

УДК 54.062; 543.07; 543.067.4

СПЕКТРОМЕТРИЯ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ АНАЛИЗА СОСТАВА ИЗДЕЛИЙ В ПРОЦЕССЕ КОАКСИАЛЬНОЙ ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКИ

П.А. Сдвиженский^{1,2,*}, В.Н. Леднев^{1,2}, Р.Д. Асютин³, М.Я. Гришин^{1,4}, С.М. Першин¹

(¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова, РАН; ² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»; ³ Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана; ⁴ Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет); *e-mail: pausdw@gmail.com)

Продемонстрирована возможность количественного многоэлементного анализа композиционного износостойкого покрытия (частицы карбида вольфрама в хромоникелевой матрице) в процессе его синтеза методом коаксиальной лазерной наплавки. Разработанный зонд спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы (СЛИП) был использован для онлайн-анализа содержания углерода, вольфрама и никеля в процессе нанесения износостойкого покрытия. Продемонстрировано хорошее совпадение результатов онлайн-СЛИП-измерений с результатами офлайн-анализов стандартными методами (рентгеновской флуоресцентной спектроскопией, рентгеноспектральным электронно-зондовым микроанализом, методом окислительного (в токе кислорода) плавления на газоанализаторе фирмы «LECO»).

Ключевые слова: спектроскопия лазерно-индуцированной плазмы, лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия, аддитивные технологии, лазерная наплавка, износостойкое покрытие.

Список сокращений: СЛИП – спектроскопия лазерно-индуцированной плазмы, РСМА – рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ, РФА – рентгенофлуоресцентный анализ.

Развитие аддитивных технологий открывает новые возможности для развития многих отраслей производства и машиностроения. Возможность создания отдельных металлических деталей с использованием аддитивных технологий позволяет существенно сократить время и трудоемкость отдельных технологических процессов [1]. Быстрое прототипирование, создание деталей непосредственно из цифровой модели, экономия материалов и ресурсов, возможность выращивания изделий с уникальными геометрическими и физико-механическими свойствами и многие другие преимущества делают аддитивные технологии одной из наиболее приоритетных областей в машиностроении [2]. Однако в настоящий момент сложно добиться высокого качества изготовления металлических изделий (высокой воспроизводимости механических свойств и др.), получаемых аддитивными методами. Это обусловлено сложностью и высокой скоростью физических процессов в точке, где проходит синтез металлического изделия (температура нагрева до 3000 К, высокая скорость охлаждения до 10⁵ К/с) [3, 4]. Установление непрерывного контроля могло

бы позволить вовремя обнаруживать возможные дефекты синтезируемого изделия и сократить затраты на материал и электроэнергию.

К одному из технологических приемов аддитивного производства относится процесс прямого металлического выращивания, например метод лазерной наплавки, который активно используют на производстве как для выращивания отдельных деталей, так и для ремонта и восстановления изношенных поверхностей инструмента путем нанесения различных функциональных покрытий. Возможность корректировать параметры излучения (плотность мощности, длительность воздействия) в широком диапазоне позволяет наносить покрытия как на локальные участки деталей, так и на габаритные изделия [3]. Состав и свойства наносимого покрытия зависят от условий эксплуатации и предназначения восстанавливаемого инструмента. Так, для реконструкции оборудования горнодобывающей промышленности синтезируют покрытие на основе сплава никеля, армированного частицами карбида вольфрама, которые обеспечивают высокую твердость и износостойкость поверхности детали [5].

Обычно на производстве, где используют технологии наплавки, для контроля синтезируемых покрытий используют методы, требующие ручного отбора проб, с последующим анализом устоявшимися способами в лабораторных условиях. Так, широко распространенный метод РФА не может использоваться в случае высокотемпературных образцов и обычно требует их предварительной обработки, например шлифования поверхности [6].

