

Spalovací prvková analýza kovových prášků a kovových dílů vyrobených aditivní výrobou.

Combustion elemental analysis of metal powders and metal parts produced by additive manufacturing.

Ing. Luděk Bech

Havlíčková 361, 252 63 Roztoky u Prahy, Czech Republic, ludek.bech@metalco.cz

OBSAH:

1. Úvod do aditivní výroby
2. Prvky, které mají vliv na vlastnosti materiálu
3. Spalovací prvková analýza
4. Závěr použití prvkové analýzy v aditivní výrobě
5. Uvolnění stresu v přímých procesech aditivní výroby

CONTENT:

1. Introduction to Additive Manufacturing
2. Elements which have an influence on the material properties
3. Combustion Analysis
4. Conclusion of using element analysis in additive production
5. Stress relieving in direct AM processes

1. Úvod do aditivní výroby

- 1.1. Aditivní výroba se stává stále více zavedenou výrobní technologií. Protože je ale stále novou, požadované procesní kroky dosud nebyly jednotně definovány. Neexistují například žádné průmyslové normy popisující proces kontroly kvality. Stanovený parametr je velikost částic prášku použitého pro AV. Velikost částic by však neměla být jedinou charakteristikou používanou pro kontrolu kvality.
- 1.2. Mezi kovové prášky používané pro aditivní výrobu patří různé typy oceli, Ti64, Al, Ni, Cr, W, jakož i jejich slitin. Pro kontrolu kvality a čistoty těchto surovin je třeba zavést vhodné procesy. Například obsah různých „cizích“ prvků by měl být pečlivě sledován, aby se zajistil kvalitní konečný produkt.

2. Prvky, které mají vliv na vlastnosti materiálu

Stanovení koncentrací prvků popsaných níže by mělo být provedeno před a po procesu aditivní výroby, aby se zajistilo, že jak suroviny, tak konečný produkt mají požadovanou kvalitu.

2.1. Titan

Kvalita titanu a jeho slitin např. Ti-6Al-4V (stupeň 5) je ovlivňována těmito prvky:

Vodík [H]: Má stejný účinek na titan jako na ocel. Vodík může ovlivnit tvorbu smíšených fází ve slitinách titanu.

Dusík [N]: zvyšuje křehkost titanu.

Kyslík [O]: I nejmenší množství kyslíku má značný vliv na houževnatost nebo tvrdost titanu. Kniha specifikací ukazuje, že i malé rozdíly v obsahu kyslíku mohou určovat rozdíl mezi vysoce kvalitním (stupeň 1: 0,18% O) a málo kvalitativním titanem (stupeň 3: 0,35%). Kyslík významně mění mechanické a fyzikální vlastnosti titanu. Titan s koncentrací kyslíku 0,1% je přibližně 3krát stabilnější než při koncentraci 0,3%.

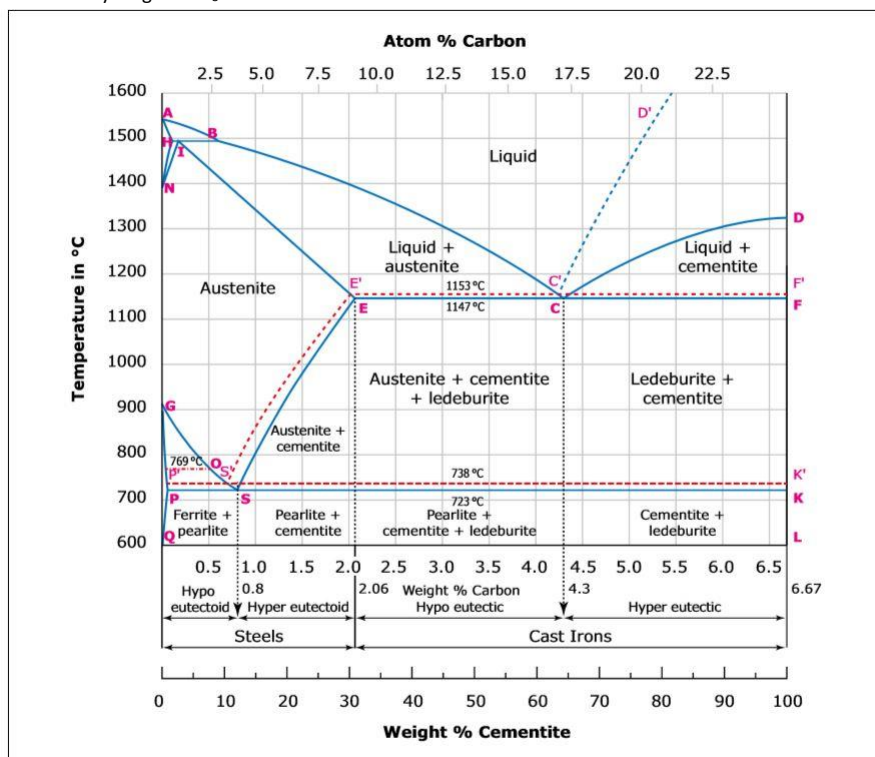
Síra [S] / Uhlík [C] Tyto prvky mají jen velmi malý vliv na titan.

