

УДК 621.762

А.И. Родионов¹, И.Ю. Ефимочкин¹, А.А. Буякина¹, М.Н. Летников¹**СФЕРОИДИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ (обзор)**

DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-60-64

Стремительное развитие аддитивных технологий в отечественном производстве стимулировало и развитие технологий получения отечественных металлических порошков. Рассмотрены основные принципы аддитивной технологии послойного синтеза металлических материалов и металлокерамических композиционных материалов. Представлены способы получения исходного высокотемпературного композиционного порошкового материала: методом механического легирования, разработанного во ФГУП «ВИАМ», и методом приготовления экзотермической смеси переходного металла и алюминия самораспространяющимся высокотемпературным синтезом с горячим деформированием продуктов синтеза, применяемым в ИМЕТ РАН. Изложена технологическая необходимость применения исходных порошков определенной морфологии и гранулометрического состава.

Приведены патенты на разные способы сфероидизации: получение порошков в потоке термической плазмы, методы физического осаждения из паровой фазы, лазерная сфероидизация.

Ключевые слова: *способы сфероидизации, металлокерамические порошковые композиции, аддитивные технологии, сфероидизация порошков.*

The onrush of additive manufacturing in the domestic production has encouraged the development of domestic metal powders production technologies.

The article describes the main principles of layer by layer additive synthesis technology of metal and ceramic-metal composite materials. The methods of the production of initial high-temperature composite material are presented. They are mechanical alloying, developed by FSUE «VIAM», and the production of exothermic mixture of transition metal and aluminum by self-propagating high-temperature synthesis followed by hot deformation of products used in IMET RAS. The technological necessity of the initial powder usage with definite morphology and particle distribution is described. The patents of different methods of the spheroidization are presented: preparing powder particles in the flow of thermal plasma, physical vapor deposition, laser spheroidization.

Keywords: *methods of spheroidizing, metal-ceramic powder composition, additive manufacturing, spheroidization of powders.*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных направлений: 12. «Металломатричные и полиматричные композиционные материалы» и 9.7. «Высокотемпературные деформируемые сплавы и композиционные материалы, упрочненные тугоплавкими металлическими волокнами и частицами, карбидами, нитридами и др., истираемые уплотнительные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

В настоящее время перспективы внедрения аддитивных технологий в той или иной сфере деятельности связаны с преимуществами их применения. К основным преимуществам аддитивных технологий можно отнести следующее [2–7]:

- возможность изготавливать детали сложной геометрической формы;
- возможность быстрой корректировки конструкции синтезируемой детали;
- высокий коэффициент использования материала.

Аддитивные технологии, в том числе технологии послойного синтеза, в настоящее время одно из наиболее динамично развивающихся направлений производства, под которым подразумеваются технологии «трехмерной печати», с каждым годом набирающие популярность.

Сущность аддитивных методов производства заключается в том, что форму изделия придают не путем удаления материала, как при механической обработке, а наоборот, деталь «выращивают» добавлением материала. Существуют разные модификации процесса для разных материалов. Сначала технология была использована для построения прототипов литейных моделей из полимеров и легкоплавких смол и воска. Затем появились процессы, позволяющие строить саму литейную форму. Наконец, в настоящее время одна из разновидностей аддитивных технологий – селективное лазерное спекание или селективное лазерное сплавление (СЛС) – позволяет получать

непосредственно элементы сложной формы, а в ряде случаев их активно применяют и для производства готовой продукции. Суть технологии заключается в следующем: на платформу, помещенную в вакуумную камеру (или камеру, заполненную защитным газом), последовательно наносят тонкие слои исходного металлического порошка. Мощный технологический лазер через систему отклоняющих зеркал производит точечное расплавление (нагрев – в варианте со спеканием) слоя порошка в местах, определяемых конфигурацией будущей детали. Затем платформа перемещается и наносится следующий тонкий слой порошка, пока не будет сформирована вся деталь (рис. 1). Далее готовую деталь извлекают и освобождают от остатков необработанного порошка, который может быть использован повторно.

Развитие аддитивных технологий стимулировало и развитие технологий получения металлических порошков, так как для этого требуются специальные порошки сферической формы и определенного гранулометрического состава.

Порошки, применяемые в технологиях послойного синтеза, должны быть сферической формы с размером гранул не более 60 мкм. На поверхности частиц не должно быть сателлитов, которые существенно затрудняют послойное нанесение материала при печати.

