

Лазерно–индуцированная модификация алюминиевых микропорошков в режиме селективного лазерного плавления

Ф. В. Кашаев¹, Д. В. Шулейко¹, С. В. Заботнов^{1,*}, А. В. Скобёлкина¹, А. К.

Петров², А. В. Четвертухин³, П. В. Евдокимов⁴, А. В. Гаршев⁴, В. И. Путляев⁴

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет
кафедра общей физики и молекулярной электроники

²кафедра квантовой электроники

³кафедра магнетизма

Россия, 119991, Москва,

Ленинские горы, д. 1, стр. 2

⁴Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, кафедра междисциплинарного материаловедения

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 73

(Статья поступила 24.11.2017; Подписана в печать 21.12.2017)

Лазерными импульсами субмиллисекундной длительности в вакууме и аргоне проведено селективное лазерное плавление порошков сплава AlSi10Mg , характеризующихся различными размерами и формой частиц. В результате данной модификации формируются структуры с пористостью, зависящей как от геометрических параметров частиц в исходных порошках, так и от атмосферы, в которой проводилось облучение. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света впервые зарегистрировано заметное изменение механических напряжений и доли кремния в кристаллическом состоянии в изучаемых структурах до и после селективного лазерного плавления.

PACS: 81.20.-n, 68.37.Hk, 42.62.-b

УДК: 539.25, 539.217.1, 669.715

Ключевые слова: алюминиевые порошки, селективное лазерное плавление, растровая электронная микроскопия, комбинационное рассеяние света.

ВВЕДЕНИЕ

Современные лазерные технологии обеспечивают широкие возможности по модификации, микро- и наноструктурированию материалов требуемым образом. В частности, хорошо известны способы, позволяющие:

1. превращать аморфную фазу в нанокристаллическую [1, 2];
2. формировать функциональные полупроводниковые [3] и металлические частицы [4] в результате абляции;
3. структурировать поверхность периодическим образом за счет возбуждения плазмон-поляритонов [5];
4. осуществлять процесс лазерного переноса в режиме печати на подложке [6, 7];
5. формировать трехмерные структуры с микронной точностью в процессе двухфотонной фотополимеризации [8–10].

Два последних случая представляют непосредственный интерес для развития аддитивных технологий [11–15].

В последнее время помимо указанных способов для данного направления представляет интерес и бурно развивается метод селективного лазерного плавления (СЛП). Его суть заключается в послойном сплавлении частиц порошка лазерным излучением, когда слой порошка облучается лазерным пучком в тех областях, где это необходимо. В результате в таких областях частицы порошка сплавляются, а в других нет. При необходимости наносятся следующие слои, и процесс повторяется. Данный способ применим для формирования трехмерных структур, в том числе и сложной формы из металлов [16–19]. Успешно реализуются не только эксперименты по СЛП с использованием различных материалов, но и предлагаются универсальные модели, моделирующие процессы при использовании данной технологии [20–22].

Значительный интерес для СЛП-технологий представляют порошки алюминия и слаболегированных сплавов на его основе [23]. Данные объекты перспективны с точки зрения возможностей варьировать физико-химические свойства сплавляемых образцов при изменении как технологических параметров обработки, так и стехиометрического состава исходного порошка. Так в работе [24] показано, что в зависимости от мощности лазерного пучка и скорости сканирования им образца зависит состояние облученной поверхности порошков на основе чистого алюминия и с примесями магния и кремния, когда могут быть реализованы четыре случая, охарактеризованных как отсутствие плавления, частичное плавление, хорошее плавление и область образования капель. Границы между перечисленными режимами можно представить в виде линейных

*E-mail: zabotnov@physics.msu.ru

зависимостей в координатах мощность лазерного излучения — скорость сканирования. Наличие схожих режимов плавления в данной координатной зависимости также подтверждается работами по СЛП порошков на основе золота [25] и магния [26].

Стоит также отметить, что именно случай хорошего плавления представляет наибольший интерес для создания трехмерных деталей методом СЛП, когда формируемые слои, во-первых, обладают относительно высокими прочностью и низкой пористостью, во-вторых, могут быть эффективно сплавлены между собой при использовании данной технологии. Также на свойства модифицируемых в режиме СЛП порошков влияет наличие тех или иных легирующих алюминий примесей или порошков других металлов: добавление порошка Fe_2O_3 позволяет существенно увеличить скорость сканирования, при которой достигается хорошее плавление [27]; смешивание с порошками на основе никеля и титана в различных пропорциях — формировать достаточно прочные многослойные структуры [28, 29]; легирование кремнием, магнием, медью — управлять плотностью формируемых изделий [24, 30].

Влияние распределения частиц порошка по размерам на качество изготавливаемых структур обычно считается незначительным, так как все частицы подвергаются плавлению, но к настоящему времени наиболее хорошие результаты по СЛП порошков алюминия и сплавов на его основе были получены, когда исходный материал характеризуется размером образующих его компонентов от 20 до 80 мкм [17, 24, 27, 30–33]. При этом диаметр лазерного пятна обычно выбирается больше среднего размера частиц примерно в 5 раз.

Гораздо больше вопросов имеется по влиянию состава атмосферы на процесс затвердевания расплава при обработке порошков алюминия методом СЛП. Так в работе [34], где в качестве атмосферы при селективном лазерном плавлении порошка сплава AlSi были использованы аргон, азот и гелий, показано, что существенного различия плотности получаемых методом СЛП в этих атмосферах структур не наблюдается. Однако данные результаты не согласуются с результатом исследований, представленных в работах [35, 36], согласно которым лазерное плавление порошков железа в атмосфере аргона приводит к более высокой относительной плотности материала, по сравнению с атмосферой азота, особенно при высокой скорости обработки. Различное воздействие атмосферы, используемой при СЛП, на относительную плотность изготовленных из порошков структур связано, вероятно, с различием химических реакций, протекающих при лазерной обработке сплавов с разным составом. В частности, наличие водорода в атмосфере при спекании или сплавлении алюминия и его сплавов, согласно [37], нежелательно, так как приводит к образованию гидратированного оксида алюминия и, таким образом, снижает относительную плотность изготавливаемой структуры. Кроме того, обнаружено, что спекание алюминиевых сплавов в атмосфере азота приводит к образованию

нитрида алюминия [38]. И хотя в данной работе отмечено, что азот является предпочтительной атмосферой для спекания алюминия и его сплавов из-за низкой стоимости, стоит указать, что нитридизация алюминия приводит к возрастанию хрупкости изготавливаемой детали, что нежелательно.

Таким образом, несмотря на достигнутые к настоящему времени успехи по СЛП алюминиевых порошков, остаются вопросы, касающиеся нахождения наиболее оптимальных условий для реализации данного процесса. В частности, не имеется единого мнения насчет влияния состава буферной атмосферы на лазерно-индуцированную модификацию исходного порошка.