Stanovení popsaných koncentrací prvků by mělo být provedeno před a po výrobním procesu, aby se zajistilo, že jak suroviny, tak konečný produkt mají požadovanou kvalitu.

2.2 Ocel

Existuje mnoho prvků, které ovlivňují vlastnosti oceli. Ocel je rozdělena do různých jakostních tříd a aplikačních polí, v závislosti na typu a koncentraci těchto legovaných prvků (C, Si, Mn, P, S, Cr atd.). Dále jsou popsány nejdůležitější nekovové prvky a jejich účinky.

Rovnovážný diagram Fe_3C



Uhlík [C]: Obsah uhlíku ovlivňuje různé fyzikální parametry oceli. Tato slitina železa obsahuje mezi 0,0002% a 2,06% uhlíku. Čím vyšší je obsah uhlíku, tím nižší je bod tání. S obsahem uhlíku navíc roste křehkost a tvrdost.

Síra [S]: Pokud slitina obsahuje síru, zvyšuje se tím obrobitelnost oceli, tzn. vhodnost materiálu pro zpracování metodami jako vrtání nebo frézování. Čím vyšší je obsah síry, tím je nižší tažnost.

Dusík [N]: Obsah dusíku lze rozdělit na požadovaný a nežádoucí. Existují speciální aplikace, které umožňují vysokou koncentraci dusíku. V těchto případech je třeba vzít v úvahu jeho chemickou formu. Dusík ve své elementární formě je lokalizován podél hranic zrn a významně ovlivňuje tažnost oceli. Obsah dusíku, který je vázán na jiné prvky, se obvykle nepovažuje za důležitý.

Kyslík [O]: Kyslík je tzv. parazit oceli, protože způsobuje křehkost oceli a tzv. křehkost stárnutím.

3. Spalovací prvková analýza

Existují různé způsoby měření koncentrací prvků a nečistot, z nichž většina vyžaduje destrukci vzorku. Toto se provádí proto, aby se zajistilo uvolnění všech příslušných komponentů analyzovaného vzorku.

Spalovací prvková analýza celou nabízí řadu výhod. Vzorky mohou být měřeny v pevné formě, což znamená přímé měření bez předchozího ošetření. Průměrná velikost částic potřebných pro kovové prášky používané pro aditivní výrobní procesy se pohybuje mezi 5 μm a 150 μm . To se stanoví analýzou velikosti částic, např. tzv. Dynamickou analýzou obrazu. Pokud má prášek správné rozdělení velikosti, může být analyzován na elementární prvkové koncentrace spalovací analýzou.

Měření H / C / N / O / S nelze provést jednou analýzou. Kyslík, dusík a vodík jsou analyzovány v jednom kroku pomocí spalování v odporové peci a uhlík a síra v dalším kroku v peci indukční výrazně se lišící teplotou zplyňování. To je dáno fyzikálními a chemickými vlastnostmi prvků, které mají být analyzovány.

