

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

На правах рукописи

СДВИЖЕНСКИЙ ПАВЕЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

РАЗРАБОТКА МЕТОДА НЕПРЕРЫВНОГО КОНТРОЛЯ ХИМИЧЕСКОГО
СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ В ПРОЦЕССЕ
КОАКСИАЛЬНОЙ ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКИ

Специальность 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Кандидат физико-математических наук
В. Н. Леднев

Москва, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Аддитивные технологии получения металлических изделий	12
1.2 Коаксиальная лазерная наплавка.....	14
1.3 Композиционные износостойкие покрытия	16
1.4 Методы контроля в аддитивных технологиях	18
1.4.1 Лабораторные методы контроля химического состава.....	19
1.4.2 <i>In situ</i> контроль в аддитивных технологиях	24
1.5 Спектрометрия лазерно-индуцированной плазмы	26
1.5.1 <i>In situ</i> анализ спектрометрией лазерно-индуцированной плазмы	33
1.5.2 Спектрометрия лазерно-индуцированной плазмы для послойного химического анализа.....	35
1.6 Выводы по литературному обзору и постановка задачи для диссертационной работы	36
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	38
2.1 Экспериментальная установка коаксиальной лазерной наплавки.....	38
2.2 Порошковые материалы для коаксиальной лазерной наплавки	40
2.3 Система спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы для анализа в режиме реального времени	41
2.4 Лабораторная установка спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы	45
2.5 Вспомогательное оборудование	48

ГЛАВА 3. ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА НАПЛАВКИ ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ С ВАРЬИРУЕМЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА В НИКЕЛЕВОЙ МАТРИЦЕ	50
3.1 Подбор параметров лазерной наплавки	50
3.2 Испытания на износостойкость образцов покрытия	51
3.3 Исследования зон перемешивания	53
3.4 Выводы по главе 3	54
ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ГАЗОПОРОШКОВОЙ СТРУИ НА ВЫХОДЕ ИЗ КОАКСИАЛЬНОГО СОПЛА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ.....	55
4.1 Спектрометрия лазерной плазмы на частицах порошка.....	55
4.2 Оптимизация условий определения химического состава при анализе газопорошковой струи в процессе наплавки.....	59
4.3 Химический анализ состава газопорошковой струи в режиме реального времени.....	64
4.4 Выводы по главе 4.....	68
ГЛАВА 5. <i>IN SITU</i> ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ПРОЦЕССЕ ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКИ ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ С ВАРЬИРУЕМЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА.....	69
5.1 Влияние зоны пробоотбора на измерения методом спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы	69
5.2 Влияние ванны расплава на химический анализ методом СЛИП	75
5.2.1 Влияние температуры поверхности образца на аналитические возможности СЛИП	76
5.2.2 Влияние приповерхностной плазмы на процесс лазерной абляции и СЛИП-измерения.....	84

5.3 Методика <i>in situ</i> анализа в процессе получения покрытия с варьируемым содержанием карбида вольфрама	91
5.4 Онлайн-обнаружение дефектов в процессе лазерной наплавки	96
5.5 Выводы по главе 5	98
ГЛАВА 6. ЛАЗЕРНАЯ ДИАГНОСТИКА ГОТОВОГО ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ.....	100
6.1 Трехмерное картирование распределения элементов в готовом покрытии	100
6.2 Лазерный экспресс контроль распределения карбида вольфрама по толщине покрытия.....	104
6.3 Выводы по главе 6.....	121
ВЫВОДЫ	123
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	124
ПРИЛОЖЕНИЕ А	137
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	138
ПРИЛОЖЕНИЕ В	139
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	140

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

КМОП – комплементарная структура металл-оксид-полупроводник,
КСОПП – коэффициент среднеквадратичной ошибки с перекрестной проверкой,
МСВИ – масс-спектрометрия вторичных ионов,
ПЗС – прибор с зарядовой связью,
ПО – предел обнаружения,
РСМА – рентгеноспектральный микроанализ,
РФА – рентгенофлуоресцентный метод анализа,
СЛИП – спектрометрия лазерно-индуцированной плазмы,
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия,
ФГА – фракционный газовый анализ (методом окислительного плавления в керамическом тигле в индукционной печи с плавнем).

ВВЕДЕНИЕ

Развитие аддитивных технологий открывает перспективы для получения уникальных деталей, так как возможно создавать изделия сложной геометрии и управлять химическим составом в соответствии с заданным дизайном и требуемыми физическими и механическими параметрами. Однако на данный момент сложно добиться высокого качества изготовления изделия, получаемого аддитивными методами, вследствие нелинейного влияния многочисленных факторов на свойства детали или покрытия. Несомненно, что *in situ* химический анализ деталей во время их послойного изготовления является необходимым условием («обратной связью») для получения изделий высокого качества. До настоящей работы в литературе отсутствовала информация о методах, которые могли бы в режиме реального времени предоставлять информацию о химическом составе в каждой точке выращиваемого изделия.

