на материалы. М.: Наука, 1989. 367 с.
272. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961.
273. Горелик С.С., Расторгуев Л.И., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ металлов. М.: Металлургия, 1970.
274. Jamieson R., Holmer B., Ashby A. Development of new orthopaedic products, // *Rapid Prototyping Journal*. 1995. V. 1, № 4. P. 34–41.
275. Sintering Simplifies Prosthesis Fabrication // *Laser & Optronics*. 1993. March. P. 6.
276. Hieu L.C., Bohez E., Sloten J.V., Phien H.N., Vatcharaporn E., Binh P.H., An P.V., Oris P. Design for medical rapid prototyping of cranioplasty implants // *Rapid Prototyping Journal*. 2003. V. 9, № 3. P. 175–186.
277. Gopakumar S. RP in medicine: a case study in cranial reconstructive surgery // *Rapid Prototyping Journal*. 2004. V. 10, № 3. P. 207–211.
278. Chen Z., Li D., Lu B., Tang Y., Sun M., Wang Z. Fabrication of artificial bioactive bone using rapid prototyping // *Rapid Prototyping Journal*. 2004. V. 10. N. 5. P. 327–333.
279. Итин В.И. и др. Структура и свойства материалов на основе никелида титана, полученных с использованием самораспространяющегося высоко температурного синтеза // *Известия вузов. Физика*. 1977. № 2. С. 117–120.
280. Gureev D.M., Petrov A.L., Shishkovsky I.V. Formation of intermetallic phases under laser sintering of powdered SHS compositions // *The 6th International Conference on Industrial*

- Lasers and Laser Applications '98 / V. Y. Panchenko, V. S. Golubev (eds), Proceeding SPIE. Jan 1999. V. 3688. P. 237–242.
281. *Шишковский И. В., Гуреев Д. М., Петров А. Л.* Формирование биосовместимых интерметаллидных фаз при лазерном спекании порошковых СВС композиций // Известия РАН. Серия физическая. 1999. Т. 63, № 10. С. 2077–2081.
282. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Сборник трудов НИИ медицинских материалов имплантатов при Томском государственном университете / Под ред. В. Э. Гюнтера. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1998. 487 с.
283. *Кошкин Г. А.* Шестнадцатимесячное наблюдение за мостовидными протезами с дистальной опорой на имплантат из пористого никелида титана // Всесоюзная научная конференция «Сверхупругость, эффект памяти формы и их применение в новой технике». Тезисы докладов. Томск, 1985. С. 192.
284. *Поленичкин В. К., Волянский Ю. Л., Чичков Г. А.* Стерилизация имплантатов из пористого никелида титана для челюстно-лицевой хирургии // Всесоюзная научная конференция «Сверхупругость, эффект памяти формы и их применение в новой технике». Тезисы докладов. Томск, 1985. С. 193.
285. *Итин В. И., Гюнтер В. Э. и др.* Ножка эндопротеза из пористого материала с эффектом памяти формы // Всесоюзная научная конференция «Сверхупругость, эффект памяти формы и их применение в новой технике». Тезисы докладов. Томск, 1985. С. 190.
286. *Гуреев Д. М., Петров А. Л., Шишковский И. В.* Способ изготовления медицинских имплантатов из биосовместимых материалов. Заявка № 99102751/02, дата приоритета 11.02.1999 г. Патент № 2218242. зарегистрирован 10.12.2003 г.
287. *Крылов В. С., Кузьмин С. Л., Лихачев В. А., Мастерова М. В., Пономарев А. Л.* Электронно-микроскопическое исследование структуры никелида титана // МИТОМ. 1978. № 8. С. 49–51.
288. *Итин В. И., Найбороденко Ю. С.* Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1989. 162 с.
289. *Антонов Е. Н., Евсеев А. В., Марков М. А., Панченко В. Я., Попов В. К., Топольницкий О. З., Воложин А. И., Докторов А. Г., Курдюмов С. Г.* // Оптическая техника. 1998. Т. 13, № 1. С. 55–60.
290. *Langstaff S., Bayer M., Smith T. J. N., Payh S. M., Hesp S. A. M., Thompson W. T.* // Biomaterials. 1999. V. 20. P. 1727–1741.
291. *Шишковский И. В., Журавель Л. В., Петров А. Л., Тарасова Е. Ю.* Синтез биокомпозита на основе никелида титана с гидроксиапатитом при селективном лазерном спекании // Письма в Журнал технической физики. 2001. Т. 27, вып. 5. С. 81–86.
292. *Шевченко Н. А., Итин В. И., Тухфатуллин А. А., Меликян М. Л., Миргазизов М. З.* // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24, вып. 24. С. 41–44.
293. *Shishkovsky I. V., Tarasova E. Y., Petrov A. L.* Synthesis of biocomposite on the base of NiTi with hidrociappatite by selective laser sintering // Proceedings of the 3rd Inter. Conf. Laser Assisted Net Shape Engineering LANE'2001, 28–31 August 2001, Erlangen, Germany, Edited by M. Geiger, A. Otto. P. 459–464.
294. *Аксенов Г. И., Дроздов И. А. и др.* Получение никелида титана спеканием уплотненных порошковых смесей никеля с титаном за счет взаимной диффузии и без образования жидкой фазы // Порошковая металлургия. 1983. № 12. С. 40–46.
295. *Итин В. И., Хачин В. Н. и др.* Структура и свойства никелида титана, полученных с использованием СВС // Известия вузов. Физика. 1977. № 2. С. 117–120.
296. *Гюнтер В. Э., Котенко В. В. и др.* Применение сплавов с памятью формы в медицине // Известия вузов. Физика. 1985. № 5. С. 127–131.

