

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 248385 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **445665**

(22) Data zgłoszenia: **2023.07.24**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2025.01.27 BUP 04/2025**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.12.08 WUP 49/2025**

(51) MKP:

G01N 21/47 (2006.01)

G01N 21/01 (2006.01)

G01N 33/20 (2019.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

KONRAD GRUBER, Wrocław, PL

IRYNA SMOLINA, Wrocław, PL

WOJCIECH STOPYRA, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Elżbieta Biały, Wrocław, PL

(54) Tytuł:

Sposób kontroli powierzchniowego utlenienia proszku metalowego

PL 248385 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób kontroli powierzchniowego utlenienia proszku metalowego znajdujący zastosowanie przy kontroli jakości proszków metalowych, w szczególności sferycznych proszków metalowych wykorzystywanych do wytwarzania przyrostowego (druku 3D). Sposób może mieć zastosowanie do kontroli utlenienia powierzchni proszków metalowych w różnych scenariuszach. W szczególności w warunkach laboratoryjnych, warunkach produkcyjnych oraz po odpowiednim przystosowaniu, sposób może zostać zintegrowany z systemami wytwarzającymi i/lub przetwarzającymi proszki metalowe. Jednym ze zintegrowanych zastosowań sposobu jest integracja z drukarkami 3D do wytwarzania przyrostowego metodą fuzji łoża proszkowego – ang. Powder Bed Fusion (PBF), w tym metodą PBF – LB/M (fuzja łoża proszkowego proszków metali za pomocą wiązki laserowej), zgodnie z normą ISO/ASTM 52911-1:2019. W takim zintegrowanym układzie wchodzący w skład wynalazku układ pomiarowy może być umieszczony na układzie wyrównującym proszek metalowy, a pomiar odbywać się w czasie rzeczywistym, w trakcie standardowego nakładania warstw proszku metalowego warstwa po warstwie. Sposób przeznaczony jest do kontroli proszków o wielkości cząsteczek w zakresie od 0.1 μm do 1 mm.

Sposób ma zastosowanie do wszystkich proszków metali, które charakteryzują się wzrostem poziomu utlenienia powierzchni w czasie zależnym od warunków przetwarzania, transportowania czy składowania. Do takich proszków zaliczają się między innymi proszki stalowe, proszki stopów aluminium, proszki stopów tytanu, proszki stopów niklu, proszki stopów miedzi.

Celem kontroli utlenienia powierzchni proszku metalowego jest wykrywanie różnic pomiędzy partiami/wariantami proszków metalowych, które charakteryzują się jednakowym składem chemicznym, rozkładem frakcji oraz innymi właściwościami fizyko-chemicznymi, ale ich wytwarzanie, wykorzystanie do procesów przemysłowych, magazynowanie oraz inne operacje transportowo-produkcyjno-logistyczne mogły spowodować różne utlenienie się ich powierzchni.

Dotychczas kontroli utlenienia powierzchni proszku metalowego można było dokonać następującymi sposobami. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS) i spektroskopia elektronów Augera (AES) umożliwiają identyfikację i ilościowe określenie utlenionych składników powierzchniowych poprzez naświetlanie powierzchni promieniowaniem rentgenowskim lub bombardowanie jej wiązką elektronów, a następnie analizę emitowanych elektronów. Spektroskopia Ramana mierzy promieniowanie rozproszenia Ramana, dostarczając informacji o składzie chemicznym i charakterystyce strukturalnej materiałów. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) z przystawką do spektroskopii rentgenowskiej EDS dostarcza obrazów wysokiej rozdzielczości i informacji o składzie pierwiastkowym, w tym o obecności tlenków metali. Dyfrakcja rentgenowska (XRD) pozwala na określenie struktury krystalograficznej materiałów oraz identyfikację i ilościowe określenie stopnia utlenienia. Analiza wagowa polega na pomiarze zmiany masy próbki przed i po wystawieniu na działanie środowiska utleniającego, co umożliwia określenie stopnia utlenienia. Metoda ICP (plazmowa spektrometria emisyjna) pozwala na oznaczanie zawartości różnych pierwiastków, w tym tlenu, w analizowanych próbkach. Metoda Inert Gas Fusion (IGF) polega na stopieniu próbki w atmosferze gazu obojętnego i przechwyceniu uwolnionego tlenu, co umożliwia jego pomiar. Wszystkie powyższe metody są wysokospecjalistyczne, wymagają zaawansowanej infrastruktury, przeszkolonego personelu oraz są dostępne głównie w specjalistycznych laboratoriach. Powyższe metody, ze względu na ich złożoną zasadę działania oraz zaawansowaną aparaturę, nie mają możliwości praktycznej na zintegrowanie z systemami wytwarzającymi i przetwarzającymi proszki metali.