В настоящее время широкое применение в промышленности находит метод прямого лазерного выращивания (Direct Metal Deposition, DMD) изделий и покрытий, в том числе с изменяемым химическим составом, что позволяет варьировать их функциональные свойства. Контроль химического состава синтезируемых изделий проводят уже после получения детали с использованием методов, которые требуют трудоемкой процедуры подготовки пробы для анализа с разрушением исходного образца. В связи с этим, актуальной задачей является разработка метода непрерывного контроля химического состава с использованием спектromетрии лазерно-индуцированной плазмы. Данный метод позволяет проводить дистанционные измерения химического состава объектов в сложных условиях, но он не был применен ранее для аддитивных технологий.

Актуальность диссертационной работы подтверждается выполнением ее в рамках следующих проектов:

- проект Российского научного фонда № 16-19-10656 «Спектromетрия лазерно-индуцированной плазмы для анализа состава и управления технологией

лазерной наплавки металлических изделий (3D принтер) в реальном времени», 2016-2020.

- проект Российского фонда фундаментальных исследований 19-38-90286-Аспиранты «Лазерное экспресс-профилирование распределения компонентов по глубине композитного покрытия, получаемого методом коаксиальной лазерной наплавки», 2019–2021.

- проект 11.7172.2017/БЧ по теме «Исследования в области синтеза конструкционных и функциональных материалов на основе алюминия и железа, функционально-градиентных покрытий нового поколения и создания новых подходов их диагностики» в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, 2017–2019.

Целью данной работы является разработка методов непрерывного контроля химического состава композиционных износостойких покрытий с варьируемым содержанием карбида вольфрама в никелевом сплаве в процессе коаксиальной лазерной наплавки и картирования распределения элементов в износостойком покрытии.

Для достижения поставленной цели необходимо решение **следующих задач:**

- создание на базе установки лазерной наплавки программно-аппаратного комплекса с зондом, реализующим метод спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы, для исследований химического состава в процессе лазерной наплавки в режиме реального времени.

- исследование возможностей зонда спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы для контроля химического состава и стабильности подачи порошковой смеси на выходе из коаксиального сопла в процессе лазерной наплавки.

- оценка точности измерения химического состава ванны расплава в процессе лазерной наплавки композиционного износостойкого покрытия с

варьированием содержания карбида вольфрама. Изучение влияния условий ванны расплава (высокая температура, приповерхностная плазма) на результаты анализа.

- создание способа экспрессного картирования распределения элементов в готовом композиционном износостойком покрытии методом спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы.

Научная новизна

1. Обнаружен синергетический эффект одновременного воздействия приповерхностной плазмы и высокой температуры расплава, проявляющийся в снижении точности определения его элементного состава спектрометрией лазерно-индуцированной плазмы за счет уменьшения соотношения сигнал-шум в спектрах.

2. Разработана методика экспресс-анализа для оценки распределения элементов в композиционном покрытии по глубине до 1,5 мм, основанная на воздействии лазерными импульсами микро- и наносекундной длительности.

Практическая значимость

1. Разработана методика спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы «Массовая доля вольфрама в расплаве при лазерной наплавке износостойких покрытий» для *in situ* химического анализа состава ванны расплава в процессе лазерной наплавки с относительной погрешностью менее 10%. В ООО «Лероу» проведена апробация разработанной методики при наплавке износостойких покрытий с различным содержанием карбида вольфрама в матричном сплаве NiCrBSi. По результатам испытаний зонд спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы и методика измерения массовой доли вольфрама рекомендованы к практическому применению при наплавке износостойких покрытий.

2. Разработан способ контроля стабильности подачи порошка в зону наплавки методом спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы. В депозитарии НИТУ «МИСиС» зарегистрировано ноу-хау №5-006-2021 ОИС от 20

апреля 2021 года «Способ лазерного определения стабильности подачи порошка в зону наплавки в процессе аддитивного производства».

3. Предложен способ экспресс оценки распределения фазы карбида вольфрама в никелевой матрице по глубине износостойкого покрытия, исключающий предварительную пробоподготовку. В депозитарии НИТУ «МИСиС» зарегистрировано ноу-хау №4-006-2021 ОИС от 20 апреля 2021 года «Способ экспрессного измерения распределения частиц карбида вольфрама в композитных износостойких покрытиях».