297. Итин В.И., Братчиков А.Д. и др. Формирование продуктов СВС в системах Ti-Ni и Ti-Co // Известия вузов. Физика. 1981. № 12. С. 75–79.
298. Гуреев Д.М., Емелина О.Г., Журавель Л.В., Петров А.Л., Покоев А.В., Шишковский И.В. Структура и свойства интерметаллидных фаз, синтезированных при селективном лазерном спекании. I. Рентгеновский фазовый анализ // Физика металлов и металловедение. 2002. Т. 93, № 2. С. 80–84.
299. Ващенко В.В., Голубев О.Н., Китаев Ф.И. и др. В книге: Неорганические и органосиликатные покрытия. Л.: Наука, 1975. С. 145–150.
300. Гафаров В.Э., Кузьменко Т.Г., Васильев В.Ю., Итин В.И., Гюнтер В.Э., Ротштейн В.П., Котенко В.В. Электрохимическое поведение сплавов на основе никелида титана // Известия вузов. Серия «Физика», 1985. 18 с. Рукопись депонирована в ВИНТИ от 16.07.85 № 8088. Деп.
301. Арутюнов Ю.И., Журавель Л.В., Покоев А.В., Шишковский И.В. Структура и свойства интерметаллидных фаз, синтезированных при селективном лазерном спекании. II. Микроструктура и коррозионные свойства // Физика металлов и металловедение. 2002. Т. 93, № 2. С. 85–88.
302. Суров О.Н. Зубное протезирование на имплантатах. М.: Медицина, 1993. 208 с.
303. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1982. 582 с.
304. Shishkovsky I. V. Mechanical properties and shape memory effect in NiTi, synthesized via SLS method // Proceedings of the 4rd Inter. Conf. Laser Assisted Net Shape Engineering LANE'2004, 21–24 September 2004, Erlangen, Germany, Edited by M. Geiger, A. Otto. V. 1. P. 589–600.
305. Шишковский И.В. Эффект памяти формы в пористых объемных изделиях из никелида титана, синтезированных методом СЛС // Письма в Журнал технической физики. 2005. Т. 31, № 5. С. 15–21.
306. Гюнтер В.Э., Ясенчук Ю.Ф., Клопотов А.А., Ходоренко В.Н. Физико-механические свойства и структура сверхпластичных пористых сплавов на основе никелида титана // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26, вып. 1. С. 71–76.
307. Ходоренко В.Н., Гюнтер В.Э., Моногенов А.Н., Ясенчук Ю.Ф. Исследование экзотермических и эндотермических эффектов в пористых сплавах на основе никелида титана // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27, вып. 22. С. 80–85.
308. Клопотов А.А., Гюнтер В.Э., Чекалкин Т.Л., Козлов Э.В. Кристаллохимические факторы и диаграммы маргениситных превращений в сплавах на основе никелида титана // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28, вып. 18. С. 17–23.
309. Шишковский И.В. Послойный синтез объемных изделий из никелида титана // Перспективные материалы. 2004. № 6. С. 13–17.
310. Faulkner M. G., Amalraj J. J., Bhattacharyya A. Experimental determination of thermal and electrical properties of Ni-Ti shape memory wires // Smart. Mater. Struct. 2000. V. 9. P. 632–639.
311. DeGiorg V. G., Qidwai M. A. A computational mesoscale evaluation of material characteristics of porous shape memory alloys // Smart Mater. Struct. 2002. V. 11. P. 435–443.
312. Глозман И.А. Пьезокерамика. М.: Энергия, 1972. 288 с.
313. Gururaja T. R. Piezoelectrics for Medical Ultrasonic Imaging // American Ceramic Society Bulletin. 1994. V. 73, № 5. P. 50–55.
314. Vandyopadhyay A., Panda R. K. et al. Processing of Piezocomposites by Fused Deposition Technique // Journal of the American Ceramic Society. 1997. V. 80, № 6. P. 1366–1372.
315. 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, вып. 6. С. 84–89.

316. Тарасова Е.Ю., Шишковский И.В., Гуреев Д.М., Петров А.Л., Ружечко Р.В. Синтез ЦТС-керамики методом селективного лазерного спекания // Третий Всероссийский семинар «Лазерно-компьютерные технологии создания деталей сложной формы» в рамках научной конференции ИПЛИТ РАН «Лазерные и информационные технологии, посвященной 275-летию РАН и 20-летию НИЦТЛ РАН».- ИПЛИТ РАН (г. Шатура, 22–25 июня 1999 г.).
317. Tarasova E. Y., Kryukova G. V., Petrov A. L., Shishkovsky I. V. Structure and properties of porous PZT ceramics synthesized by selective laser sintering method // Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing V; H. Helvajian, K. Sugioka, M. C. Gower, J. J. Dubowski (eds). Proc. SPIE. Jun 2000. V. 3933. P. 502–504.
318. Камашев А.В., Петров А.Л., Матвеев Р.В., Голованов И.В., Тарасова Е.Ю., Шишковский И.В. Способ изготовления пьезокерамических объемных изделий из порошковых композиций. Заявка № 99127937/02, дата приоритета 30.12.1999 г. Патент № 2214316. зарегистрирован 20.10.2003 г.
319. Дедов Н.В. и др. // Физика и химия обработки материалов. 1998. № 1. С. 45–50.
320. Shishkovsky I. V., Kuznetsov M. V., Morozov Yu. G., Parkin I. P. Laser-induced SHS reactions and sintering of their products: Computer-aided prototyping // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 3444–3448.
321. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения. Справочник под ред. И. М. Федорченко. Киев: Наукова думка, 1985. 624 с.
322. Elwin G., Parkin I. P., Bui Q. T., Barquin L. F., Pankhurst Q. A., Komarov A. V., Morozov Y. G. Self-propagating high-temperature synthesis of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ from reactions of strontium superoxide, iron metal and iron oxide powders // Journal of Materials Science Letters. 1997. V. 16. P. 1237–1239.
323. Kuznetsov M. V., Barquin L. F., Pankhurst Q. U., Parkin I. P. Self-propagated high-temperature synthesis of barium-chromium ferrites $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ($0 < x < 6.0$) // J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. V. 32. P. 2590–2598.
324. Kuznetsov M. V., Barquin L. F., Pankhurst Q. U., Parkin I. P. Self-propagated high-temperature synthesis of barium-chromium ferrites $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($0 < x < 2.0$) // J. Phys. D: Appl. Phys. 1998. V. 31. P. 2886–2893.
325. Карпов А.В., Морозов Ю.Г., Закиев С.Е., Веретеников В.А., Панкхурст Q.А., Рабинович О.С., Шишковский И.В. Phase composition and high-temperature resistivity of SHS-ceramics // In: Modern Problems of Combustion and its Applications, IV International School-Seminar, Minsk, Belarus, 2–7 September, 2001. P. 45–48.
326. Morozov Yu. G., Kuznetsov M. V., Fedotov V. A., Zakiev S. E., Affleck L., Khina B. B., Shishkovsky I. V. Diagnostics of heterogeneous combustion with condensed products of chemical reactions by dynamic ionography method // In: Modern Problems of Combustion and its Applications, IV International School-Seminar, Minsk, Belarus, 2–7 September. 2001. P. 30–35.
327. Shishkovsky I. V., Zakiev S. E., Scheck Yu. B., Kuznetsov M. V., Morozov Yu. G., Vityaz P. A., Belyaev A. V., Talako T. L., Parkin I. P., Pankhurst Q. A., Khina B. B., Fernandez-Barquin L. Selective laser-assisted sintering of SHS-ferrites in powder systems based on Ba-Fe and Li-Fe compositions // In: Modern Problems of Combustion and its Applications. IV International School-Seminar. Minsk. Belarus. 2–7 September 2001. P. 59–62.
328. Шишковский И.В., Морозов Ю.Г., Панин А.С., Закиев С.Е., Кузнецов М.В. Контролируемый лазерным излучением самораспространяющийся высокотемпературный синтез объемных изделий // Материаловедение. 2003. № 3. С. 45–50.