В настоящей работе приводятся результаты комплексного исследования поверхности и состава структур, изготовленных методом СЛП алюминиевых порошков с различным размером зерна в вакууме и аргоне. Основной акцент делается на исследования такими неразрушающими методами, как растровая электронная микроскопия (РЭМ) и комбинационное рассеяние света (КРС). Проводится сравнение структуры исходных порошков и образцов, полученных в результате СЛП.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

В качестве исходного материала для облучения были выбраны порошки на основе AlSi10Mg с различным размером и морфологией частиц, структурные свойства которых определялись в процессе исследования и обозначаемые в настоящей статье А, В и С (табл. I). Порошки были изготовлены стандартным методом диспергирования расплава в атмосфере азота с последующей классификацией по размерам методом ситового отсева [39]. Данный сплав хорошо зарекомендовал себя ранее в экспериментах по СЛП [17, 30, 40, 41]: легирование алюминия кремнием и магнием позволяет уменьшить порообразование и растрескивание в сплавляемом аддитивном материале.

Облучение проводилось импульсным Nd:YAG лазером Solar LS LQ529, генерирующим импульсы в пиковом режиме с частотой 10 Гц на длине волны 1064 нм. Средние значения длительности и энергии импульсов составили 150 мкс и 46 мДж соответственно. Использование лазеров на кристаллах Nd:YAG , генерирующих излучение на указанной длине волны, относительно хорошо поглощаемой алюминием, ранее показало свою состоятельность для реализации СЛП данного материала [42–44].

Облучение проводилось в вакууме при давлении $2 \cdot 10^{-5}$ бар и техническом аргоне с объемной долей аргона не менее 99,993% и кислорода не более 0,0007% при атмосферном давлении. Вакуумирование и использование инертного газа обусловлено необходимостью минимизировать или полностью избежать окисления или иных химических реакций с буферным газом сплавляемых частиц.

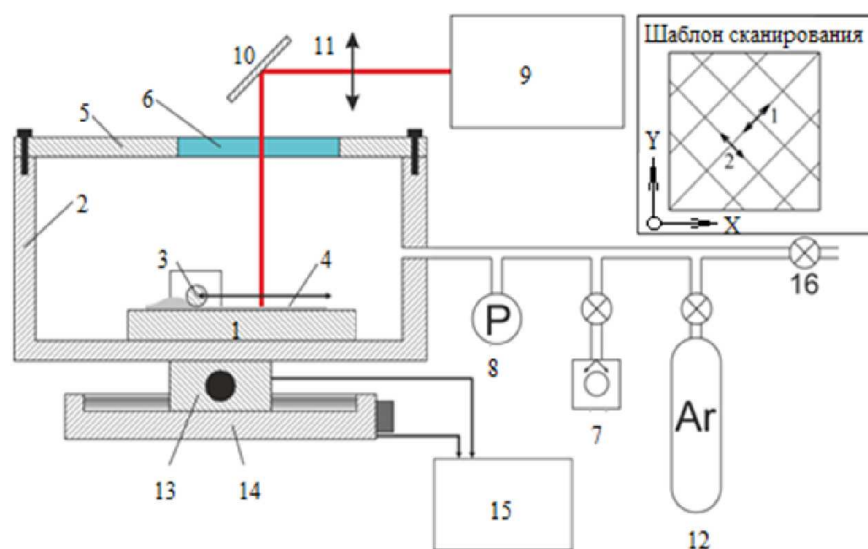


Рис. 1: Схема экспериментальной установки для СЛП аддитивных порошков на основе алюминия: 1 — подложка, 2 — вакуумная камера, 3 — разравнивающий валик, 4 — слой порошка AlSi10Mg, 5 — крышка вакуумной камеры, 6 — прозрачное окно в крышке вакуумной камеры, 7 — вакуумный насос, 8 — вакуумметр, 9 — источник лазерного излучения, 10 — зеркало, 11 — линза, 12 — баллон с аргоном, 13 — механический автоматизированный транслятор для перемещения по оси X, 14 — механический автоматизированный транслятор для перемещения по оси Y, 15 — персональный компьютер, используемый для управления механическими трансляторами, 16 — клапан для напуска воздуха. На вставке изображена схема облучения образцов в горизонтальной плоскости сканирования

Схема эксперимента представлена на рис. 1.

Процесс СЛП был реализован следующим образом. Сначала на специальной подложке 1 внутри вакуумной камеры 2 с помощью разравнивающего валика 3 слой исследуемого алюминиевого порошка 4 раскатывался до слоя нужной толщины 4. Затем вакуумная камера закрывалась крышкой 5 с прозрачным окном 6, и с помощью форвакуумного насоса 7 из ячейки откачивался воздух. Требуемое значение давления в камере контролировалось с помощью вакуумметра 8. Излучение от источника лазерного излучения 9 с помощью системы зеркал 10 заводилось в вакуумную камеру через прозрачное окно 6. Лазерный луч фокусировался с помощью длиннофокусной линзы 11 (фокусное расстояние линзы от 200 до 700 мм) на сплавляемый образец. В случае СЛП в среде аргона данный газ напускался в вакуумную ячейку из баллона 12.

Стратегия сканирования образца лазерным излучением схематично изображена на вставке к рис. 1 и заключалась в перемещении вакуумной камеры со слоем порошка на подложке в горизонтальной плоскости с помощью двух автоматизированных механических трансляторов 13 и 14 в двух перпендикулярных направлениях (оси X и Y соответственно). Скорости сканирования по каждой из осей были одинаковыми и равнялись 700 мкм/с. Таким образом, сканирование происходило под углом 45° к сторонам обрабатываемой площадки и на макроскопическом масштабе модификация облучаемой области была изотропной. Управление трансляторами осуществлялось с помощью персонального компьютера 15.

На первом этапе облучения обрабатывалась область $12,5 \times 15 \text{ мм}^2$ импульсами с плотностью энергии $1,25 \text{ Дж/см}^2$ с целью предварительного уплотнения частиц порошка в отсутствии плавления за счет притяжения силами Ван-дер-Ваальса, влияющими на плотность упаковки в подобного рода процессах [22]. По нашему мнению, заметный рост такого влияния обуславливается полем мощного лазерного пучка. По крайней мере, отсутствие первого этапа облучения при использовании нашей экспериментальной установки не позволяет сформировать методом СЛП образцы с теми относительно низкими значениями пористости, о которых написано ниже.

На втором этапе образец сканировался в пределах прямоугольной области $10 \times 10,2 \text{ мм}^2$ при плотности энергии в лазерном импульсе 40 Дж/см^2 , достаточной для реализации режима СЛП алюминия [32]. Процесс СЛП проводился для одного слоя порошка. После завершения облучения в камеру с помощью клапана 16 напускался воздух, снималась крышка 5, и доставался образец для дальнейшего исследования. Затем в камеру устанавливалась подложка с новым порошком и процесс повторялся.