Исходные порошки могут быть получены различными способами, при этом далеко не всегда они обеспечивают требуемые характеристики частиц материала. Одним из способов получения частиц порошка сферической формы и удаления с их поверхности сателлитов является сфероидизация. Процесс может проходить как во время получения порошка, так и в виде отдельной операции.

Во ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ порошки для металломатричных композиционных материалов получают методом механического легирования [8]. Процесс проводят в высокоэнергетической установке для размолта и смешивания в защитной атмосфере. После проведения операции на выходе получают порошковую композицию осколочной формы (рис. 2 и 3).

В ИМЕТ РАН освоен способ получения порошка [9], заключающийся в приготовлении экзотермической смеси порошков переходного металла и алюминия самораспространяющимся высокотемпературным синтезом и горячим деформированием продуктов синтеза. Сущность способа заключается в том, что в экзотермическую смесь дополнительно вводят хотя бы один упрочнитель, выбранный из группы карбидов, оксидов, боридов, нитридов, а саму смесь готовят из алюминия и объемно-легированного композиционного порошка, содержащего 2–30% (объемн.) упрочняющей фазы, а остальное – переходный металл. Объемно-легированный композиционный материал изготавливают прокаткой или механическим перемешиванием в высокоэнергетической мельнице

смеси порошков переходного металла и упрочнителя, или распылением жидкого расплава, состоящего из переходного металла и упрочнителя, или совместным осаждением из растворов/расплавов/солей или металлоорганических соединений переходного металла и упрочнителя. Способ позволяет получать алюминиды переходных металлов с равномерным распределением упрочнителя по всему объему, что приводит к повышению механических свойств – жаропрочности получаемых сплавов.

Порошки, полученные представленными способами, имеют осколочную форму, они не пригодны для применения в установках «трехмерной печати». Для этого необходимо преобразовать осколочную форму гранул в сферическую.

Один из способов получения сферических гранул – расплавление частиц порошка в потоке термической плазмы электродугового разряда. Процесс формирования сферических частиц можно описать следующим образом. Попадая в поток плазмы, частицы, первоначально имевшие неправильную форму, при движении в высокотемпературном скоростном газовом потоке разогреваются до температуры плавления и под действием сил поверхностного натяжения превращаются в частицы, которые, остывая в свободном падении, формируются в сферические гранулы (рис. 4 и 5).

В патенте [10] описан способ плазменной обработки дисперсных тугоплавких материалов. Он включает введение материала в высокотемпературную область плазменного потока, примыкающую к внешней стороне среза плазматрона, по сечению которого формируют равномерный скоростной и тепловой поток. Материал вводят в область потока под углом к его оси. Устройство для осуществления способа содержит разрядную камеру плазматрона, газораспределительный элемент и питатель материала. Элемент выполнен в виде охлаждаемой вставки, размещенной на входе разрядной камеры и образующей с ней кольцевой канал. Питатель установлен с возможностью подачи материала в область потока, примыкающую к внешней стороне среза разрядной камеры.

В патенте [11] показан способ сфероидизации тугоплавких соединений. Дробленый порошок из тугоплавкого материала засыпают в вертикально установленную в вакуумируемой камере трубу, выполненную из композиционного углерод-углеродного материала и предварительно нагретую проходящими токами до температуры выше температуры плавления порошка, со скоростью, выбираемой в зависимости от размера обрабатываемого материала, нагрев порошка осуществляют в среде защитного газа при прохождении его через зону нагрева трубы. В качестве защитного газа используют азот, трубу нагревают до температуры 3000°C, порошок подают в полость нагретой трубы через зазор шириной 4–6 диаметров подаваемого порошка, образованный двумя концентрично размещенными кольцевыми элементами