329. 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. С. 14–18.
330. «Functionally Graded Materials in 21st Century» Abstracts of Workshop on Trends and Forecasts, March 26–28, 2000, Tsukuba, Japan.
331. Панин В.Е. и др. Физическая мезомеханика и компьютерное моделирование материалов. В 2-х томах. М.: Наука, 1998.
332. Groothuis S. Analysing Microminiaturize Devices // ANSYS Solutions. V. 1, № 1. 1999. P. 12–14.
333. Завестовская И.Н., Игошин В.И., Канавин А.П., Катулин В.А., Шишковский И.В. Теоретическое и численное исследование процессов лазерной аморфизации и получения мелкокристаллических структур // Труды ФИ РАН. М., 1993. Т. 217. С. 3–12.
334. Graydon O. Jet of molten metal make industrial parts // OLE. February. 1998. P. 33–35.
335. Fessler J., Nickel A., Link G., Prinz F., Fusell P. Functional Gradient Metallic Prototyping through Shape Deposition Manufacturing // Proceedings of the SFF Symposium, August 1997.
336. Bondi S.N., Johnson R.W., Elkhatib T., Gillespie J., Mi J., Lackey W.J. Multi-material and advanced geometry deposition via laser chemical vapor deposition // Rapid Prototyping Journal. 2003. V. 9, № 1. P. 14–18.
337. Dai K., Li X.X., Shaw L.L. Comparisons between thermal modeling and experiments: effects of substrate preheating // Rapid Prototyping Journal. V. 10, № 1. 2004. P. 24–34.
338. Dai K., Crocker J.E., Shaw L.L., Marcus H.L. Thermal modeling selective area laser deposition (SALD) and SALD vapor infiltration of silicon carbide // Rapid Prototyping Journal. 2003. V. 9, № 4. P. 231–239.
339. Kumar P., Santosa J.K., Beck E., Das S. Direct-write deposition of fine powders through miniature hopper-nozzles for multi-material solid freeform fabrication // Rapid Prototyping Journal. 2004. V. 10, № 1. P. 14–23.
340. Himmer T., Techel A., Nowotny S., Beyer E. Recent developments in metal laminated tooling by multiple laser processing // Rapid Prototyping Journal. 2003. V. 9, № 1. P. 24–29.
341. Шишковский И.В. Синтез функциональных изделий из градиентных материалов методом селективного лазерного спекания // Перспективные материалы, 2001. № 5. С. 60–64.
342. Толочко Н.К., Соболенко Н.В., Мозжаров С.Е., Ядройцев И.А. Особенности лазерного селективного спекания свободно-насыпанных порошковых слоев типа металл–полимер // Физика и химия обработки материалов. 1996. № 5. С. 13–17.
343. Shishkovsky I.V., Scherbakov V.I., Petrov A.L., Snarev A.I. Laser synthesis of filter elements with determined properties from metal-polymer powder mixture // Proc. SPIE V. 4644. P. 441–445, Seventh International Conference on Laser and Laser-Information Technologies / V. Y. Panchenko, V. S. Golubev (eds).
344. Петров А.Л., Саблукова И.В., Тарасова Е.Ю., Шишковский И.В. Влияние лазерного излучения на каталитические свойства систем на основе никеля // Известия Самарского научного центра РАН. 2001. Т. 3, № 1. С. 24–26.
345. Петров А.Л., Снарев А.И., Шишковский И.В., Щербаков В.И. Лазерный синтез металл-полимерных фильтрующих элементов с заданными свойствами // Известия АН. Серия физическая. 2002. Т. 66, № 9. С. 1371.
346. Атте К., Оцетск К. Металлокерамические фильтры, изготовление, свойства и применения. Л., 1959. 136 с.
347. Шибряев Б.В. Пористые проницаемые спеченные материалы. М.: Metallurgy, 1982. 168 с.

348. *Снарев А.И., Саркисов В.Г., Козлов В.А.* Устройство для гидравлической защиты погружного масло заполненного двигателя. Патент РФ № 2099844. Зарег. 20.12.97 г.
349. *Саркисов В.Г., Снарев А.И., Панировский В.Л., Логикова А.Н., Козлов В.А.* Гидрозащита погруженных электродвигателей для ЭЦН // Нефтегазовое дело. Сб. науч. трудов. Самара.
350. *Шибряев Б.Ф., Павловская Е.И.* Металлокерамические фильтрующие элементы: Справочник М. Машиностроение, 1972. 120 с.
351. *Снарев А.И., Куренков А.М., Щербаков В.И., Петров А.Л., Шишковский И.В.* Разработка метал-полимерных фильтрующих элементов с заданными свойствами для гидрозащиты УЭНЦ // Интеграл. Передовые нефтегазовые технологии. 2002. № 2 (37). С. 45–50.
352. *Петров А.Л., Щербаков В.И., Шишковский И.В.* Способ лазерного синтеза объемных изделий. Заявка № 2000120948/20, дата приоритета 11.08.2000 г. Патент № 2212982. от 27.09.2003 г.
353. *Зубряева Н.И., Голосман Е.В., Матвеев Р.В., Голованов И.В., Петров А.Л., Тарасова Е.Ю., Саблукова И.В., Шишковский И.В.* Способ изготовления оксидных катализаторов. Заявка № 99127936/04, дата приоритета 30.12.1999 года. Патент № 2188709. зарегистрирован 10.09.2002 г.
354. *Пасхье С.Г., Хори Я., Коростелев С.Ю. и др.* Метод подвижных клеточных автоматов как инструмент для моделирования в рамках физической мезо механики // Известия высших учебных заведений. Физика. 1995. № 11. С. 58–69.
355. *Гулд Х., Тобочник Я.* Компьютерное моделирование в физике. В 2-х частях. М.: Мир, 1992.
356. *Tressler J.F., Alkoy S., Dogan A., Newnham R.E.* Functional composites for sensors, actuators and transducers // Composites: Part A. 1999. № 30. P. 477–482.
357. *Изжеуров Е.А.* Основы расчета и проектирование изделий из материала МР для гидрогазосистем энергетических установок. М.: Машиностроение, 2001. 286 с.
358. *Платэ Н.А.* академик. Мембранные технологии — авангардное направление развития науки и техники XXI века // Мембраны. Критические технологии. 2000. № 1.
359. *Андерсон Дж.* Структура металлических катализаторов. М: Мир, 1973. 482 с.
360. *Popescu C., Fatu D., Alexandrescu R., Voicu I., Morjan I., Popescu M., Jianu V.* CuNiOx bimetallic oxides obtained by laser irradiation of mixed copper and nickel salts // J. Mater. Res. 1994. № 9. P. 1257.
361. *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. С. 45–48.
362. *Савченко Н.Л., Саблина Т.Ю., Полетика Т.М., Артиш А.С., Кульков С.Н.* Фазовый состав и механические свойства керамики на основе диоксида циркония, полученной высокотемпературным спеканием в вакууме // Порошковая металлургия. 1993. № 10. С. 96–100.
363. *Савченко Н.Л., Саблина Т.Ю., Полетика Т.М., Кульков С.Н.* Высокотемпературное спекание в вакууме плазмохимических порошков на основе ZrO_2 // Порошковая металлургия. 1991. № 1/2. С. 26–30.
364. *Анненков Ю.М., Апаров Н.Н., Франгульян Т.С., Возняк А.В.* Радиационно-термическое модифицирование циркониевой керамики // ФХОМ. № 2. 1998. С. 18–23.
365. *Анциферов В.Н., Халтурин В.Г.* Исследования структурных превращений в керамических материалах и волокнах системы $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$ при термическом воздействии методами комбинационного рассеивания света и люминесценции // ФХОМ. № 5. 1998. С. 73–78.