Анализ распределения частиц по размерам методом статического светорассеяния проводили с использованием лазерного анализатора размеров частиц Analyzette 22 (Fritsch, Германия), определение размеров проводили при добавлении поверхностно-активного вещества и без него, а также с включенной и выключенной ультразвуковой обработкой пробы.

Подготовку шлифов, содержащих частицы порошков, для исследований методом оптической микроскопии проводили в два этапа, на первом этапе образцы смешивались с подготовленной к использованию эпоксидной смолой и заливались в полипропиленовые цилиндры диаметром ~ 7 мм, после затвердевания цилиндры запрессовывали с использованием термопресса STRUERS CitoPress-10 и термопластика STRUERS PolyFast, готовили шлиф с использованием шлифовального станка STRUERS TegraPol-21, оснащенного автодозатором TegraDoser-5 и прижимным устройством TegraForce-5, а также последовательного применения шлифовальных подложек и паст из: карбида кремния 68 мкм, алмаза 3 мкм, алмаза 1 мкм, оксида кремния 3–50 нм. Исследование шлифов проводили с использованием металлографического микроскопа Eclipse 600pol (Nikon, Япония) на отражение в поляризованном и обычном освещении в диапазоне увеличений от $\times 100$ до $\times 1000$.

Исследование микроструктуры образцов проводили на растровом электронном микроскопе с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 3–10 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при увеличениях до $25000\times$ при помощи детектора типа SE2. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили на микроскопе SUPRA 50VP, снабженном системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 300 (Oxford Instruments, Великобритания). Для анализа были выбраны Al K, Si K, Mg K и O K линии спектра. Определение состава проводилось как для больших участков поверхности, размером 20×20 мкм, так и локально в отдельных точках. Локальное разрешение менее 1 мкм было достигнуто при пониженной энергии возбуждения 5 кВ, в то время как при 20 кВ область генерации сигнала составляла ~ 10 мкм. Несмотря на снижение точности анализа методом РСМА при понижении энергии, возбуждение всех перечисленных выше K-линий спектра оказалось достаточно эффективным для их последующего анализа. Кроме того, проводилось построение карт распределения элементов в плоскости раstra и вдоль выбранных линий.

Измерение спектров КРС производилось с помощью рамановского микроскопа Horiba Jobin Yvon HR 800 при возбуждении излучением He-Ne лазера на длине волны 632 нм.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ изображений оптической и растровой электронной микроскопии (рис. 2, а–е) показал, что изучаемые в настоящей работе порошки А, В и С в силу особенностей технологии их формирования [39] состоят преимущественно из частиц размером 2–35 мкм, 7–120 мкм и 25–150 мкм соответственно. Информация о распределении частиц по размерам в изучае-

мых порошках была получена на основании анализа результатов статического светорассеяния (рис. 2, ж–и) и представлена в табл. I. Следует отметить, что данные для последнего случая представляются немного завышенными по сравнению с результатами оптической и растровой электронной микроскопии в силу того, что метод статического светорассеяния позволяет определять гидродинамический радиус, как правило, превышающий реальный за счет склонности частиц к агломерации.

Пористость всех исходных порошков была оценена согласно данным гравиметрических измерений в пластмассовой кювете с известными размерами и массой. Полученные значения плотности порошков в кювете в силу их неоднородного уплотнения варьировались от 1,1 до 1,5 г/см³, что соответствует плотности упаковки 40% — 55%, то есть пористости 45% — 60%.

Тем не менее, результаты статического светорассеяния находятся в хорошем качественном согласии с данными микроскопии и, в частности, подтверждают для порошка А бимодальное распределение частиц по размерам (рис. 2, ж). В то время как для остальных порошков распределения по размерам имеют единственный максимум.

Важно также отметить, что частицы в исследуемых порошках хотя и являются округлыми, но отличаются степенью сферичности: в порошках А и С наблюдаются частицы преимущественно сферической симметрии, в порошке В заметно значительное число частиц неправильной (вытянутой или каплевидной) формы.

РСМА изучаемых порошков показал характерное для сплава AlSi10Mg [30, 40, 41] содержание кремния в них в пределах от 9 до 13% (табл. I). Относительно высокая концентрация Si в данном сплаве позволяет не только улучшить показатели по горячеломкости и уменьшить растрескивание изделий, изготавливаемых методом СЛП, но и открывает дополнительные возможности по анализу исходных и плавленных лазерным излучением порошков методом КРС, чувствительным к присутствию полупроводников в сплавах. Следует отметить, что подобному комплексному анализу, насколько нам известно, внимание исследователей практически не уделялось.

Спектры КРС порошков А, В и С представлены на рис. 3. Для всех спектров характерна линия вблизи 520 см⁻¹. Данное значение соответствует наличию кристаллической фазы кремния. Однако все наблюдаемые линии являются смещенными: для порошка А максимум сигнала КРС находится на стоксовой частоте 512 см⁻¹, для порошка В — 518 см⁻¹, для порошка С — 519 см⁻¹. Данная тенденция может быть объяснена механическими напряжениями, приводящими к смещению рассматриваемой линии КРС по отношению к значению стока сдвига для монокристаллического кремния. Подобное явление достаточно часто наблюдается в сплавах алюминия с кремнием [45, 46].

В нашей работе напряжения и, соответственно, смещения тем больше, чем меньше размер рассматрива-