РСМА представляет собой стандартный метод, характеризующий продукты аддитивного производства, но для применения РСМА требуются условия высокого вакуума, что означает невозможность проведения анализа в условиях производственного цеха, а объем вакуумируемой камеры микроскопа накладывает ограничения на размеры образца (требуется пробоподготовка). Кроме того, методы, основанные на рентгеновской спектроскопии (РФА, РСМА и т.д.), как правило, имеют низкую чувствительность к легким элементам, хотя эти элементы могут быть ключевыми компонентами, определяющими механические свойства синтезированных образцов. Например, углерод, будучи ключевым элементом, определяет высокую износостойкость покрытий из никелевого сплава, армированных частицами карбида вольфрама [7]. Для достижения наилучших механических свойств (твердость, прочность, устойчивость к трещинообразованию) важно, чтобы содержание твердых частиц карбида вольфрама находилось в заданном диапазоне концентраций [5]. Поэтому проведение таких процедур, как мониторинг и детектирование проблем наплавки в реальном времени, важно для повышения качества производства изделий по аддитивным технологиям. В настоящей работе использована спектрометрия лазерно-индуцированной плазмы (СЛИП) для многоэлементного анализа синтезируемого покрытия в режиме реального времени. Метод позволяет проводить качественный и количественный многоэлементный анализ дистанци-

онно, что актуально в агрессивных условиях лазерной наплавки (высокая температура, пылеобразование). Применение СЛИП делает возможным анализ легких элементов, а благодаря небольшому объему испаряемого вещества не оказывает влияния на форму и свойства синтезируемой детали. Эти преимущества делают СЛИП мощным инструментом, который можно применять для контроля процесса выращивания покрытия методами лазерной наплавки.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили на установке коаксиальной лазерной плавки, состоящей из промышленного робота-манипулятора («IRB-2400», «ABB»), на котором установлена технологическая голова для коаксиальной лазерной наплавки («УС-50», «Precitec»). Точность позиционирования технологической головы составляет 100 мкм. Излучение непрерывного волоконного лазера (1070 нм, 2 кВт, «YLS-5», «IPG Photonics»), передаваемое с помощью волоконного кабеля в технологическую голову, фокусировали на поверхность образца в пятно диаметром 2 мм в атмосфере аргона. Порошки никелевого сплава и карбида вольфрама засыпали в порошок питатель («PF-2/2», «GTV»), который создавал требуемый поток частиц в атмосфере аргона для их транспортировки по тефлоновым трубкам в технологическую голову. Валики износостойкого покрытия наносили при мощности лазера 1,2 кВт, скорости потока металлических порошков никелевого сплава и карбида вольфрама, равной 80 и 12 г/мин соответственно, и скорости перемещения технологической головы, равной 5 мм/с. При необходимости изменяли скорость потока порошка карбида вольфрама в диапазоне от 8 до 28 г/мин [5]. Составы исходных металлических порошков по паспортам приведены в табл. 1. Отдельные валики наплавляли на стальные пластины (ст3), формируя серии валиков прямоугольной формы, для последующего изучения стандартными методами, которые

Таблица 1

Составы исходных металлических порошков (никелевый сплав 1560, карбид вольфрама 4590, производитель Hoganas)

Порошок	Fe	Ni	Co	C	Cr	Mn	Si	B	W
Никелевый сплав	3,65	основа	–	0,69	14,07	–	4,42	3,2	–
Карбид вольфрама (WC)	–	–	12,1	5,4	–	–	–	–	основа