366. Дорожкин С.В., Агатопулус С. Биоматериалы: обзор рынка // Химия и жизнь. 2002. № 2. С. 8–10.
367. Roncari E., Galassi C., Craciun F., Capiani C., Piancastelli A. A microstructural study of porous piezoelectric ceramics obtained by different methods // Journal of the European Ceramic Society. 2001. № 21. P. 409–417.
368. Tressler J.F., Alkoy S., Newnham R.E. Functional composites for sensors, actuators and transducers // Journal of Electroceramics. 1998. V. 2, № 4. P. 257–272.
369. Saggio-Woyansky J., Scott C.E., Minnear W.P. Processing of porous ceramics // American Ceramic Society Bulletin. 1992. V. 71, № 11. P. 1674–1682.
370. Montanaro L., Jorand Y., Fantozzi G., Negro A. Ceramics Foams by Powder Processing // Journal of the European Ceramic Society. 1998. № 18. P. 1339–1350.
371. Fukasawa T., Ando M., Ohji T., Kanzaki S. Synthesis of Porous Ceramics with Complex Pore Structure by Freeze-Dry Processing // Journal of the American Ceramic Society. 2001. V. 84, № 1.
372. Lobmann P., Glaubitt W., Geis S., Fricke J. Development of Ferroelectric Aerogels. // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 1999. № 16. P. 173–182.
373. Lobmann P., Glaubitt W. Densification and crystallisation of lead titanate aerogels // Journal of the American Ceramic Society. 1997. № 80. P. 2658–2666.
374. Тазер А.А. Физико-химия полимеров. Учеб. пособие для вузов. 3-е изд. М.: Химия, 1978. 536 с.
375. Тарасова Е.Ю., Петров А.Л., Шишковский И.В. Функционально-градиентные пьезокомпозиты на основе ЦТС-керамики, синтезируемые методом послойного селективного лазерного спекания // Вопросы материаловедения. ЦНИИ КМ «Прометей». 2002. № 1 (29). С. 409–414.
376. Topolov V.Yu., Glushanin S.V. Evolution of connectivity patterns and links between interfaces and piezoelectric properties of two-component composites // J. Phys. D.: Appl. Phys. 2002. V. 35. P. 2008–2014.
377. Kara H., Ramesh R., Stevens R., Browen C.R. Porous PZT Ceramics for receiving Transducers // IEEE Transaction on Ultrasonic, Ferroelectrics and Frequency Control. 2003. V. 50, № 3. P. 289–296.
378. Topolov V.Yu., Glushanin S.V. Features of electromechanical properties of piezoactive composites with elements of connectivity 1–1 // J. Phys. D.: Appl. Phys. 2002. V. 34. P. 2518–2529.
379. Smay J.E., Cesarano J., Tuttle B.A., Lewis J.A. Piezoelectric properties of 3-X periodic $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ -polymer composites // Journal of Applied Physics. 2002. V. 92, № 10. P. 6119–6127.
380. Алешин В.И., Цихоцкий Е.С., Яценко Н.К. О прогнозировании свойств двухфазных композиционных материалов с пьезоактивным компонентом // Журнал технической физики. 2004. Т. 74, вып. 1. С. 62–67.
381. Тополов В.Ю., Глушанин С.В. Эффективные электромеханические свойства сегнето-пьезоактивных композитов «кристалл–керамика» на основе $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28, вып. 7. С. 38–44.
382. Глушанин С.В., Тополов В.Ю. Прогнозирование пьезоэлектрического отклика новых анизотропных 1–2 композитов // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29, вып. 8. С. 16–22.
383. Глушанин С.В., Тополов В.Ю. Анизотропия электромеханических свойств и высокая пьезочувствительность композитов типа 1–1 // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27, вып. 15. С. 15–21.

384. Тополов В.Ю., Глушанин С.В. О перспективности создания высокоэффективных пьезокомпозитов на основе кристаллов твердых растворов релаксаторов-сегнетоэлектриков // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29, вып. 14. С. 74–80.
385. Глушанин С.В., Тополов В.Ю., Криворучко А.В. Нетривиальное поведение пьезокоэффициентов 0–3 композитов «керамика модифицированного PbTiO₃-полимер» // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30, вып. 20. С. 69–75.
386. Чмырева В.В., Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г. Композиты сегнетоэлектрик-полимер: особенности структуры и физические свойства // Тезисы доклада на научно-практической конференции материаловедов России «Новые функциональные материалы и экология», Звенигород, Моск. обл., 26–29 ноября 2002. С. 131–133.
387. Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г., Калинин А.А. Пленочные композитные материалы для решения задач экранирования электромагнитных излучений: состав, технологии, структура, свойства // Тезисы доклада на научно-практической конференции материаловедов России «Новые функциональные материалы и экология», Звенигород, Моск. обл., 26–29 ноября 2002. С. 80–82.
388. Калита В.И. Физика и химия формирования биоинертных и биоактивных поверхностей на имплантатах. Обзор // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 5. С. 28–45.
389. Gaggl A., Schultes G., Mukller W.D., Karrcher H. Scanning electron microscopical analysis of laser-treated titanium implant surfaces: a comparative study // Biomaterials. 2000. V. 21. P. 1067–1073.
390. Hansson S. A conical implant-abutment interface at the level of the marginal bone improves the distribution of stresses in the supporting bone // Clin. Oral Impl. Res. 2003. V. 14. P. 286–293.
391. Покоев А.В., Журавель Л.В., Гуреев Д.М., Емелина О.Г., Петров А.Л., Шишковский И.В. К возможности создания биосовместимых материалов на основе никелида титана методом селективного лазерного спекания // Тезисы доклада на научно-практической конференции материаловедов России «Новые функциональные материалы и экология», Звенигород, Моск. обл., 26–29 ноября 2002. С. 51.
392. Man H.C., Cui Z.D., Yue T.M. Corrosion properties of laser surface melted NiTi shape memory alloy // Scripta Materialia. 2001. V. 45. P. 1447–1453.
393. Шишковский И.В., Морозов Ю.Г. Программно-аппаратная реализация виртуального стенда для диагностики контролируемого лазерным излучением СВЧ в порошковых композициях // Известия Самарского научного центра РАН. 2004. Т. 6, № 1. С. 81–87.
394. Martirosyan K.S., Filimonov I.A., Luss D. Electric-Field Generation by Gas-Solid Combustion // Journal of American Institute of Chemical Engineers. January. 2004. V. 50, № 1. P. 241–248.
395. Ananthapadmanabhan P.V., Taylor P.R., Zhu W. Synthesis of titanium nitride in a thermal plasma reactor // Journal of Alloys and Compounds. 1999. V. 287. P. 126–129.
396. Maxwell J., Krishnan R., Haridas S. High Pressure, Convectively-Enhanced Laser Chemical Vapor Deposition of Titanium // Proceedings of 8th Inter. Symposium by the Solid Freeform Fabrication, 11–13 August 1997, Austin, Texas, USA. P. 497–504.
397. Kar A., Azer M.N., Mazumder J. Three-dimensional transient mass transfer model for laser chemical vapor deposition of titanium on stationary finite slabs // Journal of Applied Physics. 1991. V. 69. P. 757–766.
398. Conde O., Kar A., Mazumder J. Laser chemical vapor deposition of TiN dot: a comparison of theoretical and experimental results // Journal of Applied Physics. 1992. V. 72. P. 754–761.
399. Шишковский И.В., Закиев С.Е., Холланов Л.П. Послойный синтез объемных изделий из нитрида титана методом СЛС // Физика и химия обработки материалов. 2005. № 3. С. 71–78.