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статистических методов обработки результатов, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: 11th international conference on laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS2020. Web symposium. September 20th-25th, 2020); The first “Additive Manufacturing Conference” in Turkey (AMCTURKEY, October 17-18, 2019); Международная конференция «Сварка в России 2019: Современное состояние и перспективы» (г. Томск, Россия, Сентябрь 3-7, 2019); III Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием, (г. Туапсе, Россия, 27 сентября – 5 октября 2019); 10th Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy 8 – 13th September 2019 (EMSLIBS 2019, Brno, Czech Republic); The 3rd Asian Symposium on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (ASLIBS 2019) Южная Корея, 27.08.2019 – 30.08.2019); Ломоносов 2019 (Москва, Россия, 08.04.2019-12.04.2019); V Международная конференция «Аддитивные технологии: настоящее и будущее»

(Москва, Россия, 22.03.2019); Фотоника 2018 (Москва, Россия, 27.02.2018-02.03.2018); 22nd Internatinal Symposium on High Power Laser Systems and Applications (HPLS&A, Фраскати, Италия, 09.10.2018-12.10.2018); Beam Technologies and Laser Applications (Санкт – Петербург, Россия, 17.09.2018); Международная конференция «Аддитивные технологии: настоящее и будущее» (Москва, Россия, 30.03.2018); 2016 International Conference Nonlinear Optics/Laser Application and Technology (ICON/LAT, Минск, Беларусь, 26.09.2016-30.09.2016).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Предложенный способ непрерывного контроля химического состава многокомпонентной газопорошковой струи при лазерной наплавке износостойкого композиционного покрытия с возможностью измерения стабильности порошкового потока.

2. Разработанная методика химического анализа ванны расплава при коаксиальной лазерной наплавке композиционных износостойких покрытий на основе системы Ni-WC.

3. Установленные закономерности влияния условий лазерной наплавки на результаты *in situ* химического анализа методом спектromетрии лазерно-индуцированной плазмы.

4. Разработанный способ экспрессного профилирования распределения частиц карбида вольфрама по толщине готового композиционного износостойкого покрытия на глубину до 1,5 мм без пробоподготовки.

5. Разработанная методика картирования распределения элементов в износостойком покрытии с пространственным разрешением до 30 мкм.

6. Результаты апробации зонда спектromетрии лазерно-индуцированной плазмы и разработанной методики определения массовой доли вольфрама при наплавке износостойких покрытий с различным содержанием частиц карбида вольфрама в матричном сплаве NiCrBSi в ООО «Лероу».

Публикации

По материалам диссертации имеется 29 публикаций, в том числе 14 статей в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 13 тезисов докладов в сборниках трудов международных конференций, 2 “Ноу-хау” зарегистрировано в депозитарии НИТУ «МИСиС».

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка использованных источников и 4 приложений. Диссертация изложена на 141 странице, содержит 5 таблиц, 67 рисунков. Список использованной литературы содержит 137 источников.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Аддитивные технологии получения металлических изделий

Развитие аддитивных технологий открывает новые возможности для улучшения многих отраслей производства и машиностроения за счет возможности создания новых деталей, которые не могли быть получены стандартными методами литья заготовок с последующей металлообработкой [1–3]. Применение аддитивных технологий позволяет существенно сократить время и трудоемкость отдельных технологических процессов [4,5]. Получение деталей с уникальным дизайном и свойствами, быстрое прототипирование, создание деталей непосредственно из цифровой модели, экономия материалов и ресурсов и многие другие преимущества делают аддитивные технологии одной из наиболее приоритетных областей развития машиностроения [6,7].

Процесс аддитивного производства заключается в послойном создании физического объекта из трехмерной цифровой модели [8]. Методы аддитивных технологий классифицируют по источнику энергии (лазер, электронный луч, плазма), типу исходного материала (порошок, проволока), способу подачи материала (синтез на подложке, прямой подвод энергии и материала в соответствии с ГОСТ Р 57558-2017/ISO/ASTM 52900:2015).

Синтез изделия на подложке (powder bed fusion) производят путем послойного избирательного сплавления порошкового насыпного слоя. В качестве источника энергии используют лазерный или электронный луч [9,10]. После сплавления порошкового материала по заранее просчитанной траектории порошковая подложка обновляется и процесс повторяется – происходит сплавление с предыдущим слоем [10]. Таким образом, слой за слоем «выращивают» деталь, часть исходного порошка при этом остается нетронутой (Рисунок 1). Неиспользованный порошок можно применять после просеивания через сита при синтезе следующей детали [11].

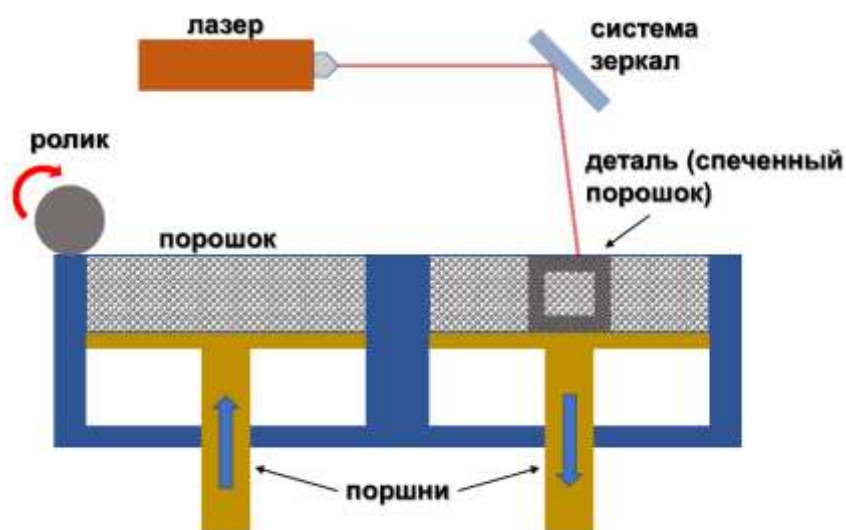


Рисунок 1 – Схема установки для синтеза изделия на подложке (powder bed fusion) с лазерным источником тепловой энергии