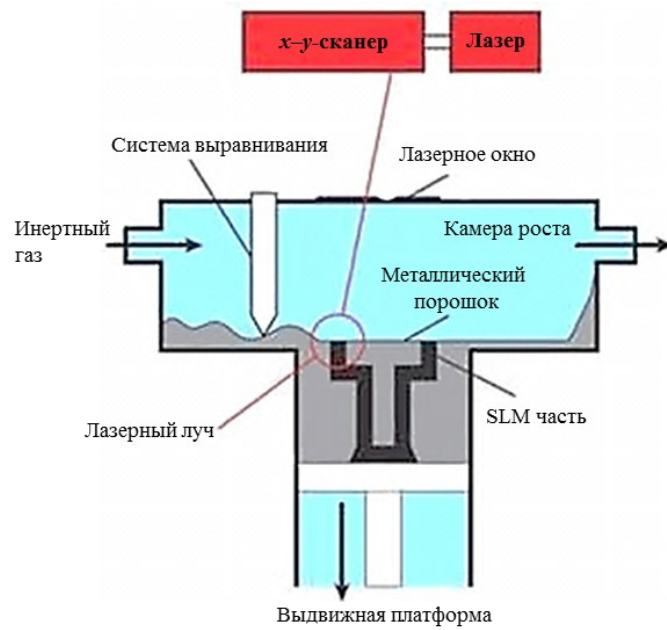


Рис. 1. Схема процесса селективного лазерного сплавления

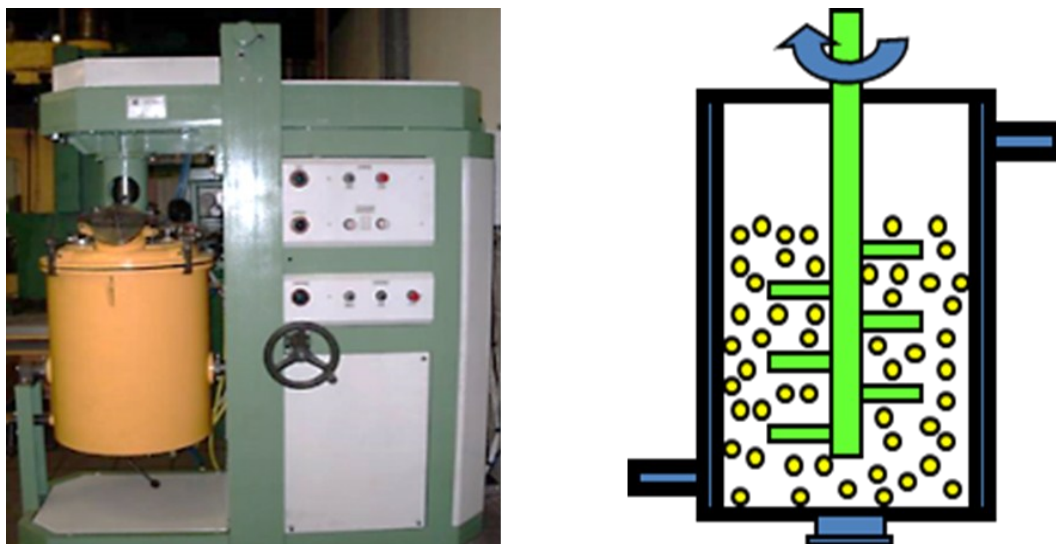


Рис. 2. Высокоэнергетическая установка для размола

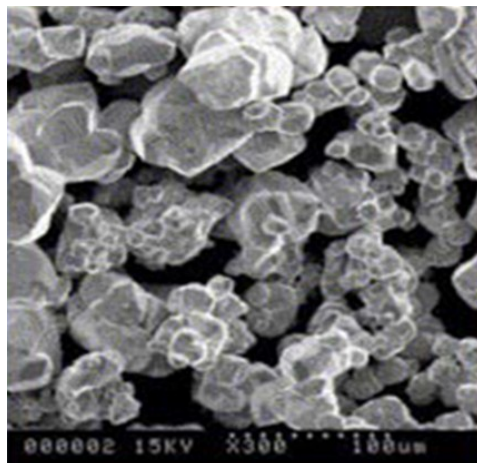


Рис. 3. Порошок осколочной формы

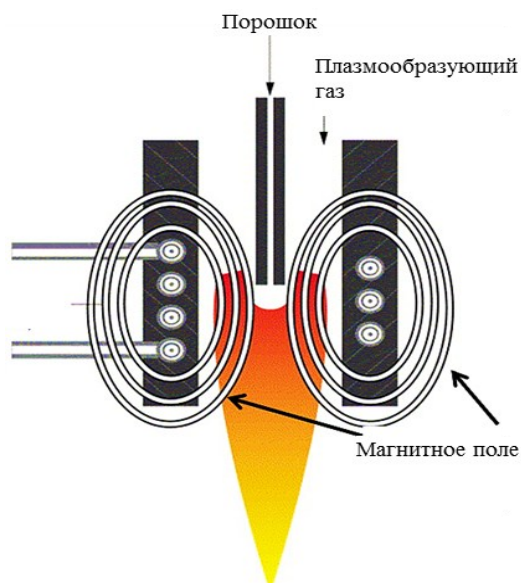


Рис. 4. Схема сфероидизации порошка

ми. Перед подачей в трубу дробленый порошок тугоплавкого материала предварительно нагревают до температуры $0,8-0,9$ от температуры плавления материала, причем предварительный нагрев может быть осуществлен путем нагрева лотка, по которому порошок подают в трубу. Техническим результатом изобретения является упрощение технологии, снижение энергозатрат и возможность сфероидизации частиц крупных размеров. Однако стоит отметить, что при сфероидизации данным способом размер частиц достигает $80-100$ мкм, который является довольно крупным для аддитивных технологий, при норме <60 мкм.

Способ, разработанный компанией ППГ Индастриз Огайо, Инк. (США), основан на получении частиц физическим осаждением из паровой фазы в ионной жидкости. Способ получения заключается в введении ионной жидкости в камеру и физическом осаждении одного или более материалов в ионную жидкость из паровой фазы. Устройство для реализации способа содержит камеру осаждения и сосуд для ионной жидкости. Сосуд имеет входное и выходное отверстия для переноса в сосуд и/или извлечения ионной жидкости [12].

Представляет интерес также работа Сибирского химического комбината [13]. Обработку порошков оксида магния проводят тремя потоками плазменного теплоносителя в плазмохимическом реакторе, состоящем из взаимозаменяемых модулей и снабженным тремя плазмотронами ЭДП 109/200 М, установленными под углом 120 град между собой и обеспечивающими подачу плазменных струй в реактор под углом 45 град к оси реактора. Имеется шнековый питатель эжекторного типа, обеспечивающий подачу порошка в реактор вдоль его оси. Дисперсный состав обрабатываемых порошков следующий: $60-75\%$ от массы образцов составляют фракции с размером