400. *Shishkovsky I., Kuznetsov M., Morozov Y., Parkin I.* Electromotive force measurements in the combustion wave front during layer-by-layer surface laser sintering of exothermal powder compositions // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009. doi: 10.1039/b819810a.
401. *Reisse G., Ebert R.* Titanium Nitride Film Deposition by Laser CVD // *Applied Surface Science*. 1996. V. 106. P. 268–274.
402. *Sherrit S., Wiederick H.D., Mukherjee B.K., Prasad S.E.* The 0–3 piezoelectric-glass composites // *Ferroelectrics*. 1992. V. 134. P. 65–69.
403. *Еремкин В.В., Смотраков В.Г., Алешин В.А., Цихоцкий Е.С.* Микроструктура пористой пьезокерамики, предназначенной для медицинской диагностики // *Неорганические материалы*. 2004. Т. 40, № 7. С. 775–779.
404. *Смотраков В.Г., Еремкин В.В., Панич А.Е., Шилкина Л.А., Алешин В.А.* Пути совершенствования керамического наполнителя пьезоэлектрических композитных материалов с типом связности 0–3 // *Неорганические материалы*. 2004. Т. 40, № 7. С. 780–783.
405. *Topolov V.Yr., Glushanin S.V., Panich A.E.* Features of the Piezoelectric Response for a Novel Four-Component Composite Structure // *Ferroelectrics*. 2004. V. 308. P. 53–65.
406. *Шишковский И.В., Холпанов Л.П., Закиев С.Е.* Моделирование тепловых процессов при лазерном спекании реакционно-способных порошковых композиций // *Международная научная конференция «Математические методы в технике и технологиях — ММТТ-18»*. 31.05–2.06 2005, Казань.
407. *Петров А.Л., Шишковский И.В., Кузнецов М.В., Морозов Ю.Г.* Контролируемый лазерным облучением самораспространяющийся высокотемпературный синтез объемных керамических изделий // *Наука в России*. 2005. № 5. С. 5–9.
408. *Петров А.Л., Шишковский И.В.* Лазерный синтез объемных изделий из порошковых композиций (обзорная статья) // В сборнике, посвященном 25-летию Самарского филиала ФИАН. РИИС ФИАН. 2005. С. 148–161.
409. *Ли К.* Основы САПР (CAD/CAM/CAE). СПб.: Изд-во «Питер», 2004. 560 с.
410. *Terry Wohlers et al.*, Wohlers Report 2005. Rapid Prototyping, Tooling & Manufacturing State of the Industry, Annual Worldwide Progress Report, 2005.
411. *Jacob P.* Rapid Prototyping & Manufacturing; Fundamentals of Stereo Lithography, Society of Manufacturing Engineers (SME), McGraw-Hill, 1992.
412. *Materialise's Interactive Medical Image Control System (MIMICS)*. Materialise Software. Leuven, Belgium. 2007. www.materialise.com
413. *Toyserkani E., Khajepour A., Corbin S.* Laser Cladding. CRS Press. 267 p.
414. *Doubenskaya M. Ph. Bertrand, I. Smurov.* Optical monitoring of Nd:YAG laser cladding // *Thin Solid Films*. 2003. V. 453-454C. P. 477–485.
415. *Doubenskaia M. Ph. Bertrand, I. Smurov.* Pyrometry in laser surface treatment // *Surface and Coatings Technology*. V. 201, № 5, 25 October 2006. P. 1955–1961.
416. *Chivel Yu., Uzunbadjakov A., Zatiagin D.* Automated Complex for SLS-process Monitoring // *Proc. V Int. Conf. Beam Technologies and Laser Applications*. 2006. P. 108.
417. Промышленная система обработки и анализа изображений SIAMS-600. 2001.
418. *Kruth J.P., Peeters P., Smolderen T., Bonse J., Laoui T., Froyen L.* Comparison of CO₂ and NdYAG lasers for use with selective laser sintering of steel-copper powders // *International Journal of CAD/CAM and Computer Graphics*. 1998. V. 13, № 4–6. P. 95–110.
419. *Ландау Л.Д., Лифшиц Б.М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1986.
420. Электронная версия руководства к ANSYS — ANSYS–Core, 001252, Fifth Edition, ANSYS Release 5.6, Published November 1999, ANSYS, Inc., ANSYS, Inc. is a UL registered ISO 9001: 1994 Company.
421. *Шишковский И.В., Щербаков В.И., Морозов Ю.Г.* Температурное исследование условий инициирования и протекания экзотермической реакции горения порошковых композиций,

- строого контролируемое в пятне лазерного излучения // Известия Самарского научного центра РАН. 2006. Т. 8, № 2. С. 410–418.
422. *Scherbakov V.I., Morozov Yu.G., Shishkovsky I.V.* Temperature distribution during layer by layer surface laser sintering of exothermal powder compositions // Abstracts of International Conference «Nonisothermal Phenomena and Processes», Yerevan, Armenia, 27 November–1 December, 2006. P. 61.
423. *Shishkovsky I.V., Scherbakov V.I., Morozov Yu.G., Kuznetsov M.V., Parkin I.P.* Surface laser sintering of exothermal powder compositions: The thermal and SEM/EDX study // Journal of thermal analysis and calorimetry. 2008. V. 91, № 2. P. 427–436.
424. *Zakiev S.E., Kholpanov L.P., Parkin I.P., Kuznetsov M.V., Morozov Yu.G., Shishkovsky I.V.* Modeling of the thermal processes that occur in the laser sintering of reacting powder compositions // Applied Physics A 2006. V. 84, № 1–2, July 2006, P: 123–129.
425. *Dwivedi R., Zekovic S., Kovacevic R.* A novel approach to fabricate uni-directional and branching slender structures using laser-based direct metal deposition // International Journal of Machine Tools & Manufacture. 2007. V. 47. 1246–1256.
426. *Labudovic M., Hu D., Kovacevic R.* A three dimensional model for direct laser metal powder deposition and rapid prototyping // Journal of Materials Science. 2003. V. 38. P. 35–49.
427. *Choi J., Han L., Hua Y.* Modeling and experiments of laser cladding with droplet injection // Journal of Heat Transfer, 2005. V. 127, № 9. P. 978–986.
428. *Ghosh S., Choi J.* Modeling and Experimental verification of transient/residual stresses and microstructure formation of multi-layer laser aided DMD process // Journal of Heat Transfer. 2006. V. 128, № 7. P. 662–679.
429. *Mughal M.P., Fawad H., Mufti R.* Finite element prediction of thermal stresses and deformations in layered manufacturing of metallic parts // Acta Mechanica. 2006. V. 183, № 1–2. P. 61–79.
430. *Mughal M.P., Fawad H., Mufti R.A.* Three-dimensional finite-element modelling of deformation in weld-based rapid prototyping // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science. 2006. V. 220, № 6. P. 875–885.
431. *Mughal M.P., Fawad H., Mufti R.A., Siddique M.* Deformation modelling in layered manufacturing of metallic parts using gas metal arc welding: Effect of process parameters // Modeling and Simulation in Materials Science and Engineering. 2005. V. 13, № 7. P. 1187–1204.
432. *Pinkerton A.J., Li L.* An analytical model of energy distribution in laser direct metal deposition... Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture. 2004. V. 218, № 4. P. 363–374.
433. *Pinkerton A.J., Li L.* An experimental and numerical study of the influence of diode laser beam shape on thin wall direct metal deposition // Journal of Laser Applications. 2005. V. 17, № 1. P. 47–56.
434. *Pinkerton A.J., Li L.* The development of temperature fields and powder flow during laser direct metal deposition wall growth // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science. 2004. V. 218, № 5. P. 531–542.
435. *Qi H., Mazumder J., Ki H.* Numerical simulation of heat transfer and fluid flow in coaxial laser cladding process for direct metal deposition // Journal of Applied Physics. 2006. V. 100, № 2.
436. *Веденов А.А., Гладуш Г.Г.* Физические процессы при ЛО материалов. М.: Энергоатомиздат, 1985.
437. *Углов А.А., Сагдединов О.Г.* О расчете плавления и затвердевания металла при импульсном воздействии КПЭ // ФХОМ. 1991. № 5. 36–40.