Z Molenda J. et. al. „Ocena przydatności pomiaru refleksyjności światła widzialnego z wykorzystaniem sfery integrującej do badania zawartości niewypalonego węgla w lotnych popiołach” Chemik 2011, 65(7), pp. 615–620 znane jest do realizacji powyższego zadania wykorzystanie kuli całkującej, której spodnie otwarcie zamyka się badaną próbką. Badaną próbkę oświetla się światłem rozproszonym i mierzy się refleksyjność, porównując ją z wzorcem refleksyjności, wedle którego skalibrowany jest układ pomiarowy.

Z japońskiego zgłoszenia patentowego JPH1183628A znany jest sposób oceny składu gleby na podstawie widma optycznego odbitego światła rozpraszającego z wykorzystaniem sfery integrującej w postaci kuli całkującej.

Problemem jaki stoi do rozwiązania przed przedmiotowym wynalazkiem jest rozwiązanie pozwalające na zastosowanie wskazanego powyżej pomiaru refleksyjności światła widzialnego z wykorzystaniem

sfery integrującej w postaci kuli całkującej do pomiaru stopnia utlenienia powierzchni proszku metalowego.

Celem wynalazku jest przeniesienie techniki pomiaru reflektancji w nowy obszar zastosowań. W odróżnieniu od znanych analiz, celem jest taka jej adaptacja, by umożliwić ilościowe, a nie tylko jakościowe, określenie stopnia utlenienia powierzchni proszków metali, pozwalając po kalibracji na wyrażenie go precyzyjną wartością liczbową.

Celem według wynalazku jest sposób, który umożliwi szybką i ekonomiczną detekcję jakościowych oraz ilościowych różnic pomiędzy partiami/wariantami proszków, pod kątem stopnia utleniania ich powierzchni. I tak, rozwiązanie według wynalazku ma umożliwić porównanie ze sobą różnych partii proszków metalowych, które różnią się poziomem utlenienia powierzchni dla określenia w sposób jakościowy, który z proszków charakteryzuje się wyższym utlenieniem powierzchni, lub umożliwić określenie ilościowego poziomu tlenu w badanym proszku.

Sposób kontroli powierzchniowego utlenienia proszku metalowego, **według wynalazku charakteryzuje się tym**, iż w układzie pomiarowym złożonym z otwartej od spodu kuli całkującej, spektrometru oraz urządzenia do przetwarzania danych dokonuje się pomiaru reflektancji próbki proszku metalowego, przy czym pomiaru reflektancji próbki proszku metalowego dokonuje się w wyżej wymienionej kuli całkującej, której całe spodnie otwarcie zamyka się, podstawianą pod nią, równomiernie płaską warstwą próbki proszku metalowego o grubości dwukrotnie większej niż maksymalna średnica cząstek proszku metalowego i w której wyrównaną wierzchnią powierzchnią próbki proszku metalowego oświetla się światłem rozproszonym, przy czym światło odbite od powierzchni próbki proszku metalowego przechwytywane jest przez wyjście optyczne ustawione pod kątem α wynoszącym 8° , a zmierzoną w kuli całkującej reflektancję próbki proszku metalowego porównuje się ze wzorcem reflektancji, wedle którego skalibrowany jest układ pomiarowy.

Partie proszków metalowych, które różnią się między sobą stopniem utlenienia powierzchniowego, mierzonym na przykład jako procent wagowy zawartości tlenu w całkowitym składzie chemicznym proszku, wykazują silną korelację pomiędzy procentową zawartością wagową tlenu a reflektancją ich powierzchni w świetle rozproszonym. Wraz ze wzrostem poziomu tlenu reflektancja proszku metalowego spada liniowo, a to pozwala w sposób jakościowy określić, która partia/wariant proszku metalowego charakteryzuje się wyższym utlenieniem powierzchni, oraz w sposób ilościowy oszacować wartość utlenienia. Tak więc, sposób według wynalazku pozwala na detekcję jakościowych oraz ilościowych różnic pomiędzy poszczególnymi partiami/wariantami proszków pod kątem stopnia ich utlenienia powierzchniowego, wykorzystując właściwości optyczne proszków. Pomiar reflektancji powierzchni proszku w świetle rozproszonym dla różnych partii/wariantów badanego proszku umożliwia ich jakościowe oraz ilościowe porównanie. Dla kalibracji układu pomiarowego zestawia się średnią reflektancję proszków w świetle rozproszonym z udziałem wagowym tlenu, zmierzoną metodą spektrometryczną lub metodą spalania, przez co uzyskuje się liniową korelację zawartości tlenu w odniesieniu do reflektancji, jeśli tą korelację przedstawi się w układzie półlogarytmicznym.