3.1. Analýza O / N / H

V analyzátoru **ELTRA ELEMENTRAC ONH-p** je vzorek spuštěn do grafitového kelímku odporové pece a díky definované vysoké teplotě taje. V důsledku toho se uvolňuje kyslík, dusík a vodík. Kyslík konvertuje na CO na povrchu horkého kelímku. Inertní nosný plyn odstraňuje plyny z kelímku. Katalyzátor oxidu mědi převádí CO na CO₂, který je detekován v infračervených detektorech (obr. 2). K excitaci molekul oxidu uhličitého se používá infračervený paprsek se specifickou délkou vlny. Ztráta

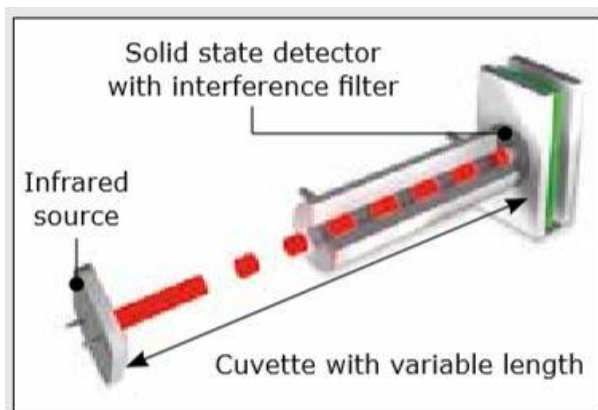
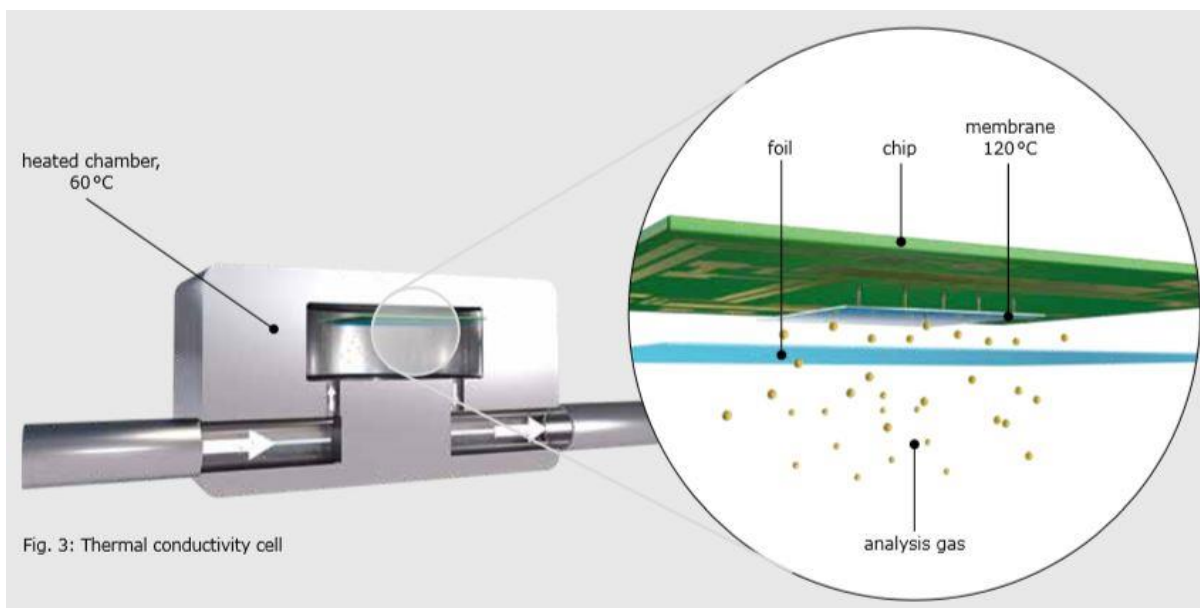


Fig. 2: Infrared cell



energie, která byla převedena na kinetickou energii, se používá ke stanovení přesné koncentrace kyslíku ve vzorku. Obsah dusíku a vodíku se měří v komoře tepelné vodivosti (obr. 3).