438. Углов А.А., Сагдединов О.Г. О расчете плавления металла при воздействии объемного источника энергии // ФХОМ. 1992. № 5. 33–37.
439. Углов А.А., Чередниченко Д.И. Расчет профиля фазового перехода при поверхностном оплавлении подвижным источником тепла // ФХОМ. № 1. 1980. 3–8.
440. Change T., Mazumder J. Two-dimensional transient model for mass transport in laser surface alloying // J. Appl. Phys. 1985. V. 57, № 6. P. 2226–2232.
441. Anthony T.K., Cline H.E. Surface rippling induced by surface-tension gradient during laser surface melting and alloying // J. Appl. Phys. V. 48, № 9. 1977, 3888–3894.
442. Завестовская И.Н., Игошин В.И., Шишковский И.В. Моделирование лазерной закалки сталей с учетом тепловых, кинетических и диффузионных процессов // ФХОМ. 1989, № 5. 50–57.
443. Бертяев Б.И., Завестовская И.Н., Игошин В.И., Шишковский И.В. Физические основы моделирования и оптимизации процесса поверхностной лазерной закалки сталей // Труды ФИАН. 1989. Т. 198. С. 5–23.
444. Yadroitsev I., Shishkovsky I., Bertrand P., Smurov I. Manufacturing of fine-structured 3D porous filter elements by selective laser melting // Applied Surface Science. 2009. V. 255, № 10. P. 5523–5527.
445. Любов Б.Я. Теория кристаллизации в больших объемах. М.: Наука, 1975. 276 с.
446. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1. М. Мир, 1987. 780 с.
447. Гуреев Д.М., Медников С.И. К теории перестройки решетки при фазовых превращениях в металлах // Труды ФИАН. 1993. Т. 217. С. 37–41.
448. Aziz M.J. Model for solute redistribution during rapid solidification // J. Appl. Phys. V. 53, № 2. 1982, 1158–1168.
449. Aziz M.J. Non-equilibrium interface kinetics during rapid solidification: Theory and experiment // Materials Science and Engineering. V. 98. 1988, 369–372.
450. Модифицирование и легирование поверхности лазерным, ионным и электронным пучками / Под ред. М. Поута и др. М.: Машиностроение, 1987. 424 с.
451. Sasikummar R., Ramamohan T.R., Pai B.C. Critical velocities for particle pushing by moving solidification fronts // Acta Metall. V. 37, № 7. 1989, 2085–2091.
452. Nersesyan M.D., Ritchie J.T., Filimonov I.A., Richardson J.T., Luss D. Electric field produced by high-temperature metal oxidation // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. № 1. P. J11–J17.
453. Martirosyan K.S., Filimonov I.A., Nersesyan M.D., Luss D. Electric field formation during combustion of single metal particles // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150, № 5. P. J9–J16.
454. Setoodeh M., Martirosyan K.S., Luss D. // XVIII Annual OChEGS Symp., Book of Abstracts, Houston, TX. 2003. P. 14.
455. Filimonov I.A., Luss D. // AChEJ. 2004. V. 50, № 9. P. 2287–2296.
456. Морозов Ю.Г., Кузнецов М.В., Нерсисян М.Д., Мержанов А.Г. // Докл. РАН. 1997. Т. 351. С. 780.
457. Martirosyan K.S., Claycomb J.R., Miller J.H. Jr. D. Luss. Generation of the transient electrical and spontaneous magnetic fields by solid state combustion // Journal of Applied Physics. 2004. V. 96, № 8.
458. Setoodeh M., Martirosyan K.S. Dan Luss. Electrical pulse formation during high temperature reaction between Ni and Al // Journal of Applied Physics. 2006. V. 99.
459. Проскудин В.Ф. Регистрация локальных флуктуаций физико-химических параметров в волне горения конденсированных систем // ФГВ. 1999. Т. 35, № 6. С. 71–75.
460. Проскудин В.Ф. Оценка величины ЭДС в волне горения конденсированных систем // ФГВ. 2002. Т. 38. С. 56–61.

461. *Проскудин В. Ф.* ЭДС твердопламенного горения гетерогенных систем в насыпном и пресованном виде // ФГВ. 2006. Т. 42, № 4. С. 71–77.
462. *Shishkovsky I. V., Scherbakov V., Morozov Yu.* EMF measurements on front of combustion wave during layer-by-layer surface laser sintering of exothermal powder compositions // Proc. of SPIE. V. 6732 (doi: 10.1117/12.752495) — ICONO/LAT 2007, International Conference on Coherent and Nonlinear Optics, collocated with Conference on Lasers, Applications, and Technologies, May 28–June 1, 2007, Minsk, Belarus. P. 91.
463. *Shishkovsky I. V., Yadroitsev I., Morozov Yu., Smurov I.* Ph. Bertrand. Overlapping particularities of the SLS + SHS Processes of AlN and TiN: Layer by layer fabrication 3D parts on their base // IX International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis, July 1–5, 2007, Dijon, France, p. T09.
464. *Shishkovsky I. V., Scherbakov V., Pitrov A.* Optimization of line structure and flow behavior of anisotropic porous filters, synthesized by SLS method // Proc. of SPIE. V. 6732 (doi: 10.1117/12.751947) — ICONO/LAT 2007, International Conference on Coherent and Nonlinear Optics, collocated with Conference on Lasers, Applications, and Technologies, May 28–June 1, 2007, Minsk, Belarus. P. 40.
465. *Yadroitsev I.* Ph. Bertrand, I. Smurov. Parametric analysis of selective laser melting technology // Applied Surface Science. 2007. V. 253, № 19. P. 8064–8069.
466. *Кузнецов М. В., Морозов Ю. Г., Шишковский И. В.* Синтез имплантатов (научно-популярная статья) // «Химия и жизнь 21-й век». 2006. № 5. С. 21–22.
467. *Shishkovsky I. V., Scherbakov V., Kuznetsov M., Morozov Yu., Petrov A., Volova L., Baerikov I., Fokeev S.* Laser Control Synthesis of Functional Implants from Nitinol // Technical Digest. IX International Conference on Laser and Laser-Information Technologies — ILLA/LTL'2006, Smolyan, Bulgaria, October 4–7, 2006. P. 147.
468. *Shishkovsky I. V., Pitrov A., Scherbakov V., Kuznetsov M., Morozov Yu., Volova L., Barikov I.* Porous surface structure of biocompatible implants base of titanium and nitinol, synthesized SLS/M method // Proceedings of SPIE. V. 6734 (doi: 10.1117/12.753236) — ICONO/LAT 2007, International Conference on Coherent and Nonlinear Optics, collocated with Conference on Lasers, Applications, and Technologies, May 28–June 1, 2007, Minsk, Belarus. P. 100.
469. *Shishkovsky I. V., Kuznetsov M. V., Morozov Yu. G.* Layer-by-Layer SLS Process of 3D Ceramic Parts from Oxide Powder Mixtures Used in the SHS: Experimental Approach // Technical Digest. IX International Conference on Laser and Laser-Information Technologies — ILLA/LTL'2006, Smolyan, Bulgaria, October 4–7, 2006. P. 213.
470. *Kuznetsov M. V., Parkin I. P., Kvick A., Busurin S. M., Morozov Yu. G., Shishkovsky I. V.* Advanced Ways and Experimental Methods in Self-Propagated High-Temperature Synthesis (SHS) of Inorganic Materials // Materials Science Forum. 2006. V. 518. P. 181–188.
471. *Кузнецов М. В., Морозов Ю. Г., Шишковский И. В.* Способ изготовления объемных керамических изделий из порошковых композиций // Заявка № 2006138017/02 от 30.10.2006 г. Патент № 2333076 зарегистрирован 10.09.2008 г.
472. *Брусенцов Ю. А., Пручкин В. А., Филатов И. С.* Материалы электронной техники: лабораторный практикум. Тамбов: Изд-во Тамбовского государственного технического ун-та, 2006. 44 с.
473. *Петров М. И.* Тетюева и др. Синтез, микроструктура, транспортные и магнитные свойства висмутовых ВТСП с пористой структурой // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29, вып. 23. С. 40–45.
474. FEMLAB3 Model Library. Ver. 3.1 October 2004 by COMSOL AB.
475. *Меламед Л. Э.* Femlab и ANSYS в расчетах гидродинамики атомных реакторов // Exponenta Pro. Математика в приложениях. 2004. № 2(6). С. 18–21.