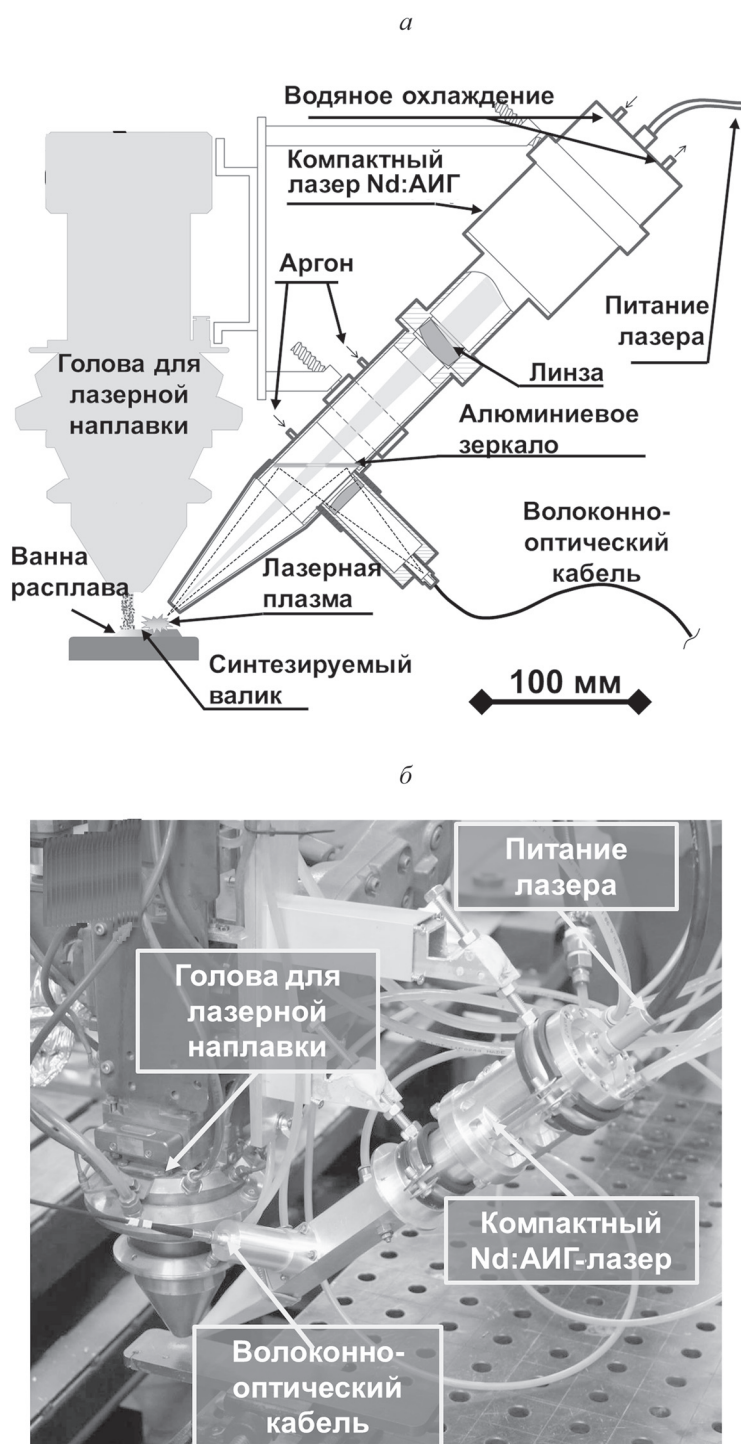


Рис. 1. Схема (а) и фотография (б) технологической головы коаксиальной лазерной наплавки, оборудованной зондом спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы (СЛИП)

требуют предварительной подготовки пробы (рентгенофлуоресцентная спектрометрия, рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ, метод окислительного плавления). Рентгенофлуоресцентный анализ проводили с помощью спектрометра «Thermo Scientific Niton XL2». Для рентгеноспектрального микро-

анализа использовали сканирующий электронный микроскоп «TESCA VEGA LMH», оборудованный системой энергодисперсионного анализа «Oxford Instruments AZtecEnergy». Анализ углерода осуществляли методом окислительного (в токе кислорода) плавления на газоанализаторе «CS-600» фирмы «LECO».