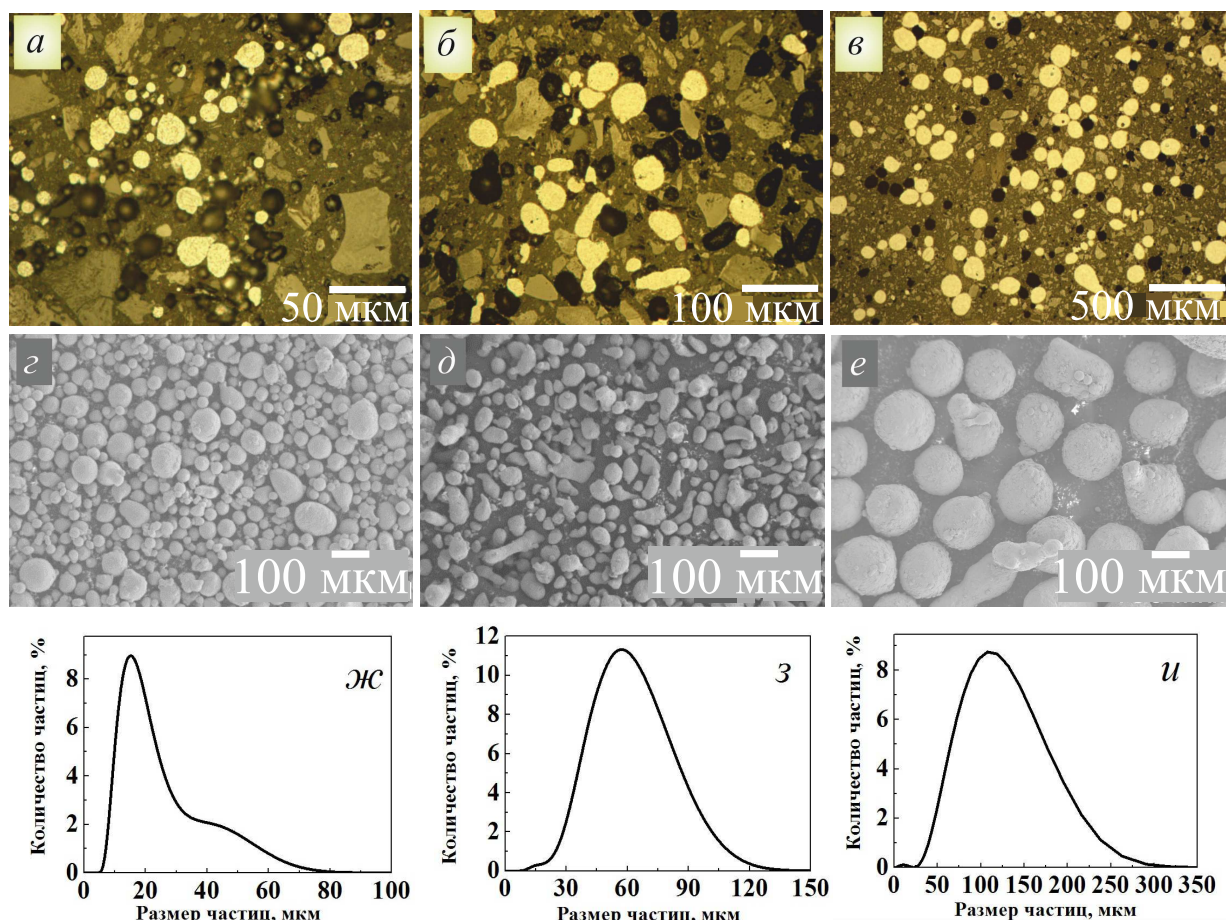


Рис. 2: Оптические (верхний ряд) и РЭМ (средний ряд) изображения, гистограммы распределения по размерам (нижний ряд) частиц в исходных порошках А — (а, г, ж), В — (б, д, з) и С — (в, е, и)

Таблица I: Размеры (по данным статического светорассеяния), особенности морфологии частиц и содержание кремния в исходных алюминиевых порошках

Порошок	Средний размер, мкм	Максимум распределения, мкм	Особенности морфологии частиц	Содержание Si, %
А	21	15	Близка к сферической	9,0
В	63	59	Имеются вытянутые частицы	12,0
С	115	108	Близка к сферической	12,8

емых частиц. Мы полагаем, что величина механического напряжения определяется деформацией кристаллической решетки сплава AlSi10Mg , возникающей при неравномерном затвердевании расплава из жидкой фазы, имеющем место в процессе изготовления порошка [39]. При этом возникающие деформации за счет поверхностного натяжения в расплаве должны быть тем больше, тем меньше радиус кривизны, а значит и окончательный размер формируемой таким образом частицы. Тогда сдвиг $\Delta\omega$ линии КРС в область низких частот будет определяться формулой, подтверждающей нашу гипотезу [47, 48]:

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 = -3\omega_0 \frac{a - a_0}{a_0}, \quad (1)$$

где ω_0 и a_0 — частота стоксова сдвига и постоянная недеформированной решетки соответственно, ω и a — деформированной.

В процессе СЛП каждый из порошков А, В и С при одинаковых условиях фокусировки лазерного луча и стратегии сканирования (см. выше) был сплавлен в вакууме и атмосфере аргона в структуры, обозначенные как А-SLM-V, В-SLM-V, С-SLM-V, А-SLM-Ar,

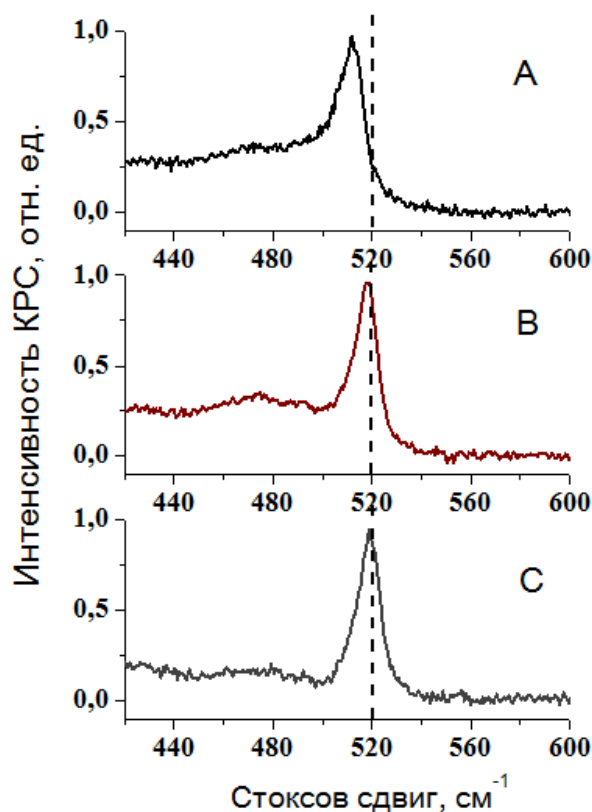


Рис. 3: Спектры КРС исходных алюминиевых порошков А, В и С. Пунктирной линией показано значение стоксова сдвига 520 см^{-1} для монокристаллического кремния

В-SLM-Ar и С-SLM-Ar, где первая буква в обозначении соответствует исходному порошку, SLM обозначает СЛП (Selective Laser Melting), V и Ar — вакуум и аргон соответственно. РЭМ-изображения данных образцов представлены на рис. 4.

Все полученные образцы представляют собой пористые матрицы с различной степенью пористости. Данный параметр был оценен путем анализа полученных микрофотографий в графическом редакторе. Значения данной величины представлены в табл. II. Наблюдается тенденция уменьшения пористости образцов, полученных методом СЛП, по сравнению с пористостью исходных порошков (см. выше), что косвенно подтверждает гипотезу об уплотнении исходных порошков за счет действия сил Ван-дер-Ваальса в поле лазерного пучка на первом этапе облучения.

Образцы на основе порошков А, характеризующихся наименьшим размером зерна (табл. I), имеют относительно других образцов невысокие значения пористости как для случая плавления в вакууме, так и в аргоне: 28% и 37% соответственно. Такой результат можно объяснить наиболее плотной упаковкой частиц за счет как малого размера сферических частиц, так и бимодального распределения (рис. 2,ж). Последнее подразумевает возможность частиц с меньшим разме-

ром заполнять свободное пространство между частицами с большим размером. Образцы на основе порошков В характеризуются наибольшей пористостью по сравнению с другими образцами: для В-SLM-V данное значение составляет 36%, для В-SLM-Ar — 51%. На наш взгляд, такие результаты обусловлены наличием значительного количества частиц вытянутой и каплевидной формы в исходном порошке (рис. 2,б,д), что не позволяет реализовать их достаточно плотную упаковку. Последнее предположение подтверждается также меньшей пористостью для образцов, полученных из порошка С (табл. II), в котором, несмотря на больший размер частиц (табл. I), последние имеют преимущественно сферическую форму (рис. 2,в,е), а значит, вероятнее всего, более плотно упакованы перед СЛП по сравнению с порошком В.