Buňka tepelné vodivosti ELEMENTRAC je založena na mikromechanickém křemíkovém čipu, který je spojen s membránou a pracuje nezávisle na referenčním proudu plynu. Pokud se změní tepelná vodivost plynu, například dusíkem uvolněným ze vzorku, mění se také topná kapacita potřebná pro ohřev membrány. To je indikováno měřicím signálem. Metoda je robustní a citlivá a zaručuje stabilní výsledky měření v širokém rozmezí koncentrací.

ELTRA 91205-1003#1116B ¹		
Weight [mg]	Oxygen [ppm]	Nitrogen [ppm]
102.7	893.2	100.8
103.4	917.2	101.8
102.7	892.0	105.1
101.9	878.9	98.4
103.5	886.7	93.9
103.2	904.5	97.8
102.3	908.8	96.5
103.8	882.9	103.3
103.4	860.7	99.7
103.4	877.8	94.0
Mean value	890.3	99.1
Deviation / relative deviation	16.7 / 1.9 %	3.7 / 3.8 %

¹ certified values: O: 890 ppm ± 50 ppm; N: 99 ppm ± 10 ppm

Tabulka 1 ukazuje typické výsledky pro současnou analýzu kyslíku a dusíku vzorku titanu.

3.2. Analýza C / S

V indukční peci analyzátoru **ELEMENTRAC CS-i** se vzorek roztaví v atmosféře čistého kyslíku, což způsobí, že síra bude reagovat s oxidem siřičitým (SO₂) a uhlík bude reagovat se směsí oxidu uhelnatého (CO) a oxidu uhličitýho (CO₂).

Spaliny prochází prachovým filtrem a absorberem vlhkosti pro čištění. V dalším kroku je v infračervených celách detekován oxid siřičitý. V analyzátoch **ELTRA CS-i** mohou být infračervené buňky s různými senzitivitami (vysoké / nízké) plně upraveny podle požadavků uživatele. Po oxidaci oxidu uhelnatého na oxid uhličitý a oxidu siřičitého na oxid sirový následují měření síry a uhlíku. Plyn SO₃ se odstraní celulózovou vlnou; obsah uhlíku je detekován infračervenými buňkami, které lze individuálně přizpůsobit. Analyzáto ELTRA mohou být vybaveny až 4 nezávislými infračervenými buňkami.

4. Závěr použití prvkové analýzy v aditivní výrobě

Nekovové prvky, jako je uhlík, síra, vodík, kyslík a dusík, ovlivňují fyzikální vlastnosti kovových materiálů. Tyto prvky mohou být nalezeny v práškových surovinách používaných pro aditivní výrobu nebo mohou být zavedeny do finálního produktu během výrobního procesu. Důkladná kontrola kvality by proto měla vždy sestávat z analýzy surovin a konečného produktu. Spalovací analýza nabízí pohodlné a spolehlivé řešení pro reprodukovatelné měření koncentrací prvků v rozmezí od několika ppm do procent.



Prvkový analyzátor ELTRA Elementrac CS-i

5. Uvolnění stresu v přímých procesech aditivní výroby

V přímém procesu se výchozí prášek selektivně roztaví a ztuhne na sobě, takže složitá trojrozměrná součást je přímo vyráběna po vrstvách.

Při tavení kovových prášků laserem (selektivní laserové tavení SLM – standardní označení: *Laser Powder Bed Fusion L-PBF*) je nutné následné tepelné zpracování vyrobených součástí.

Proces SLM je digitálně řízený, přímo z 3D CAD dat. Pro každou část CAD dat se na sestavovací desku před vybranými oblastmi nanese tenká rovnoměrná vrstva jemně prosetého kovového prášku (slitina titanu Ti6Al4V, kobalt chróm, nerezová ocel, slitiny niklu Inconel 625 a Inconel 718 a hliníková slitina AlSi10Mg). Prášek je následně přesně rozpuštěn laserem. Tento proces tavení se opakuje, vrstva po vrstvě, dokud není hotový díl hotový.