Был разработан СЛИП-зонд (рис. 1) на основе компактного импульсного лазера Nd:АИГ с диодной накачкой и кварцевой оптической системой для сбора излучения и доставки в спектрометр, оборудованный стробируемой камерой. Зонд закреплен на технологической голове, при этом предусмотрена возможность юстировки его положения для выбора зоны пробоотбора (впереди расплава, в ванне расплава, в застывшем валике). Для возбуждения лазерной плазмы был использован компактный лазер Nd:АИГ [8]. Для СЛИП-зонда выбрали соосную оптическую схему (рис. 1). Излучение плазмы собирали с помощью кварцевой линзы и проецировали на торец семижильного кварцевого волоконного кабеля (10 м), в котором волокна были собраны в круг на входе и упорядочены в линию на выходном торце. Выходной торец волоконного кабеля совмещали с входной щелью спектрометра. Использовали спектрометр «Shamrock 303i» («Andor»), позволяющий регистрировать спектры в широком спектральном диапазоне. Он снабжен стробируемым детектором на основе ПЗС-матрицы с усилителем яркости, который отличается высокой чувствительностью и позволяет выбирать момент регистрации лазерной плазмы. Процесс был полностью автоматизирован и запускался по команде оператора, управляющего процессом наплавки. Эксперимент с выбранной соосной схемой СЛИП-зонда показал, что регистрируемые СЛИП-сигналы, а также температура лазерной плазмы не зависят от геометрических размеров единичного валика. Это позволяет проводить количественные СЛИП-измерения вне зависимости от размеров валика, т.е. от выбранных условий его нанесения (скорость

подачи порошка, линейная скорость синтеза валика и др.).

Результаты и обсуждение

Представительный анализ элементного состава износостойких покрытий в режиме реального времени представляет собой сложную техническую проблему, так как распределение частиц карбида вольфрама в верхнем слое валика синтезируемого покрытия неоднородно. Так, доля частиц карбида вольфрама снижена в верхнем слое толщиной 40–50 мкм [9]. Эта проблема возникает при осуществлении многих методов экспресс-анализа (например, рентгеновского флуоресцентного анализа), поэтому необходима предварительная подготовка (шлифовка) поверхности образца перед измерениями. Глубина лазерного пробоотбора не превышает 3 мкм, что в случае абляции поверхности застывшего валика может привести к искажению результатов анализа. Одно из преимуществ СЛИП заключается в возможности онлайн-анализа элементного состава объекта при высокой температуре, например ванны расплава, где эффективно перемешиваются компоненты будущего покрытия.

Проведено изучение эволюции спектров и свойств лазерной плазмы при абляции в области расплава и на поверхности застывшего валика. Обнаружено увеличение интенсивности линий в спектре плазмы при абляции расплава по сравнению с твердым материалом, а также увеличение температуры плазмы. Для проверки возможного изменения свойств валика при абляции ванны расплава его наплавляли во время лазерного пробоотбора (частота следования импульсов 10 Гц), а затем выключали

Т а б л и ц а 2

Сопоставление результатов СЛИП-измерений в процессе синтеза покрытия с результатами анализа устоявшимися методами анализа после пробоподготовки

Скорость подачи частиц карбида вольфрама, г/с	Содержание W, мас. %		Содержание C, мас. %	
	СЛИП	РФА	СЛИП	метод окислительного плавления
12,5	31,90 ± 4,12	33,36 ± 1,22	1,54 ± 0,16	1,60 ± 0,02
20,5	48,58 ± 5,07	50,14 ± 1,13	2,36 ± 0,20	2,18 ± 0,02
28,5	67,11 ± 3,54	68,61 ± 1,97	2,89 ± 0,36	2,91 ± 0,04