Таблица II: Пористость и содержание аморфного кремния в образцах, полученных методом СЛП алюминиевых порошков

Образец	Пористость, %	Содержание аморфного кремния, %
A-SLM-V	28	1,2
B-SLM-V	36	0,9
C-SLM-V	33	5,3
A-SLM-Ar	37	16,1
B-SLM-Ar	51	8,5
C-SLM-Ar	24	10,1

Использование аргона в качестве буферной среды, где реализуется процесс СЛП также влияет на пористость формируемых структур. Само по себе наличие того или иного газа при определенном давлении обуславливает столкновения его атомов с расплавом и, соответственно, определяет эффективность агломерации в конечную структуру при последующем застывании [49], а значит и пористость. В нашем случае наблюдается рост пористости при переходе из вакуума в аргон при СЛП порошков А и В, и уменьшение данной величины при использовании порошка С. Данное поведение может быть объяснено большей удельной поверхностью двух первых порошков в силу меньших размеров частиц в них по сравнению с третьим порошком (табл. I). При СЛП в аргоне частота столкновений его атомов с частицами порошка должна быть больше там, где больше удельная поверхность (площадь). Следовательно, и пористость будет выше там, где было больше столкновений.

Полученные значения пористостей, соответствующие относительно низким значениям плотностей формируемых методом СЛП изделий из порошков на основе алюминиевых сплавов, являются достаточно характерными для примененной технологии [24, 27, 30, 37]. Также результаты нашего исследования не противоречат данным из работ [34–37], где производится СЛП порошков на основе алюминиевых сплавов в атмосфе-

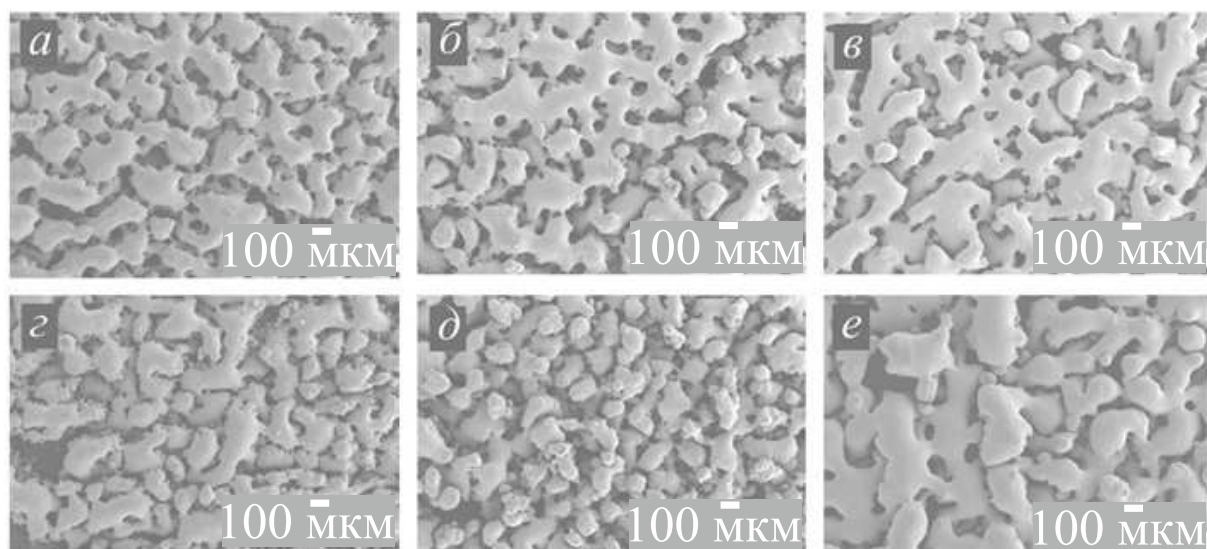


Рис. 4: РЭМ-изображения образцов, полученных методом СЛП в вакууме (A-SLM-V — (а), B-SLM-V — (б), C-SLM-V — (в)) и аргоне (A-SLM-Ar — (г), B-SLM-Ar — (д), C-SLM-Ar — (е))

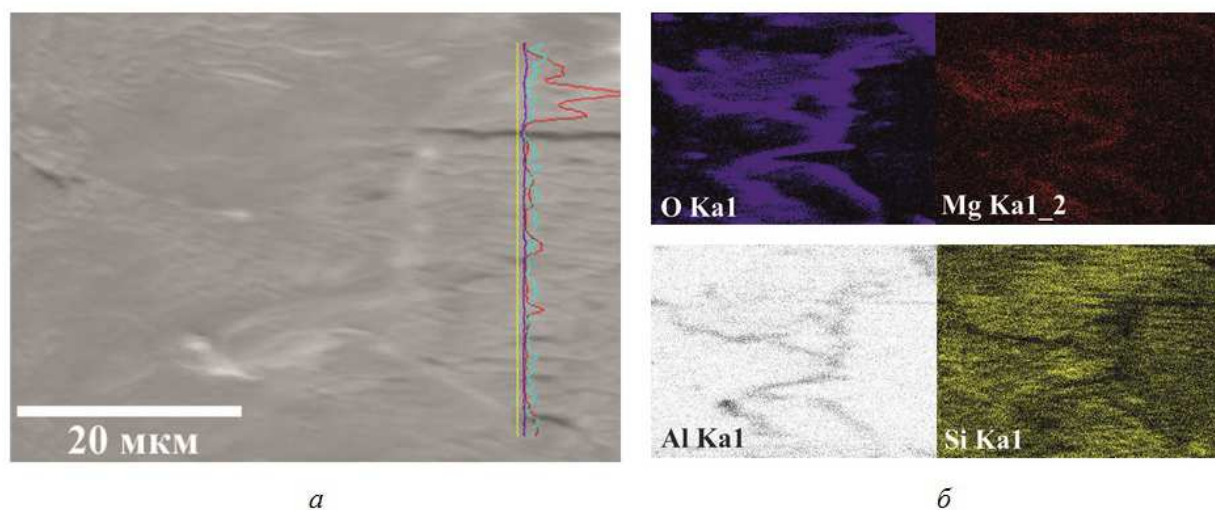


Рис. 5: Структура образца C-SLM-V: (а) РЭМ-изображение с распределением элементов вдоль линии сканирования, кислород — наиболее интенсивная кривая и кремний — следующая по интенсивности линия; (б) карты распределения элементов по анализируемой площади — кислород (слева сверху), магний (справа сверху), алюминий (слева внизу), кремний (справа внизу)

рах различных газов (см. введение). Тем не менее, полученные в настоящей работе результаты позволяют сформулировать важный вывод о том, что не только атмосфера, в которой происходит процесс СЛП, может влиять на пористость изготавливаемых изделий, но также степень сферичности и распределение по размерам частиц в исходном порошке.