Методы аддитивных технологий, основанные на синтезе на подложке, характеризуются высокой точностью геометрии изготавливаемого объекта, низкой шероховатостью поверхности готового изделия, возможностью создания тонкостенных элементов с сечением менее 1 мм^2 [12]. Эти преимущества делают методы селективного сплавления востребованными для авиационной промышленности и медицины. Однако данный тип аддитивных технологий обладает и недостатками: ограничение габаритов выращиваемого объекта, невысокая производительность, невозможность использования данной технологии для ремонта и восстановления деталей [13]. Кроме того, синтез на подложке требует применения мономатериалов или готовых смесей порошков, что делает практически невозможным создание деталей с изменяемым химическим составом (compositionally graded materials) [14].

Методы аддитивных технологий, реализованные по принципу прямого подвода энергии и материала (direct energy deposition), основаны на создании ванны расплава, в которую подается исходный материал для формирования слоя [13]. В качестве исходного материала могут быть использованы порошок или проволока [7]. Источником тепловой энергии для создания расплава служит лазерный пучок, дуговой разряд или электронный пучок [15]. Эти методы позволяют осуществлять восстановление деталей и оборудования путем создания

функциональных покрытий на изношенных поверхностях. Высокой производительности ремонта можно достичь с применением технологии электродуговой наплавки (Рисунок 2). Под действием электрической дуги происходит наплавка подаваемой проволоки. Данный метод применяется для создания крупногабаритных объектов с простым дизайном [4,16]. К недостаткам метода относят низкое качество поверхности и сильный перегрев материала основы [17].

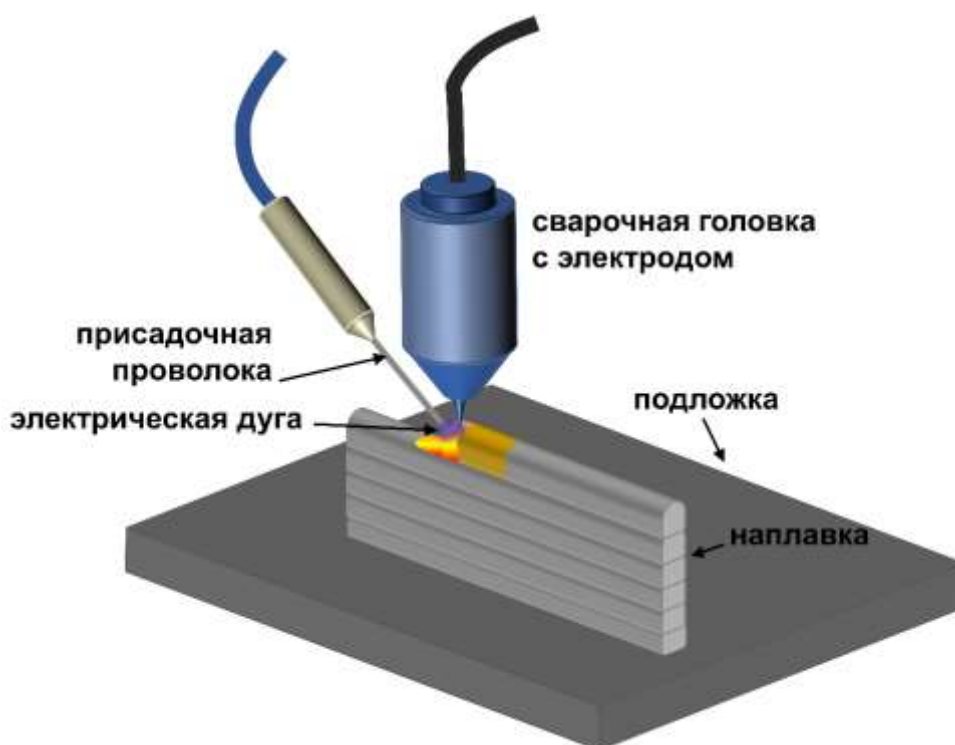


Рисунок 2 – Схема процесса электродуговой наплавки

1.2 Коаксиальная лазерная наплавка

Распространение получила технология прямого подвода энергии и материала, при которой применяют излучение лазера для наплавки потока металлических частиц на подложку. Технология базируется на способности лазерного излучения создавать высокий уровень плотности мощности на небольшом участке поверхности [18,19]. Для наплавки используют различные