Przedmiot według wynalazku został bliżej objaśniony w oparciu o rysunek, na którym fig. 1 przedstawia wykres średniej reflektancji proszków metalowych w zakresie światła o długości fali od 900 do 1100 nm w zależności od udziału wagowego (ppm) tlenu w składzie chemicznym proszku metalowego dla trzech różnych proszków stopu tytanu na pięciu poziomach utlenienia powierzchni, fig. 2 wykres średniej reflektancji proszków metalowych w zakresie światła o długości fali od 900 do 1100 nm w zależności od udziału wagowego (ppm) tlenu w składzie chemicznym proszku metalowego dla trzech różnych proszków stopów niklu na pięciu poziomach utlenienia powierzchni, a fig. 3 układ pomiarowy do realizacji sposobu według wynalazku.

Przykład 1

Opisany w niniejszym przykładzie pierwszym według wynalazku sposób pozwala na określenie w sposób jakościowy, który z badanych proszków metalowych charakteryzuje się wyższym utlenieniem powierzchni. W niniejszym przykładzie realizacji próbkę 1 badanego proszku metalowego wsypuje się do otwartego od góry pojemnika 2. Badanym proszkiem zasypuje się całą przestrzeń pojemnika 2. Wierzchnią warstwę próbki 1 proszku metalowego wyrównuje się listwą zgarniającą tak, aby wierzchnia jej powierzchnia była równomiernie płaska. Grubość warstwy próbki 1 proszku metalowego musi być przynajmniej dwukrotnie większa niż maksymalna średnica cząstek proszku metalowego. Pojemnik 2 z powyższą próbką 1 proszku metalowego umieszcza się pod otwartą od dołu kulą całkującą 3 ze zintegrowanym źródłem światła 4 i przesłoną rozpraszającą 5. Powierzchnia próbki 1 proszku metalowego pod kulą całkującą 3 zajmuje całą otwartą ścianę kuli całkującej 3. Na potrzeby rozwiązania według

wynalazku stosuje się kulę całkującą 3, której powierzchnia wewnętrzna wykonana jest z materiału o wysokiej refleksyjności. Powyższe umożliwia rozproszenie światła wewnątrz kuli całkującej 3 i oświetlenie próbki 1 proszku metalowego. Światło odbite od powierzchni próbki 1 proszku metalowego jest przechwytywane przez wyjście optyczne 6 ustawione pod kątem α wynoszącym 8° , a następnie przesyłane światłowodem 7 do spektrometru 8 zbudowanego z kamery CCD 8a oraz monochromatora 8b. Ze spektrometru 8 sygnał światła odbitego od powierzchni próbki 1 proszku metalowego jest następnie przesyłany w formie cyfrowej do urządzenia do przetwarzania danych 9. Określenie refleksyjności próbki 1 proszku metalowego polega na określeniu natężenia światła odbitego od powierzchni wierzchniej warstwy próbki 1 proszku metalowego umiejscowionego pod kulą całkującą 3, przy wybranych długościach fal (w zależności od zastosowanego źródła światła 4, spektrometru 8, w tym monochromatora 8b), a następnie porównaniu natężenia zmierzonego dla próbki 1 proszku metalowego z natężeniem światła zmierzonym dla wzorca refleksyjności. Przed powyższymi czynnościami dokonuje się kalibracji układu pomiarowego z wykorzystaniem wzorca refleksyjności o wysokiej, znanej refleksyjności. Kalibracji układu pomiarowego dokonuje się w sposób tożsamy z wyżej przedstawionym. Wzorec refleksyjności stanowi proszek metalowy, dla którego w przedmiotowym układzie pomiarowym dokonano pomiaru poziomu refleksyjności i dla którego dotychczas znaną metodą ustalono poziom utlenienia.