Несмотря на относительно близкие значения пористости изготовленных в обеих буферных атмосферах методом СЛП образцов (табл. II), следует отметить, что аргон является наиболее предпочтительной средой по сравнению с вакуумом для реализации данного про-

цесса. Даже несмотря на откачку воздуха, в случае СЛП в вакууме достаточно высока вероятность образования оксидов алюминия и магния в формируемой структуре, что косвенно подтверждается данными РСМА, указывающими на большую концентрацию кислорода в изделиях, изготовленных в вакууме, по сравнению с образцами, сделанными в атмосфере аргона. РСМА в режиме картирования указывает не только на характерные неоднородности содержания алюминия (белый цвет на соответствующей карте распределения), но и на совпадение областей с повышенным содержанием кислорода и магния (рис. 5).

Таким образом, значительная часть магния оказывается сосредоточенной в поверхностном слое. При анализе по точкам и площадям поверхности становится заметным неоднородное распределение магния, особенно для вакуумных образцов: коэффициент вариации его распределения (равный отношению среднеквадратичного отклонения к среднему значению концентрации магния) составляет 0.29 и 0.5 для образцов, сформированных в аргоне и вакууме, соответственно (при этом коэффициент вариации для кремния не превышает 0.27). Поскольку значительная часть магния оказывается связанной с кислородом, пропадает возможность последующего дисперсионного упрочнения сплава за счет выделения частиц фазы Mg_2Si . С практической точки зрения минимизировать процесс окисления можно, обеспечив большую степень вакуумирования или использовать высокочистый аргон, однако при этом существенно увеличиваются время и стоимость проводимых работ, что, как правило, не является целесообразным.

РСМА всех изучаемых образцов, изготовленных методом СЛП, не выявил заметного изменения концентрации содержания Si по сравнению с данными для исходных порошков, представленными в табл. I. Однако анализ состояния кремния в алюминиевом сплаве после СЛП методом КРС (рис. 6) выявил существенные различия по сравнению со спектрами порошков А, В и С (рис. 3). Во-первых, после СЛП существенно уменьшились или совсем исчезли смещения линий для монокристаллического кремния относительно характерной частоты 520 см^{-1} , что свидетельствует о релаксации механических напряжений вследствие плавления частиц порошка при формировании структур. Действительно, если для исходных порошков наличие неоднородностей с характерным размером в десятки микрон нами объяснялось деформацией частиц при их формировании из расплава в процессе диспергирования последнего, то в СЛП-структурах характерный размер неоднородностей, причиной которых также является переход через жидкую фазу, составляет уже сотни микрон (рис. 4), а, значит, и величина соответствующего механического напряжения должна быть меньше. Во-вторых, во всех спектрах помимо линии монокристаллического кремния 520 см^{-1} наблюдается явно выраженная широкая линия с максимумом на частоте аморфного кремния 480 см^{-1} . Природу данной линии можно трактовать как соответствующую моду твердого раствора кремния в алюминии, так и как фракцию аморфного кремния. В обоих случаях должен наблюдаться сдвиг линии КРС в область низких частот по отношению к кристаллической моде за счет изменения дальнего порядка упорядоченности атомов на ближний. Окончательный выбор требует проведения дополнительных исследований.

В настоящей работе мы проводим расчет объемной доли данного состояния как аморфного кремния, исходя из того, что максимум линии КРС приходится на характерные для данной фазы 480 см^{-1} [1, 2, 50] и по-

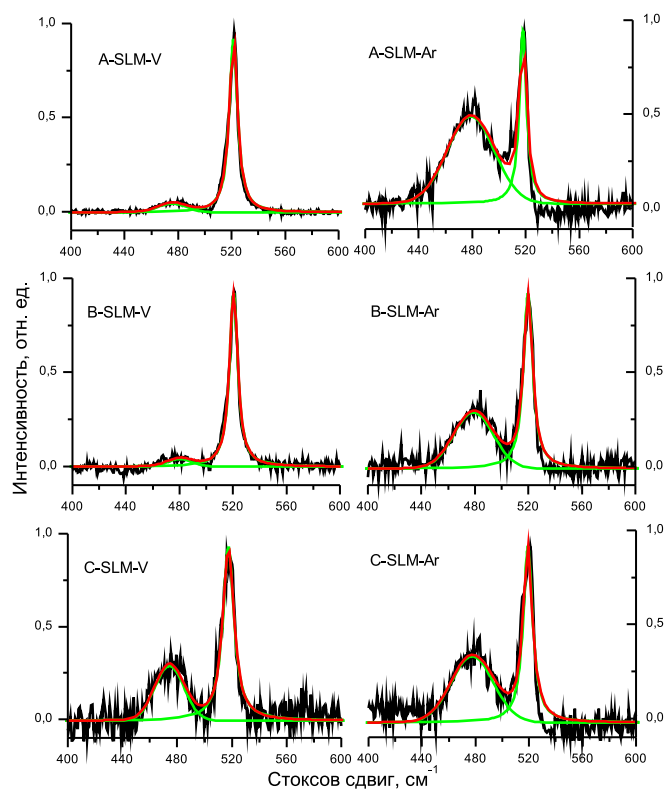


Рис. 6: Спектры КРС в образцах, полученных методом СЛП в вакууме и аргоне. Для каждого спектра выполнена аппроксимация линиями КРС аморфного и кристаллического кремния

хожие выводы были сделаны в работе [51] для сплава Al-15Si, модифицированного сильноточным электронным пучком. В то время как для твердого раствора кремния в алюминии, насколько нам известно, литературных данных по положению соответствующей линии КРС нет.

Для оценки объемной доли аморфной фазы f_A относительно всего содержания кремния в образцах, полученных методом СЛП в вакууме и аргоне, вычислялись интегральные интенсивности I_A и I_C ТО фоновых мод, соответствующих линиям вблизи частот аморфного (480 см^{-1}) и кристаллического (520 см^{-1}) кремния. Значение f_A определялось следующим образом:

$$f_A = \frac{\sigma_0 I_A}{\sigma_0 I_A + I_C}, \quad (2)$$

где $\sigma_0 = 0.1$ и является эмпирическим отношением интегральных сечений КРС в кристаллической и аморфной фазах частиц кремния [50]. Результаты проведенных таким образом оценок представлены в табл. II, откуда можно выделить две основные особенности, насколько нам известно, регистрируемые впервые. Первая заключается в том, что при СЛП в вакууме доля аморфного кремния не превышает нескольких процентов, в то время как при модификации порошков в аргоне значения f_A варьируются от 8% до 16%. Вторая —