476. Шишковский И.В., Журавлева И.И., Рожченко Т.В., Петров А.Л., Щербаков В.И., Снарев А.И. Моделирование и изучение свойств градиентных фильтрующих элементов, синтезированным методом СЛС // Известия Самарского научного центра РАН. 2006. Т. 8, № 2. С. 419–428.
477. Shishkovsky I. V., Scherbakov V., Juravleva I., Petrov A., Snarev A.. Numerical and Experimental Modeling of MEMS (Porous Filter Elements), Synthesized via SLS Method // Technical Digest. IX International Conference on Laser and Laser-Information Technologies – ILLA/LTL'2006, Smolyan, Bulgaria, October 4–7, 2006. P. 241.
478. Шишковский И.В., Петров А.Л., Кузнецов М.В., Морозов Ю.Г., Щербаков В.И. Наноструктурные образования при послонном лазерном спекании реакционно-способных порошковых композиций // Труды Второй Всероссийской конференции по наноматериалам (НАНО'2007), 13–16 марта 2007 г., Новосибирск. С. 264.
479. Shishkovsky I. V., Yadroitsev I., Bertrand P., Smurov I. Alumina-Zirconium ceramic synthesis via Selective Laser Melting // E-MRS 2007 Symposium P: Laser synthesis and processing of advanced materials, Strasbourg, France, May 28–June 1, 2007 // Applied Surface Science. 2007. V. 254, № 4. P. 966–970.
480. Yadroitsev I., Shishkovsky I. V., Bertrand P., Smurov I. Functional graded material synthesis via Direct Metal Deposition // Proceedings of the Fourth International WLT-Conference on Lasers in Manufacturing 2007, Munich, 18–22 June 2007. P. 16.
481. Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2007», 13–16 марта 2007, Новосибирск.
482. Тарасова Е.Ю., Кузнецов С.И. Особенности термического синтеза оксида алюминия Al_2O_3 // Тезисы докл. конф. «Фундаментальные и прикладные проблемы современной физики», Москва, ФИАН, 25–28 февраля 2006. М.: ФИАН, 2006. С. 307–308.
483. Yang S., Evans J. A multi-component powder dispensing system for three dimensional functional gradients // Materials Science and Engineering. 2004. V. 379. P. 351–359.
484. Yakovlev A., Bertrand Ph., Smurov I. Development of 3D functionally graded models by laser-assisted coaxial powder injection // Laser-Assisted Micro-and Nanotechnologies 2003, Proceedings of SPIE. V. 5399. P. 220–227.
485. Xiaolei Wu. In situ formation by laser cladding of a TiC composite coating with a gradient distribution // Surf. Coat. Technol. 1999. V. 115. P. 111–115.
486. Smurov I., Combe C., Bayle F., Goeriot P. Ph. Bertrand. Ceramic components manufacturing by Selective Laser Sintering // E-MRS 2007 Symposium P: Laser synthesis and processing of advanced materials, Strasbourg, France, May 28–June 1, 2007.
487. Тарасова Е.Ю., Журавлева И.И., Кузнецов С.И., Петров А.Л. Лазерный синтез керамополимерных композиционных материалов на основе поливинилиденфторида // Известия Самарского научного центра РАН. 2006. Т. 8, № 2. С. 435–440.
488. Саид-Галиев Э.Е., Никитин Л.Н. Модификация полимеров и композитов под действием излучения CO_2 -лазера // Механика композиционных материалов. 1992. № 6.
489. Мадорский С.А. Термическое разложение органических полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1989. Т. 31, № 4.
490. Горохов А.В., Закржевский В.И. Применение пьезополимеров в электронной технике // Пластические массы. 1988. № 6. С. 29–31.
491. Мадорская Л.Я., Логинова Н.Н., Панишин Ю.А. Влияние природы сомомера на термоокислительную деструкцию модифицированного поливинилиденфторида // Журнал прикладной химии. 1979. Т. 52, № 8.
492. Соколов Ю.И., Клименко И.Б., Грачев В.И. и др. Определение энергии активации процесса разрушения и структурно-чувствительных коэффициентов некоторых фторсодержащих полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1978. Т. 20, № 2.