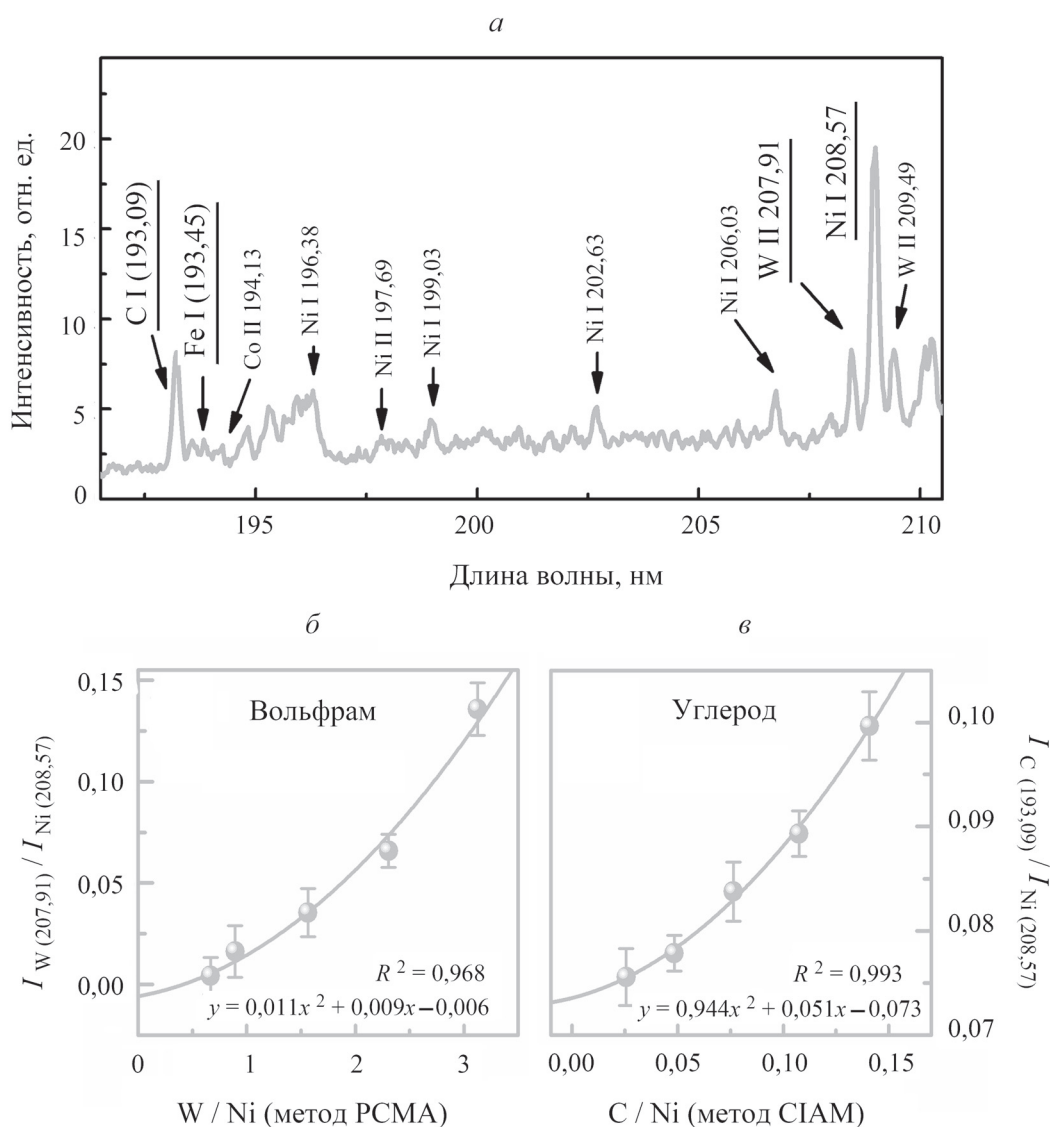


Рис. 2. Спектр лазерной плазмы с линиями основных элементов (а) (подчеркиванием отмечены аналитические линии), градуировочный график для вольфрама (б), градуировочный график для углерода (в). EDX – energy X-ray dispersive spectroscopy/рентгеноспектральный микроанализ (РСМА); СИАМ – combustion infrared absorption method / методом окислительного (в токе кислорода) плавления

импульсный лазер. После изучения изображений с оптического и электронного микроскопов пришли к выводу, что абляция не повреждает валик, поскольку не удастся зарегистрировать в нем какие-либо дефекты. Следовательно, лазерный пробоотбор не влияет на механические свойства синтезируемого износостойкого покрытия.