в наименьшей концентрации аморфного кремния в образцах на основе порошка В при сравнении с другими порошками при СЛП в одной и той же атмосфере. Первую особенность можно объяснить относительно высоким давлением аргона при СЛП: значительное количество молекул данного газа хотя и не вступает в химические реакции с расплавом в силу своей химической инертности, но, по всей видимости, препятствует равномерной кристаллизации кремния, например, за счет относительно быстрой теплопередачи за счет теплопроводности аргона. В то время как подобная теплопередача в вакууме невозможна. Объяснение второй особенности также требует проведения дополнительных исследований. Однако прослеживается явная корреляция между максимальными значениями пористости и минимальным содержанием кремния в аморфной фазе в образцах В-SLM-V и В-SLM-Ag по сравнению с другими образцами в условиях изготовления методом СЛП в одной и той же атмосфере. Поскольку, как написано выше, высокая пористость изделий, сформированных из порошка В, обусловлена наличием значительного количества частиц несферической формы в нем, то можно предположить влияние формы частиц в исходных порошках AlSi10Mg также и на эффективность кристаллизации кремния в результате СЛП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведено сравнение структурных свойств микропорошков AlSi10Mg, состоящих из частиц с различными размерами и формой, и полученных на их основе в результате СЛП в вакууме и аргоне образцов. На основании анализа данных РЭМ обнаружено, что наименьшая пористость формируемых

под действием лазерного излучения структур реализуется в случае, когда частицы в исходном порошке имеют сферическую форму, бимодальное распределение по размерам и, как результат, более плотную упаковку.

Обнаружено и объяснено существенное различие линий кремния в спектрах КРС исходных и модифицированных лазерным излучением порошков. В исходном материале наблюдается низкочастотный сдвиг линии 520 см^{-1} , соответствующей кристаллической фазе, за счет механических напряжений, вызываемых деформацией кристаллической решетки в микрочастицах. В образцах, изготовленных методом СЛП, зарегистрировано присутствие формы кремния, отличной от кристаллической и характеризующейся линией 480 см^{-1} . Предположительно данное состояние является твердым раствором кремния в алюминии или аморфным кремнием. Для второго случая можно сделать оценку относительного содержания кремния в этом состоянии: изменение объемной доли аморфной составляющей в результате СЛП достигает 16% и может быть объяснено теплопроводностью буферной атмосферы, в которой происходит плавление, а также быть связанным с формой частиц в исходных порошках.

Полученные результаты представляют интерес для развития аддитивных технологий металлов методом СЛП, таких как двумерная и трехмерная печать изделий из алюминиевых порошков с помощью специализированных принтеров.

Авторы благодарят профессора Л. А. Голованя за полезные обсуждения.

Работа выполнена в организации Головного исполнителя НИОКТР (МГУ имени М. В. Ломоносова) в рамках Договора № ПШМ-218-2017/01 от 09.02.2017 г. при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по Договору № 03.G25.31.0248 от 28.04.2017 г.

-
- [1] Emelyanov A. V., Kazanskii A. G., Khenkin M. V., Forsh P. A., Kashkarov P. K., Gecevicius M., Beresna M., Kazansky P. G. Appl. Phys. Lett. 2012. **101**. Art. 081902.
- [2] Заботнов С. В., Казанский А. Г., Кашкаров П. К., Павликов А. В., Преснов Д. Е., Романов И. А., Шулейко Д. В. Ученые записки физического ф-та Московского ун-та. 2017. **4**. С. 1740601.
- [3] Kirillin M. Yu., Sergeeva E. A., Agrba P. D., Krainov A. D., Ezhov A. A., Shuleiko D. V., Kashkarov P. K., Zobotnov S. V. Las. Phys. 2015. **25**, N 7. Art. 075604.
- [4] Kabashin A. V. Las. Phys. 2009. **19**, N 5. P. 1136.
- [5] Марциновский Г. А., Шандыбина Г. Д., Смирнов Д. С., Заботнов С. В., Головань Л. А., Тимошенко В. Ю., Кашкаров П. К. Оптика и спектроскопия. 2008. **105**, №1. С. 55.
- [6] Zywiets U., Evlyukhin A. B., Reinhardt C., Chichkov B. N. Nature Communications. 2014. **5**. Art. 3402.
- [7] Zywiets U., Reinhardt C., Evlyukhin A. B., Birr T., Chichkov B. N. Appl. Phys. A. 2014. **114**, N 1. P. 45.
- [8] Korte F., Serbin J., Koch J., Egbert A., Fallnich C., Ostendorf A., Chichkov B. N. Appl. Phys. A. 2003. **77**, N 2. P. 229.
- [9] Yang L., El-Tamer A., Hinze U., Li J., Hu Y., Huang W., Chu J., Chichkov B. N. Appl. Phys. Lett. 2014. **105**. Art. 041110.
- [10] Petrov A. K., Bessonov V. O., Abrashitova K. A., Kokareva N. G., Safronov K. R., Barannikov A. A., Ershov P. A., Klimova N. B., Lyatun I. I., Yunkin V. A., Polikarpov M., Snigireva I., Fedyanin A. A., Snigirev A. Opt. Express. 2017. **25**, N 13. P. 14173.
- [11] Zocca A., Colombo P., Gomes C. M., Gmster J. 2015. J. Am. Ceram. Soc., **98**, N 7 P. 1983.
- [12] Валетов В. А. Аддитивные технологии (состояние и перспективы). Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2015.
- [13] Путляев В. И., Евдокимов П. В., Сафронова Т. В., Климашина Е. С., Орлов Н. К. Неорганические материалы. 2017. **53**, № 5. С. 534.
- [14] Puppi D., Mota C., Gazzarri M., Dinucci D., Gloria A.,