493. Петров А.Л., Байриков И.М., Кузнецов М.В., Морозов Ю.Г., Фокеев С.В., Щербаков В.И., Шишковский И.В. Послойный лазерный синтез функциональных имплантатов на основе титана и никелида титана // *Фундаментальные науки — медицине. Материалы конференции по программе фундаментальных исследований Президиума РАН. Москва, 14–16.12.2005. М.: Слово, 2005. С. 140–141.*
494. Петров А.Л., Байриков И.М., Волова Л.Т., Кузнецов М.В., Морозов Ю.Г., Фокеев С.В., Щербаков В.И., Шишковский И.В. Управляемый послойный синтез функциональных имплантатов // *Фундаментальные науки — медицине. Материалы конференции по программе фундаментальных исследований Президиума РАН. Москва, 27–29.11.2006. М.: Слово, 2006. С. 128–129.*
495. Shishkovsky I. V., Morozov Yu., Smurov I. Nano fractal surface structure under laser sintering of titanium and nitinol // *E-MRS 2007 Symposium P: Laser synthesis and processing of advanced materials, Strasbourg, France, May 28–June 1, 2007 // Applied Surface Science. 2007. V. 254, № 4. P. 1145–1149.*
496. От редактора. Синтетические биоматериалы на основе полимеров органических кислот в тканевой инженерии // *Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. 2005. № 2.*
497. Behravesh E. et al. Synthetic biodegradable polymers for orthopedic applications // *Clin. Orthop. 1999. V. 367S. P. 118–185.*
498. Burg K.J.L. et al. Biomaterials development for bone tissue engineering // *Biomaterials. 2000. V. 21. P. 2347–2359.*
499. Laurencin C.T. et al. A highly porous 3-dimensional polyphosphazene polymer matrix for skeletal tissue regeneration // *J. Biomed. Mater. Res. 1996. V. 30. P. 133–138.*
500. Перспективы создания зуба методами тканевой инженерии // *Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. 2004. № 11.*
501. Duailibi MT, et al. Bioengineered teeth from cultured rat tooth bud cells // *J. Dent. Res. 2004. V. 83, № 7. P. 523–528.*
502. Smith A. Tooth tissue engineering and regeneration // *J. Dent. Res. 2004. V. 83, № 7. P. 517.*
503. Young C.S. et al. Tissue engineering of complex tooth structures on biodegradable polymer scaffolds // *J. Dent. Res. 2004. V. 81, № 10. P. 695–700.*
504. Александрова М., Шишковский И.В. Численное моделирование пористых имплантатов методом КЭ // *Тезисы VI Межд. научно-технической конференции «Физика и технические приложения волновых процессов», сент. 2007 г. Казань, Россия.*
505. Alexandrova M., Shishkovsky I. V. FE biomechanical optimization of porous structure NiTi implants, fabricated via SLS method // *Proceedings of the Vth. Inter. Conf. Laser Assisted Net Shape Engineering LANE'2007, 26–28 September 2007, Erlangen, Germany, Edited by M. Geiger, A. Otto. P. 367–378.*
506. Каплун А.Б., Морозов Е.М., Олферьева М.А. ANSYS в руках инженера: практическое руководство. М.: Едиториал УРСС, 2003. 269 с.
507. Шашмурина В.Р., Чумаченко Е. Н математическое моделирование в планировании ортопедического лечения пациентов с полным отсутствием зубов на нижней челюсти // *Математическая морфология. 2006. Т. 5, вып. 4.*
508. Колчан С.Н. Особенности напряженно-деформированного состояния зуба и околозубных тканей верхней челюсти во фронтальном участке при внешних динамических нагрузках и возможности их защиты при занятиях контактными видами спорта // *Современная стоматология. 2006.*
509. Tereshchenko E.N., Zgirovskij A.I., Lagun J.I. Mathematical analysis of an intensive-deformed state in a «tooth-microdenture» system: // *Белорусский медицинский журнал. <http://www.bsnu.by/bmm/02.2003/24.htm>*

510. Арутюнов А. С., Арутюнов С. Д., Лебедеко И. Ю., Чумаченко Е. Н., Арутюнов С. Д., Чумаченко Е. Н., Лебедеко И. Ю. Сравнительный анализ результатов математического моделирования напряженно-деформированного состояния различных конструкций штифтовых зубных протезов // *Стоматология*. 2001. Т. 80, № 2. С. 41–46.
511. Олесова В. Н., Клепилин Е. С., Рогатнев В. П., Маркин В. А., Гарус Я. Н., Сорокумов Г. Л., Бахарев Л. Ю. Биомеханика твердых тканей зуба при замещении полости типа МОД керомерными вкладками или прямыми композитными реставрациями // *Стоматология*. 2006. Т. 85, № 1.
512. Shishkovsky I. V., Volova L. T., Kuznetsov M. V., Morozov Yu. G., Parkin I. P. Porous biocompatible implants and tissue scaffolds synthesized by selective laser sintering from Ti and NiTi // *J. Mater. Chem.* 2008. DOI:10.1039/b715313a.
513. Peter R., Barrett P. E. Daniel Fridline, Ph.D. User Implemented Nitinol Material Model in ANSYS. С. 1–10.
514. Чуйко А. Н., Громов О. В. Некоторые практические вопросы биомеханики мостовидных протезов // *Стоматолог*. 2003. № 1. С. 48–53.
515. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И. и др. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
516. Амосов А. П. и др. Воспламенение твердых ВВ по действием тепловыделения на пятнах фактического касания при сухом трении // *ФГВ*. 1978. № 5. С. 114–120.
517. Амосов А. П. Об условия распространения горения за пределы очага воспламенения // *ДАН СССР*. 1978. Т. 243, № 3. С. 673–676.
518. <http://www.coventor.com/>
519. <http://www.mivronanomanufacturing.eu>.
520. Сайт НАНОМЕТР. <http://www.nanometer.ru/>
521. Serbin J., Egbert A., Ostendorf A., Chichkov B. N., Houbertz R., Domann G., Schulz J., Cronauer C., Fröhlich L., Popall M. Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic organic hybrid materials for applications in photonics // *Optics Letters*. V. 28, № 5. P. 301–303.
522. Avram M., Avram M. A., Iliescu C. Biodynamical Analysis Microfluidic System // *Microelectronic Engineering*. 2006. V. 83. P. 1688–1691.
523. Holmes A. S. Laser fabrication and assembly processes for MEMS // *Proceedings of SPIE*. V. 4274. Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing VI, Malcolm C. Gower, Henry Helvajian, Koji Sugioka, Jan J. Dubowski, Editors, June 2001. P. 297–306.
524. Proceedings of the 4th European Summer University — «Rapid Manufacturing for Competitiveness», 10–14 September 2007, St. Etienne, ENISE, France. Edited by Prof. I. Smurov.
525. Криль А. А., Фурцева Л. Н. Методы определения оксипролина в биологических жидкостях и их применение в клинической практике // *Вопросы мед. химии*. 1968. № 6. С. 635–640.
526. Recent advances in laser processing of materials. Editors J. Perriere, E. Millon, E. Fogarassy. Published in association with E-MRS, Elsevier, 2006. 446 p.
527. Kuznetsov M. V., Morozov Y. G., Parkin I. P., Shishkovsky I. V. Design of Three-Dimensional Functional Articles via Layer-by-Layer Laser Sintering of Exothermic Powder Mixtures // *Materials and Manufacturing Processes*. 2008. V. 23, № 6. P. 571–578.
528. Shishkovsky I., Morozov Yu., Smurov I. Nanostructural self-organization under selective laser sintering on exothermal powder mixtures // *Applied Surface Science*. 2009. V. 255, № 10. P. 5565–5568.

Научное издание

ШИШКОВСКИЙ И. В.

**ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МЕЗОСТРУКТУР И ОБЪЕМНЫХ
ИЗДЕЛИЙ**

Редактор *Е.Б. Гугля*
Оригинал-макет: *Д.В. Горбачев*

Подписано в печать . Формат 70×100/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. . Уч.-изд. л. . Тираж экз. Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90
E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru;
<http://www.fml.ru>

Неизвестная типография

...
...
...
...