типы лазеров: CO_2 , дисковые, диодные, Nd:АИГ, волоконные [20]. По способу подачи порошка в зону плавления выделяют: сопла с боковой подачей порошковой шихты под различными углами вслед или навстречу движению ванны расплава, многоструйную подачу порошка и коаксиальную (соосную) подачу порошка. При коаксиальной подаче поток порошка подают в зону расплава через специальные сопла соосно с пучком лазера, формируя валик из присадочного материала (Рисунок 3). Такой способ подачи присадочного материала обеспечивает стабильные характеристики газопорошкового потока и высокий коэффициент использования порошка, а также позволяет синтезировать слой нового материала на подложке с одинаковой эффективностью во всех направлениях вне зависимости от вектора перемещения технологической головы [21]. Полученные покрытия не склонны к образованию трещин, имеют хорошую адгезию к подложке, а форма и высота сформированного валика зависят от параметров подачи порошковой шихты [22]. Характеристики наплавляемых покрытий также зависят от материала порошка, скорости перемещения лазерного пучка и плотности мощности лазерного излучения [23]. Изменение параметров лазерного воздействия и варьирование подачи порошковой шихты позволяет создавать покрытия заданной геометрической формы на поверхности детали любой формы и даже регулировать химический состав покрытий в локальных объемах [24].

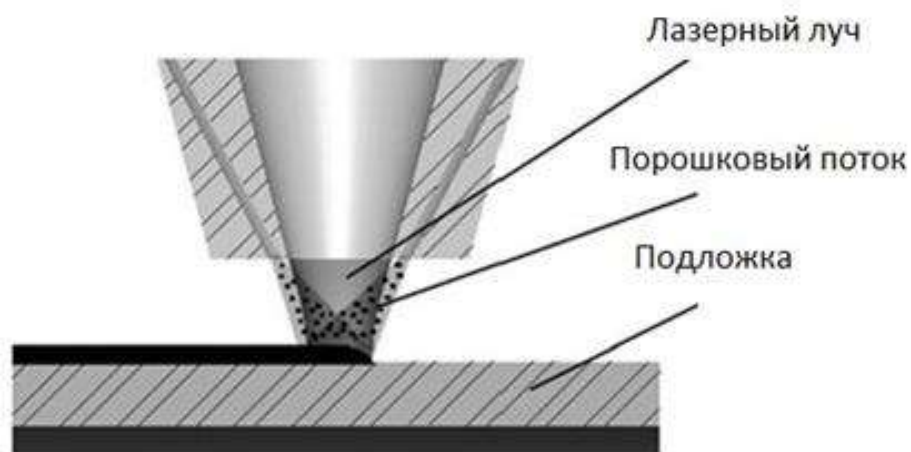


Рисунок 3 – Принципиальная схема технологии коаксиальной лазерной наплавки

Основным компонентом установки для коаксиальной лазерной наплавки является технологическая голова, в которой установлена оптика для фокусировки волоконного лазера, происходит перемешивание порошковой смеси и формирование потока при помощи коаксиального сопла. Технологическую голову для коаксиальной лазерной наплавки устанавливают на многоосевые роботы-манипуляторы для создания и обработки крупногабаритных деталей со сложной геометрией. Подобная система позволяет создавать объекты с изменяемым химическим составом путем варьирования соотношения разных видов порошка в процессе наплавки [19,25]. Однако варьирование большого числа параметров (плотность энергии лазерного излучения, интенсивность подачи порошкового материала) и наличие множества кинематических схем обработки поверхности требуют постоянного мониторинга процесса наплавки, что невозможно при низкой степени автоматизации системы [23].

1.3 Композиционные износостойкие покрытия

Для увеличения долговечности и рабочего ресурса машин и механизмов на поверхность деталей наносят различные функциональные покрытия, которые обеспечивают защиту инструмента от коррозии и износа [26]. За счет формирования на поверхности детали слоя, отличного по своим химическим и физическим свойствам от соответствующих свойств материала детали-основы, происходит увеличение срока службы механизма [27]. Также использование технологий нанесения покрытий дает возможность восстановить изношенные участки рабочей поверхности инструмента путем повторного нанесения функциональных слоев. Следовательно, снижается потребность в запасных частях, что ведет не только к снижению стоимости ремонта, но и к уменьшению простоев оборудования при ожидании доставки деталей [28].

Для повышения долговечности и надежности инструмента, увеличения твердости, сопротивляемости к поверхностной усталости, абразивному и

коррозионному износу, поверхность инструмента покрывают износостойкими покрытиями. Подобные покрытия высоко востребованы в горнодобывающей и обрабатывающей промышленности. Например, для защиты буров и деталей в горнодобывающей отрасли широко применяется наплавка композиционных износостойких покрытий, которые представляют собой металлическую матрицу, армированную керамическими частицами. Для упрочнения внедряют следующие упрочняющие частицы: TiC, SiC, VC, La_2O_3 WC/ W_2C [29–31]. Например, наплавка никелевых сплавов, армированных керамическими частицами, позволяет улучшить механические свойства, повысить сопротивление абразивному износу [32,33]. Никелевую матрицу используют в качестве связующего материала в деталях, где необходимы высокая твердость, устойчивость к термическому и коррозионному воздействию, способность противостоять износу [34–36]. При добавлении армирующих частиц карбида вольфрама происходит увеличение средней твердости покрытия, что значительно сокращает скорость износа оборудования [37]. Для существенного возрастания износостойкости, массовая доля армирующих частиц должна превышать 30%. С дальнейшим ростом содержания армирующей фазы износостойкость увеличивается экспоненциально [38]. При этом на износ покрытия оказывает влияние распределения частиц WC в объеме. При наплавке может происходить оседание тяжелых частиц в ванне расплава, что приводит к обеднению верхнего слоя и их преимущественному концентрированию вблизи материала основы [39]. В результате материал износостойкого покрытия будет истираться неравномерно, что может привести к разрушению всей детали.