SLM lze použít pro velmi malé součásti a speciální funkce. Může reprodukovat geometrie, které by jinak nebylo možné opracovat, například uzavřené prostory. Vrstvy mohou být tenké až 20 mikronů a tolerance malých prvků mohou být až ± 50 mikronů.

V současné době jsou rychlost sestavení dílů využívajících proces SLM relativně pomalá. Náklady jsou také vysoké, protože surový kovový prášek musí být vyráběn pomocí kulového mlýna / mlýnku a před použitím proset a otestován. Současné stroje SLM vyžadují značné investice.



Pokud však má požadovaná součást rozměry do 250 mm x 250 mm x 350 mm, mohl by být tento proces perfektní pro organizace, které vyžadují rychlé prototypování nebo malá množství složitých nebo „nemožných“ součástí, které lze následně strojně vrtat, drážkovat, frézovat, vystružené, práškově lakované, malované, leštěné nebo eloxované.

Díly vyrobené přímou metodou výroby aditiv SLM vykazují vysoká zbytková napětí v důsledku místně koncentrovaného vstupu vysoké energie a tvorby vysokoteplotního gradientu pod taveninou.

Snížení zbytkového napětí vyžaduje následné tepelné zpracování s přesnou teplotní rovnoměrností. Za tímto účelem je součást udržována při určité teplotě po stanovenou dobu. Stupeň tepelného zpracování musí být přesně řízen, aby bylo možné cíleně nastavit mechanické parametry vybrané kovové slitiny účinným uvolněním zbytkových napětí.

Kromě toho se tepelné zpracování provádí v inertní atmosféře, aby se zajistilo, že slinovaná část není kontaminována molekulami kyslíku, což může změnit chemické a fyzikální vlastnosti finální části.

CARBOLITE GERO nabízí s použitím modifikované atmosféry pro všeobecné účely (GPCMA) produkt pro odbourávání stresu u vyráběných přísad, který minimalizuje denní provozní náklady, zabraňuje nežádoucí oxidaci a zajišťuje uniformitu teploty „nejlepší ve své třídě“.

K dispozici jsou různé velikosti (GPCMA / 37, GPCMA / 56, GPCMA / 117, GPCMA / 174, GPCMA / 208 a GPCMA / 245) s kapacitou pro 1 až 4 sestavovací rošty, aby bylo možné plně využít objem komory i při malých velikostech vzorku. Tato řada pecí může být volitelně specifikována pro splnění požadavků AMS2750E **Nadcap** třídy 1 pro letecký průmysl, pokud se používá s retortou Inconel nebo Haynes 230.

Stupeň tepelného zpracování probíhá v inertní atmosféře (obvykle dusíku a argonu [pro titan]). Hladina kyslíku může být snížena na 30 ppm v závislosti na aplikaci.

Řada **GPCMA** má vyhřívání spodní části kombinované s teplem shora a ze stran, aby se zlepšila rovnoměrnost teploty uvnitř retorty, kde jsou umístěny termočlánky. Umístění kaskádových ovládacích prvků uvnitř retort umožňuje rychlejší doby ohřevu, které mohou podstatně zkrátit doby zákaznických cyklů, pokud se používají ve spojení s volitelným nuceným chlazením.

Pro další zkrácení doby cyklu má pec GPCMA / 174 dvojité otočné dveře s blokováním teploty, které usnadňují rychlý, bezpečný a snadný přístup pro nakládání / vykládání pomocí vodou chlazeného silikonového gumového těsnění dveří, které udržuje upravenou atmosféru uvnitř komory během celého procesu tepelného zpracování.

Závěr

S GPCMA nabízí CARBOLITE GERO produkt pro odbourávání stresu u vyráběných aditivních dílů, který minimalizuje denní provozní náklady pro naše zákazníky, zabraňuje nežádoucí oxidaci a zajišťuje uniformitu teploty „**nejlepší ve své třídě**“. Nejdůležitější je, že výrobní cykly jsou minimalizovány díky ohřevu ze všech stran, volitelnému nucenému chlazení a jednoduchému nakládání a vykládání prostřednictvím jedinečných vodou chlazených silikonem utěsněných dvojitých otočných dveří.