Przykład 2

Opisany w niniejszym przykładzie drugim według wynalazku sposób pozwala na określenie ilościowego poziomu tlenu w badanym proszku. Sposób według niniejszego przykładu wykonania różni się od sposobu realizacji pierwszego tym, iż odmiennie dokonywana jest kalibracja układu pomiarowego. Dla wykonania analizy ilościowej zależności refleksyjności i poziomu utlenienia powierzchni próbki 1 proszku metalowego wykonuje się co najmniej kilka pomiarów kalibracyjnych dla proszków metalowych o różnym utlenieniu, a następnie wykonuje się dopasowanie liniowe w układzie półlogarytmicznym. Poziom tlenu wyrażony procentem wagowym jest przedstawiony na osi logarytmicznej, a jego procentowa zawartość dla próby kalibracyjnej jest oszacowana za pomocą innej metody pozwalającej na określenie składu chemicznego powierzchni proszku metalowego, na przykład metody spektrometrycznej bądź spalania. Po zbudowaniu wzorca refleksyjności dla każdej kolejnej badanej próbki 1 proszku metalowego szacowanie zawartości tlenu w próbce 1 proszku metalowym odbywa się poprzez podstawienie zmierzonej refleksyjności do wzoru funkcji liniowej otrzymanej na podstawie dopasowania liniowego podczas kalibracji.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób kontroli powierzchniowego utlenienia proszku metalowego, **znamienny tym**, że w układzie pomiarowym złożonym z otwartej od spodu kuli całkującej (3), spektrometru (8) oraz urządzenia do przetwarzania danych (9) dokonuje się pomiaru refleksyjności próbki (1) proszku metalowego, przy czym pomiaru refleksyjności próbki (1) proszku metalowego dokonuje się w wyżej wymienionej kuli całkującej (3), której całe spodnie otwarcie zamyka się, podstawianą pod nią, równomiernie płaską warstwą próbki (1) proszku metalowego o grubości dwukrotnie większej niż maksymalna średnica cząstek proszku metalowego i w której wyrównaną powierzchnią powierzchnię próbki (1) proszku metalowego oświetla się światłem rozproszonym, przy czym światło odbite od powierzchni próbki (1) proszku metalowego przechwytywane jest przez wyjście optyczne (6) ustawione pod kątem α wynoszącym 8° , a zmierzoną w kuli całkującej (3) refleksyjność próbki (1) proszku metalowego porównuje się ze wzorcem refleksyjności, wedle którego skalibrowany jest układ pomiarowy.