СЛИП-зонд был откалиброван для количественного многоэлементного анализа. Для этого были наплавлены образцы, состоящие из нескольких параллельных валиков с перекрытием между собой. В процессе синтеза образцов проводили СЛИП-измерения в ванне расплава.

Затем полученные образцы шлифовали с помощью алмазного круга, а далее определяли содержание вольфрама, никеля и железа методами РСМА и РФА. Анализ легких элементов – одно из преимуществ метода СЛИП, поэтому полученные образцы анализировали на содержание углерода методом окислительного (в токе кислорода) плавления (combustion infrared absorption method, СИАМ) на газоанализаторе «CS-600» (фирма «LECO»). Градуировочные графики для вольфрама и углерода представлены на рис. 2.

Для проверки СЛИП-зонда был проведен онлайн-анализ во время получения валика с варьируемой подачей потока частиц карбида

вольфрама. После охлаждения до комнатной температуры образцы были вырезаны и проанализированы на никель и вольфрам с помощью переносного рентгенофлуоресцентного спектрометра «Niton XL2» («Thermo Scientific»). Содержание углерода установлено методом окислительного (в токе кислорода) плавления на газоанализаторе фирмы «LECO». Синтезированное покрытие неоднородно. Характерный размер неоднородности (размер частиц карбида вольфрама, расстояние между его отдельными частицами) составляет 80–100 мкм. Площадь сбора сигнала для РФА ограничена специальной щелевой насадкой размером 4×10 мм. Для РСМА площадь сбора определяется областью сканирования электронного пучка. Мы выбрали область сканирования 2×5 мм. Для метода СЛИП площадь сбора сигнала определяется пятном фокусировки лазерного пучка. В нашем случае диаметр пятна составлял 500 мкм. Для улучшения воспроизводимости СЛИП-измерений проводили суммирование по 10 лазерным импульсам, т.е. анализировали состав ванны расплава один раз в 1 с. У каждого из методов площадь сбора сигнала превышала характерный размер неоднородности для обеспечения представительности анализа. Получено хорошее совпадение результатов онлайн-СЛИП-анализа и стандартных методов. Срав-

нение результатов определения вольфрама и углерода методом СЛИП в режиме реального времени с результатами, полученными устойчивыми методами, приведены в табл. 2.

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность использования СЛИП для количественного многоэлементного анализа композиционного износостойкого покрытия (частицы карбида вольфрама в хромоникелевой матрице) в процессе его синтеза методом коаксиальной лазерной наплавки. Для реализации данной задачи разработан СЛИП-зонд, помещенный на технологическую голову установки коаксиальной лазерной наплавки. С использованием этого зонда реализован количественный многоэлементный анализ состава наплавляемых покрытий в режиме реального времени. Результаты определения вольфрама, никеля и углерода согласуются с данными, полученными с применением устойчивых методов анализа (рентгенофлуоресцентный метод анализа, рентгеноспектральный микроанализ, метод окислительного плавления).

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Российскому научному фонду (проект № 16-19-10656).

Конфликта интересов нет.

Дополнительных материалов нет.