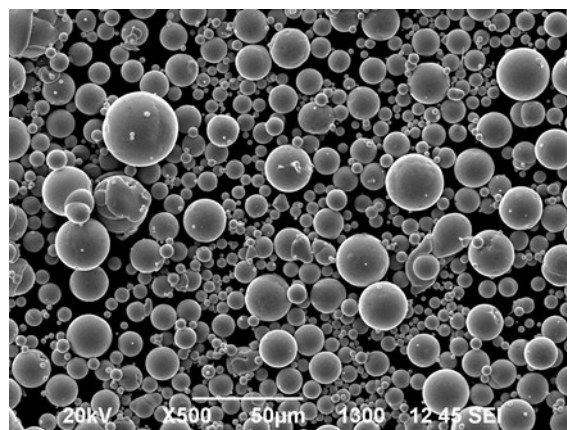


Рис. 5. Сфероидизированные гранулы

частиц до 5 мкм, $25-30\%$ – с размером частиц $5-10$ мкм и остальное – фракции с размером частиц до 20 мкм.

Приведены следующие параметры установки:

Мощность плазмотрона, кВт	70–160
Расход газа (воздуха), $\text{м}^3/\text{ч}$:	
плазмообразующего	25–60
транспортирующего	20–36
Расход обрабатываемого порошка, г/с	2–20.

Один из наиболее интересных способов – метод лазерной сфероидизации – предложен китайским институтом Univ Northwestern Polytechnic [14]. Изобретение позволяет воздействовать лазером при высокой температуре в среде аргона на частицы порошка неправильной формы тугоплавких редких металлов или твердого сплава, при этом происходит оплавление части поверхности частицы порошка, после чего частицы охлаждаются, приобретая близкую к сферической или сферическую форму. В изобретении используется лазерное излучение в качестве источника тепла, позволяющее расплавить редкие тугоплавкие металлы и твердые сплавы; сфероидизация частиц неправильной формы порошка тугоплавких редких металлов или твердого сплава осуществляется под действием сил поверхностного натяжения жидкости, формируемой за счет частичного или полного оплавления их поверхности. Поскольку лазерная обработка не привносит примесей извне и процесс сфероидизации осуществляется в атмосфере аргона высокой чистоты, сфероидизированный порошок не может содержать посторонних примесей; в то же время энергия лазера является точной и контролируемой, что позволяет избежать потерь при выгорании элементов питания в процессе сфероидизации. Таким образом, получа-

ется сферический порошок, имеющий стабильные параметры, близкие к параметрам порошка, который не подвергался сфероидизации.