Rysunki

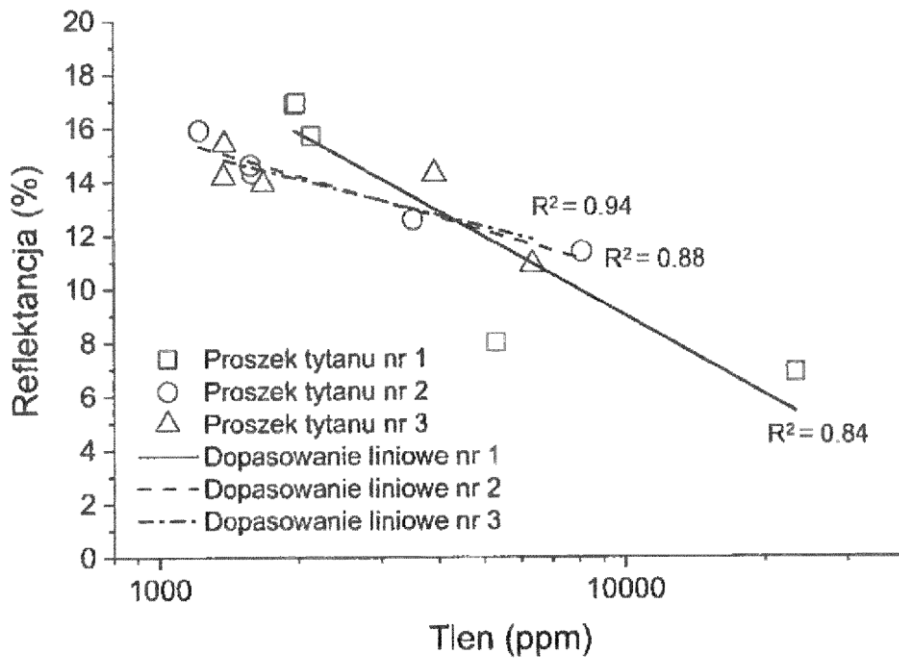


Fig. 1

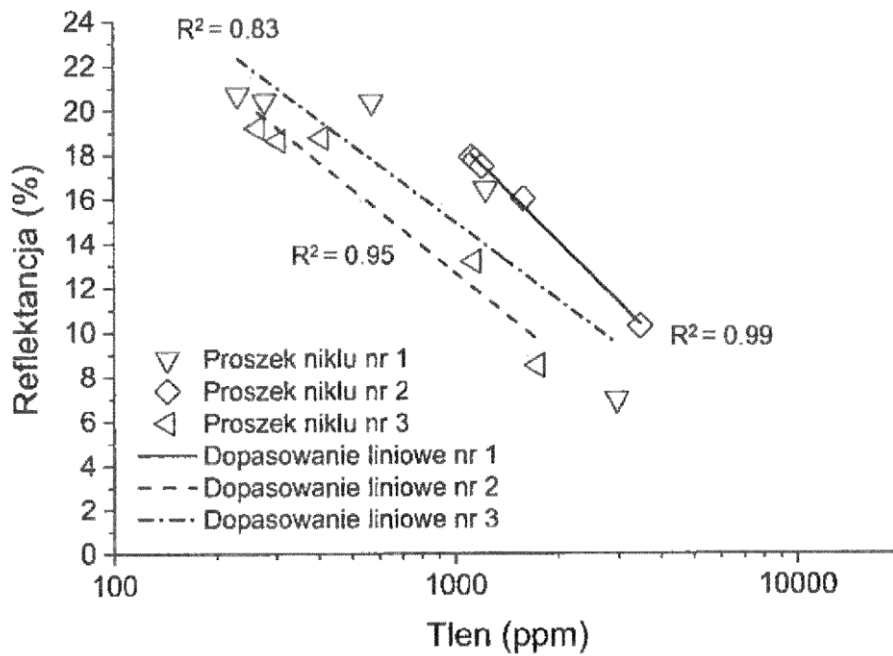


Fig. 2

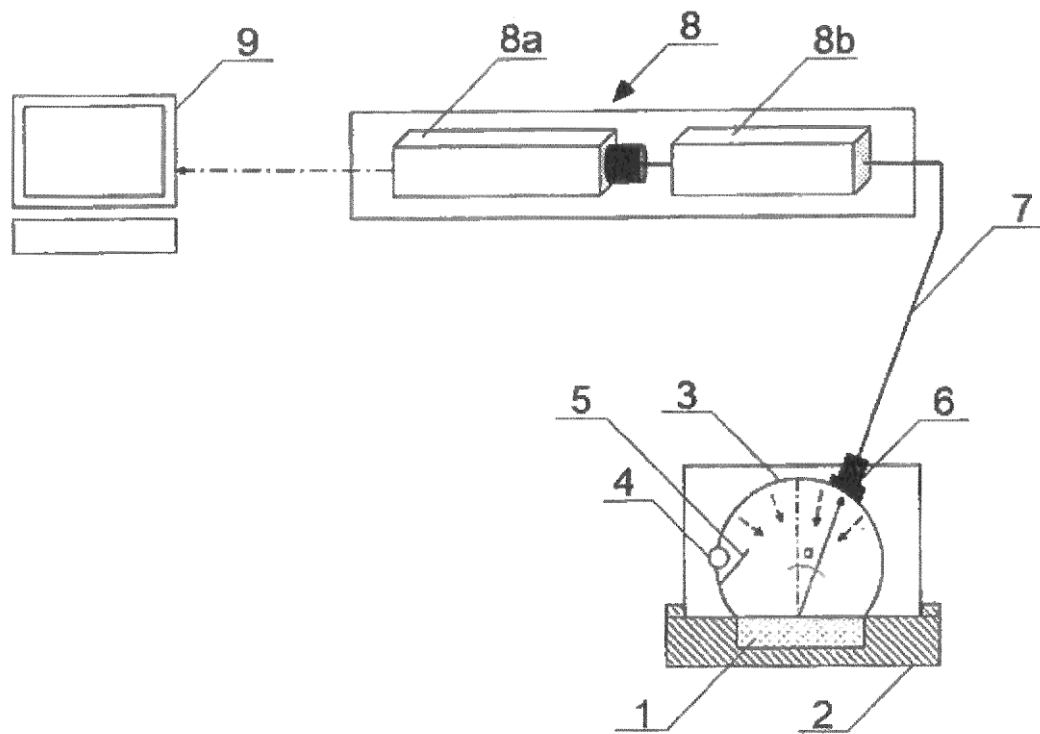


Fig. 3