Дополнительной информации нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tapia G., Elwany A.* // J. Manufacturing Science and Engineering. 2014. Vol. 136. N 6. P. 060801. (doi: 10.1115/1.4028540).
2. *Frazier W.E.* // J. Materials Engineering and Performance. 2014. Vol. 23. N. 6. P. 1917–1928. (https://doi.org/10.1007/s11665-014-0958-z).
3. *Dinda G.P., Dasgupta A.K.* // J. Mazumder. “Laser aided direct metal deposition of Inconel 625 superalloy: Microstructural evolution and thermal stability.” Materials Science and Engineering. 2009. A 509.1–2. P. 98 (https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.01.009).
4. *Gladush G.G., Smurov I.* Physics of laser materials processing: theory and experiment. Vol. 146. Springer Science & Business Media, 2011.
5. *Grigoryants A.G., Stavertiy A.Y., Bazaleeva K.O., Yudina T.Y., Smirnova N.A., Tretyakov R.S., Misyurov A.I.* // Weld. Int. 2016. P. 1 (doi:10.1080/09507116.2016.1213039).
6. *Sames W.J., List F.A., Pannala S., Dehoff R.R., Babu S.S.* // Int. Mater. Rev. 2016. Vol. 61. P. 315 (doi:10.1080/09506608.2015.1116649).
7. *Kok Y., Tan X.P., Wang P., Nai M.L.S., Loh N.H., Liu E., Tor S.B.* // Mater. Des. 2018. Vol. 139. P. 565. (doi:https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.021).
8. *Lednev V.N., Dormidonov A.E., Sdvizhenskii P.A., Grishin M.Ya., Fedorov A.N., Savvin A.D., Safronova E.S., Pershin S.M.* // J. Anal. At. Spectrom. 2018. Vol. 33. P. 294 (doi:10.1039/C7JA00319F).
9. *Elagina O.Y., Buklakov A.G., Vol'khin A.M., Bol'shakova E.V., Tret'yakov R.S., Nikiforov N.I.* // Chemical and Petroleum Engineering. 2014. Vol. 50. N 7–8. P. 468.

Поступила в редакцию 03.06.2019
Получена после доработки 25.06.2019
Принята к публикации 14.09.2019

LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY FOR ANALYSIS OF PRODUCTS DURING ITS SYNTHESIS BY COAXIAL LASER CLADDING**P.A. Sdvizhenskii^{1,2*}, V.N. Lednev^{1,2}, R.D. Asyutin³, M.Ya. Grishin^{1,4}, S.M. Pershin¹**

(¹ Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Science, Moscow, Russia; ² National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russia; ³ Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia; ⁴ Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Russia; *e-mail: pausdw@gmail.com)

The feasibility of quantitative multielemental analysis of a composite wear-resistant coating (nickel matrix reinforced with tungsten carbide) in the process of its synthesis by coaxial laser cladding has been demonstrated. Laser induced breakdown spectrometry (LIBS) probe was developed for online analysis of carbon, tungsten and nickel during the process of application a wear-resistant coating. A good coincidence of the online LIBS measurement results with the results by offline standard methods of analysis (X-ray fluorescence spectrometry, electron energy X-ray dispersive spectroscopy, gas analyzer via oxidizing melting in a ceramic crucible by LECO) was achieved.

Key words: laser induced breakdown spectroscopy, additive manufacturing, laser cladding, tungsten carbide, coating.

Сведения об авторах: *Сдвиженский Павел Александрович* – аспирант Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», мл. науч. сотр. Научного центра волновых исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (pausdw@gmail.com); *Леднев Василий Николаевич* – ст. науч. сотр. Научного центра волновых исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, канд. физ.-матем. наук (lednev@kapella.gpi.ru); *Асютин Роман Дмитриевич* – аспирант Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана (Asyutin.roman@gmail.com); *Гришин Михаил Ярославович* – аспирант Московского физико-технического института, мл. науч. сотр. Научного центра волновых исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (mikhail.grishin@phystech.edu); *Першин Сергей Михайлович* – глав. науч. сотр. Научного центра волновых исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, докт. физ.-матем. наук (pershin@kapella.gpi.ru).