- Myrzabekova M., Ambrosio L., Chiellini F. Biomed. Microdevices. 2012. **14**. P. 1115.
- [15] Маранц А. В., Сентюрина Ж. А., Ядройцев И. А., Ядройцева И. А., Нарва В. К., Смуров И. Ю. Известия ВУЗов. Порошковая металлургия. 2013. № 1. С. 22.
- [16] Thijs L., Sistiaga M.L.M., Wauthle R., Xie Q., Kruth J.-P., Humbeeck J. V. Acta Materialia. 2013. **61**. P. 4657.
- [17] Thijs L., Kempen K., Kruth J.-P., Humbeeck J. V. Acta Materialia. 2013. **61**. P. 1809.
- [18] Kenzari S., Bonina D., Dubois J.-M., Fournie V. J. Mat. Proc. Tech. 2014. **214**. P. 3108.
- [19] Shishkovsky I., Kakovkina N., Sherbakov V. Composite Structures. 2017. **169**. P. 90.
- [20] Ковалев О. Б. Известия РАН. Серия физическая. 2016. **80**, № 4. С. 408.
- [21] Kovaleva I., Kovalev O., Smurov I. Physics Procedia. 2014. **56**. P. 400.
- [22] Kovalev O., Gusarov A., Belyaev V. MATEC Web of Conferences. 2017. **129**. Art. 01066.
- [23] Попкова И. С., Золоторевский В. С., Солонин А. Н. Технология легких сплавов. 2015. № 4. С. 14.
- [24] Olakanmi E. O. J. Mat. Proc. Technology. 2013. **213**. P. 1387.
- [25] Khan M., Dickens P. Rapid Prototyping. 2012. **18**, N 1. P. 81.
- [26] Zhang B., Liao H., Coddet C. 2012. Materials and Design. 2012. **34**. P. 753.
- [27] Dadbakhsh S., Hao L., Jerrard P. G. E., Zhang D. Z. Powder Technol. 2012. **231**. P. 112.
- [28] Nazarov A., Safronov V. A., Khmyrov R. S., Shishkovsky I. Procedia IUTAM. 2017. **23**. P. 161.
- [29] Shishkovsky I., Missemer F., Smurov I. Composite Structures. 2018. **183**. P. 663.
- [30] Dadbakhsh S., Hao L. Journal of Alloys and Compounds. 2012. **541**. P. 328.
- [31] Dadbakhsh S., Hao L. Advanced Engineering Materials. 2012. **14**, N 1-2. P. 45.
- [32] Kaufmann N., Imran M., Wischeropp T. M., Emmelmann C., Siddique S., Walther F. Physics Procedia. 2016. **83**. P. 918.
- [33] Roberts C. E., Bourell D., Watt T., Cohen J. Physics Procedia. 2016. **83**. P. 909.
- [34] Wang X. J., Zhang L. C., Fang M. H., Sercombe T. B. Mater. Sci. Eng. A. 2014. **597**. P. 370.
- [35] Simchi A., Pohl H. Mater. Eng. A. 2003. **359**. P. 119.
- [36] Asgharzadeh H., Simchi A. Mater. Sci. Eng. A. 2005. **403**. P. 290.
- [37] Schaffer G. B., Hall B. J., Bonner S. J., Huo S. H., Sercombe T. B. Acta. Mater. 2006. **54**. P. 131.
- [38] Schaffer G. B., Hall B. J. Metall. Mater. Trans. A. 2002. **33**, N 10. P. 3279.
- [39] Гонченко В. Г., Осипов Б. Р., Назаров Б. П., Рюмин В. М., Волков И. В., Ясаков Н. И. Производство и применение алюминиевых порошков и пудр. Москва: Металлургия, 1980.
- [40] Aboulkhair N. T., Everitt N. M., Ashcroft I., Tuck C. Add. Manuf. 2014. **1-4**. P. 77.
- [41] Brandl E., Heckenberger U., Holzinger V., Buchbinder D. Mater. Des. 2012. **34**. P. 159.
- [42] Haboudou A., Peyre P., Vannes A. B., Peix G. Mat. Sci. Eng. A. 2003. **363**. P. 40.
- [43] Yap C. Y., Chua C. K., Dong Z. L., Liu Z. H., Zhang D. Q., Loh L. E., Sing S. L. Appl. Phys. Rev. 2015. **2**, N 4. Art. 041101.
- [44] Cao X., Wallace W., Poon C., Immarigeon J.-P. Mater. Manuf. Process. 2003. **18**, N 1. P. 1.
- [45] Li B. X., Kong C., Becker T., Sercombe T. Adv. Eng. Mat. 2016. **18**, N 8. P. 1337.
- [46] Joseph S., Kumar S., Bhadram V. S., Narayana C. Journal of Alloys and Compounds. 2015. **625**. P. 296.
- [47] Wang R.-P., Zhou G.-W., Liu Y.-L., Pan S.-H., Zhang H.-Z., Yu D.-P., Zhang Z. Phys. Rev. B. 2000. **61**, N 24. P. 16827.
- [48] Gao Y., Qin Y., Dong C., Li G. Appl. Surf. Sci. 2014. **311**. P. 413.
- [49] Pereira A., Cros A., Delaporte P., Georgiou S., Manousaki A., Marine W., Sentis M. Appl. Phys. A. 2004. **79**. P. 1433.
- [50] Голубев В. Г., Давыдов В. Ю., Медведев А. В., Певцов А. Б., Феоктистов Н. А. ФТТ. 1997. **39**. С. 1348.
- [51] Hao Y., Gao B., Tu G. F., Li S. W., Dong C., Zhang Z. G. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2011. 269. P. 1499.

Laser-induced modification of aluminum micropowders in selective laser melting mode

F.V. Kashaev¹, D.V. Shuleiko¹, S.V. Zaboltnov^{1,a}, A.V. Skobelkina¹, A.K. Petrov², A.V. Chetvertukhin³, P.V. Evdokimov⁴, A.V. Garshev⁴, V.I. Putlayev⁴

Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University ¹Department of General Physics and Molecular Electronics

²Department of Quantum Electronics

³Department of Magnetism

⁴Faculty of Materials Science, Lomonosov Moscow State University

Department of Interdisciplinary Materials Science

Moscow, 119991, Russia

E-mail: ^azaboltnov@physics.msu.ru

Selective laser melting of the powders of AlSi10Mg alloy, characterized various sizes and shapes of particles, has been carried out in vacuum and argon by laser pulses with submillisecond duration. As a result of this modification, the structures are formed with porosity, depending both on the geometric parameters of the particles in the initial powders and on the atmosphere in which irradiation was carried out. For the first time by means of the Raman spectroscopy a considerable change in the mechanical stresses and fraction of crystalline state silicon in the studied structures before and after selective laser melting was registered.

PACS: 81.20.-n, 68.37.Hk, 42.62.-b

Keywords: aluminum powders, selective laser melting, scanning electron microscopy, Raman scattering.

Received 24 November 2017.

Сведения об авторах

1. Кашаев Федор Владимирович — аспирант; тел.: (495) 939-46-57, e-mail: kashaev.fedor@gmail.com.
 2. Шулейко Дмитрий Валерьевич — аспирант; тел.: (495) 939-18-75, e-mail: shuleyko.dmitriy@physics.msu.ru.
 3. Заботнов Станислав Васильевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел. (??) 939-46-57, e-mail: zabotnov@physics.msu.ru.
 4. Скобёлкина Анастасия Владимировна — студент; тел.: (495) 939-46-57, e-mail: snastya.19996@mail.ru.
 5. Петров Александр Кириллович — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; тел.: (495) 939-39-10, e-mail: alpetrov57@gmail.com.
 6. Четвертухин Артем Вячеславович — мл. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-39-10, e-mail: chetvertukhin@panolab.phys.msu.ru.
 7. Евдокимов Павел Владимирович — канд. хим. наук, ассистент; тел.: (495) 939-24-69, e-mail: pavel.evdokimov@gmail.com.
 8. Гаршев Алексей Викторович — канд. хим. наук, доцент; тел.: (495) 939-42-59, e-mail: alexey.garshev@gmail.com.
 9. Путляев Валерий Иванович — канд. хим. наук, доцент; тел. (495) 939-24-69, e-mail: valery.putlayev@gmail.com.
-