При коаксиальной лазерной наплавке применение частиц порошка сферической формы является предпочтительным с точки зрения трещинообразования и осуществления подачи порошка. Для уменьшения вероятности растворения частиц карбида вольфрама, приводящего к образованию вторичных карбидов и снижению износостойкости покрытия, необходимо применять частицы диаметром около 100 мкм [40,41].

1.4 Методы контроля в аддитивных технологиях

Для создания качественного изделия методами аддитивных технологий важно контролировать технологический процесс на всех стадиях производства [9,42–46]. Для этого проводят входной контроль исходного сырья: определяют химический состав и свойства порошков и проволоки [47]. Порошковую шихту исследуют методами оптической и электронной микроскопии. Таким образом определяют морфологию частиц, гранулометрический состав. Для определения последнего параметра также применяют методы лазерной дифракции и ситового анализа. Реальную плотность порошка измеряют гелиевой пикнометрией [9]. Разработаны подходы для оценки насыпной плотности, плотности утряски и текучести порошка [48]. Для химического анализа исходных компонентов аддитивного производства наибольшее распространение получили методы рентгеноспектрального анализа.

После получения готового изделия проводят испытания механических параметров (твердость, шероховатость, предел прочности, ударной вязкости). Наличие пор и трещин проверяют рентгенографическим, капиллярным, ультразвуковым и вихретоковым методами, а также рентгеновской томографией [49].

Для контроля химического состава продуктов аддитивного производства применяют методы рентгеноспектрального анализа. Рентгенофлуоресцентные анализаторы достаточно компактны, что позволяет использовать их непосредственно на производстве. Однако методы, основанные на рентгеновской спектроскопии, как правило, имеют низкую чувствительность к легким элементам, которые для некоторых типов покрытий являются ключевыми компонентами, определяющими физические и механические свойства синтезированных образцов. Для определения легких элементов используют методы горячей экстракции в несущем газе и их модификации в виде фракционного газового анализа [50,51].

Универсальным прибором для оценки готового изделия является сканирующий электронный микроскоп. Высокая разрешающая способность позволяет определять наличие трещин и пор в изделии, а дополнительный блок для энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа позволяет реализовать локальный химический анализ [9]. Вышеупомянутые методы химического анализа требуют ручного отбора проб и их подготовки. Например, широко распространенный метод рентгенофлуоресцентного анализа не может быть использован для высокотемпературных образцов и обычно требует предварительной обработки, например шлифования поверхности.

В подавляющем количестве работ для контроля продуктов аддитивного производства применяют лабораторные методы, но в последние годы появилось несколько публикаций по измерениям различных параметров процесса синтеза металлического изделия в режиме реального времени [44]. На современных предприятиях внедряют различные системы для мониторинга процессов в режиме реального времени. Разрабатывают методы *in situ* диагностики для получения обратной связи в ходе синтеза [52–54]. Но в основном такие методы дают информацию только о температурном поле и геометрии ванны расплава, а также о поверхности застывшего слоя [44].

1.4.1 Лабораторные методы контроля химического состава

Свойства готового изделия зависят не только от его формы, но и от распределения элементов в покрытии. Для оценки качества полученного износостойкого покрытия необходимо знание карты распределения элементного состава, что позволяет прогнозировать поведение детали по мере ее эксплуатации.

Оже-электронная спектроскопия. Метод заключается в создании вакансии на внутреннем электронном уровне атома с использованием рентгеновского излучения или электронного пучка. Образовавшаяся вакансия заполняется электроном с более высокого энергетического уровня, при этом переходе энергия может высвободиться в виде характеристического рентгеновского излучения или

безызлучательно передаться другому электрону, который находится на уровне с меньшей энергией ионизации (Рисунок 4) [55]. В таком случае электрон покидает атом с определенной кинетической энергией и называется оже-электроном.