Следующий способ подразумевает получение смеси твердого материала. Составные части твердого материала, необходимого для последующего нанесения покрытия, или исходных материалов для этого твердого материала, которые затем вступают в реакцию с реактивным газом в плазме, смешиваются и тонко измельчаются – например, во фрикционной мельнице. Смесь может быть использована непосредственно в виде суспензии или может быть дополнительно тонко гранулирована – например, в распылительной камере с последующей дополнительной дегазацией. Суспензия также может быть получена из твердого материала порошка – например, с использованием углеводорода, который вступает в реакцию с компонентами порошка в плазме. Таким образом, смесь получают в виде порошка, гранул или суспензии, затем вводят в рабочий газ высокочастотной плазмы в потоке газа-носителя. Смесь твердого материала с потоком газа-носителя продувают через плазменную дугу высокочастотной плазмы. Частицы сфероидизируются после прохождения через плазменную дугу, затем охлаждаются с высокой скоростью ниже температуры рекристаллизации в дополнительном потоке охлаждающего газа и собираются за плазмой. Поток охлаждающего газа представляет собой дополнительный поток газа для охлаждения, который, как правило, является инертным и подается отдельно от системы. Это связано с тем, что и реакции компонентов друг с другом при образовании сплава, и сфероидизация происходят за

один процесс в плазме. Отдельный этап плавления исходных материалов, а также последующие стадии измельчения исключены. Ход процесса существенно упрощается и укорачивается. Таким образом, процесс очень эффективен с точки зрения затрат энергии и снижения стоимости. Сфероидальные гранулы, полученные с помощью данного процесса, имеют преимущество в структуре, которая является более однородной по сравнению со структурой гранул, произведенных по другим процессам, в том числе и по качеству сферической формы отдельных частиц. С помощью этого изобретения можно производить распределение частиц по размерам в сравнительно узком и регулируемом диапазоне [15].

Выводы

Развитие аддитивных технологий стимулировало получение металлических и металлокерамических порошковых композиций для технологий «трехмерной печати», однако не все технологии получения порошков удовлетворяют требованиям для аддитивного производства – в частности, обеспечение сферической формы частиц. Как следствие, для порошков осколочной формы, полученных различными методами, используют сфероидизацию. Наиболее эффективным способом является сфероидизация в потоке термической плазмы электродугового разряда. Однако наряду со сфероидизацией в потоке термической плазмы электродугового разряда используют и другие способы придания частицам порошка сферической формы, но ввиду ряда технологических ограничений они не получили столь широкого распространения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9170-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 7–17.
3. Оспенникова О.Г. Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и теплозащитных покрытий // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 19–36.
4. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // *Материалы Евразии*. 2012. №3. С. 10–15.
5. Каблов Е.Н. Конструкционные и функциональные материалы – основа экономического и научно-технического развития России // *Вопросы материаловедения*. 2006. №1. С. 64–67.
6. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 231–242.
7. Гращенков Д.В., Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю. Развитие порошковой металлургии жаропрочных сплавов // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2011. №5. С. 13–26.
8. Способ получения высокотемпературного композиционного материала на основе никеля: пат. 2563084 Рос. Федерация; заявл. 14.11.14; опубл. 20.09.15. Бюл. №26.
9. Способ получения алюминидов переходных металлов: пат. 2032496 Рос. Федерация; заявл. 19.02.93; опубл. 10.04.95.
10. Способ плазменной обработки дисперсных тугоплавких материалов и устройство для его осуществления: пат. 2128148 Рос. Федерация; заявл. 03.09.97; опубл. 27.03.99.
11. Способ сфероидизации порошка тугоплавкого материала: пат. 2469817 Рос. Федерация; заявл. 27.06.11; опубл. 20.12.12. Бюл. №35.
12. Способ получения частиц физическим осаждением из паровой фазы в ионной жидкости: пат. 2404024 Рос. Федерация; заявл. 17.01.07; опубл. 27.02.10. Бюл. №6.
13. Способ сфероидизации порошка оксида магния: пат. 1835793 Рос. Федерация; заявл. 15.06.90; опубл. 27.01.97.
14. Method for laser spheroidization of nonspherical powder of rare refractory metal and hard alloy: pat. 101602107 CN; publ. 16.11.11.
15. Process for producing spheroidized hard material powder: pat. 6428600 US; publ. 06.08.02.