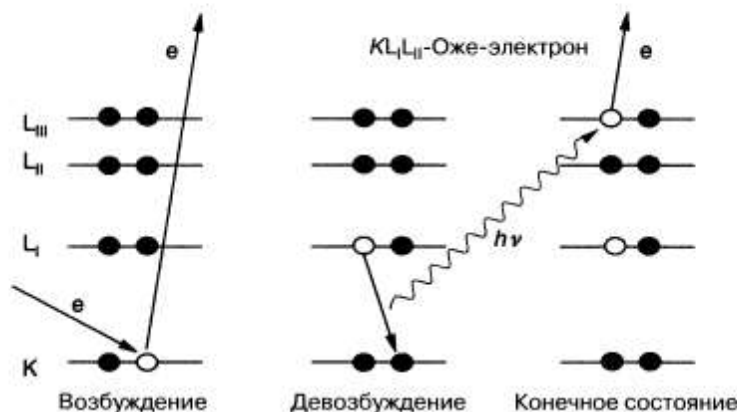


Рисунок 4 - Графическое представление оже-процесса [56]

Энергия оже-электронов есть свойство атома, специфичная величина для каждого элемента, она не зависит от энергии возбуждающего электрона или излучения. Определить элемент можно, определив энергию оже-электрона. Водород и гелий невозможно определить с использованием метода оже-электронной спектроскопии, так как в оже-процессе участвуют три электрона. Оже-электронная спектроскопия обладает высокой чувствительностью химического анализа именно для легких элементов, в отличие от рентгеноспектрального анализа [56].

Использование данного метода позволяет анализировать элементы только в тонком поверхностном слое, глубиной не более 100 нм. Для анализа на большие глубины обычно применяют сочетание оже-спектроскопии с ионным травлением, что позволяет проводить послойный анализ, но и в этом случае глубина анализа не превышает десятка микрон.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). Пучок первичных электронов, проникая в поверхностный слой образца (несколько микрон), возбуждает в атомах характеристическое рентгеновское излучение, которое, после спектрального разложения, дает информацию о химическом составе

участка пробы. В методе РСМА для возбуждения используют пучок электронов с энергиями от 1 до 50 кэВ. Данный метод позволяет проводить локальный анализ с пространственным разрешением в несколько микрометров [57].

Взаимодействие электронов с веществом приводит к возникновению непрерывного и характеристического рентгеновских спектров. Непрерывный спектр возникает за счет рассеяния электронов на ядрах атома, он образует непрерывный фон, который необходимо учитывать при проведении анализа. Для идентификации элементов и определения их содержания в образце используют характеристическое рентгеновское излучение, которое возникает в результате переходов электронов между энергетическими уровнями при наличии вакансии на внутреннем уровне [54]. В рентгеновском спектре для каждого элемента будет наблюдаться свой уникальный набор характеристических линий, при этом интенсивности этих линий будут сильно отличаться [58].

В настоящее время РСМА реализуют в паре со сканирующим электронным микроскопом (СЭМ), так как в основе двух этих техник лежит принцип воздействия пучка электронов на поверхность образца. При исследовании образца на сканирующем электронном микроскопе применяют электронный пучок, под действием которого происходит генерация характеристического рентгеновского излучения. Поэтому для проведения анализа в корпус микроскопа монтируют рентгеновский детектор с дисперсией по длинам волн или энергиям рентгеновских квантов (Рисунок 5). Рентгеновский детектор позволяет регистрировать спектры, по которым проводят качественный и количественный анализ образца [56,58].

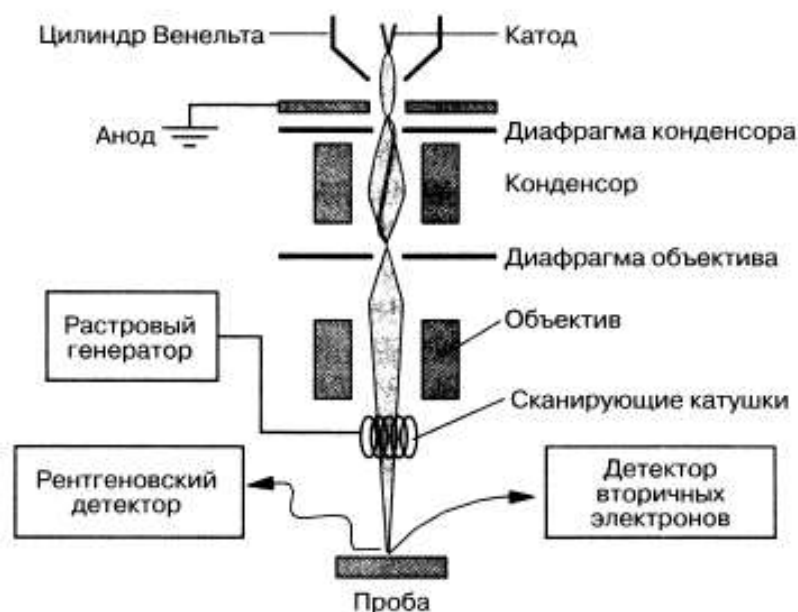


Рисунок 5 – Блок-схема сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) с узлом для рентгеновского анализа [56]

Для проведения РСМА необходима тщательная пробоподготовка. Исследуемый образец должен обладать плоской, отполированной поверхностью без царапин. РСМА есть, в сущности, анализ поверхности, поэтому необходимо обеспечить, чтобы выбранная поверхность точно отражала свойства объекта анализа. Если анализируемый объект представляет собой диэлектрик, то при бомбардировке образца электронами в точке воздействия накапливается отрицательный заряд, который отклоняет пучок электронов и изменяет их начальную энергию. В результате будет происходить процесс накопления анионов и уменьшения количества катионов в анализируемой области, что может исказить картину анализа. Данную проблему решают нанесением на образец проводящего покрытия (углерод, алюминий, золото, сплав золота с палладием) [59].

Масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ). Принцип действия метода масс-спектрометрии вторичных ионов основан на распылении твердотельной пробы пучком ионов (Ar^+ , Ga^+ , Cs^+ , O^-) с энергиями 0,2–30 кэВ с образованием в результате ряда их столкновений в твердом теле вторичных ионов, которые далее регистрируют на масс-анализаторе [60] (Рисунок 6).

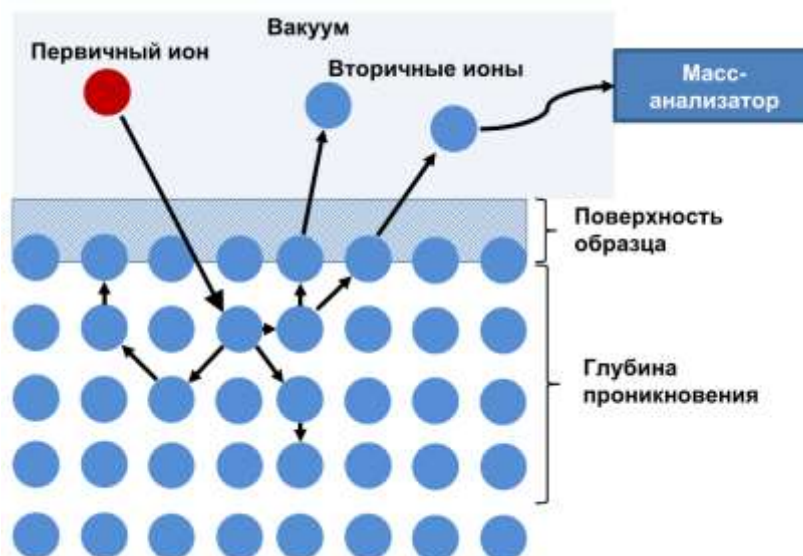


Рисунок 6 – Схема процесса образования вторичных ионов

Масс-спектрометрия вторичных ионов является одним из самых эффективных методов локального анализа твердотельных образцов. МСВИ позволяет с высоким разрешением определять распределение элементов в пробе как по глубине, так и в плоскости пробы, проводить трехмерное картирование. Отдельно стоит отметить возможность проведения изотопного анализа, а также возможность определения легких элементов (N, O, H, P, Se, F), детектирование которых другими прямыми масс-спектральными методами проблематично [61]. В то же время МСВИ не является количественным методом анализа, поскольку отсутствует однозначная связь между интенсивностями аналитического сигнала и концентрациями элементов в пробе. Например, относительные чувствительности для разных элементов отличаются на 3–4 порядка, что ограничивает круг определяемых в реальных пробах элементов. Также, к недостаткам МСВИ следует отнести высокую сложность и стоимость аппаратуры, необходимость работы при сверхвысоком вакууме [61]. Масс-спектрометрия вторичных ионов используется в первую очередь как метод локального анализа. Метод обладает высоким послойным разрешением (до 1 нм). Пространственное разрешение в плоскости поверхности определяется шириной первичного пучка и достигает 50 нм [60].

Существует вид масс-спектрометрии вторичных ионов, при котором возможна реализация количественного химического анализа – масс-спектрометрия вторичных нейтралей (SNMS, secondary neutral mass spectrometry) [62]. В отличие от обычного варианта масс-спектрометрии вторичных ионов, где ионизация атомов происходит в поверхностном слое пробы, в методе масс-спектрометрии вторичных нейтралей используется магнетронный разряд. Атомы и ионы магнетронной плазмы выбивают атомы образца. Относительный состав газовой фазы, в которой находятся распыленные атомы, соответствует содержанию определяемых элементов в образце, что позволяет сделать выводы о количественном составе пробы [62]. Пределы обнаружения метода масс-спектрометрии вторичных нейтралей находятся на уровне от 10 до 100 млн⁻¹. Однако, в настоящее время данный метод не получил распространения из-за высокой сложности и стоимости оборудования.

1.4.2 *In situ* контроль в аддитивных технологиях

Для достижения высокого качества изделия недостаточно контролировать исходный материал и готовое изделие. Важно иметь возможность мониторинга и управления процессом непосредственно во время получения объекта методами аддитивных технологий. Это связано с тем, что процессы аддитивного синтеза характеризуются высокими скоростями нагрева-охлаждения и кристаллизации расплава, поэтому малые вариации экспериментальных параметров могут оказывать сильное влияние на качество готового продукта. Быстротечность процессов и условий, при которых происходит создание объекта, накладывает ограничения на возможность применения многих систем контроля [63–65].

Для *in situ* мониторинга методов аддитивных технологий, основанных на синтезе на подложке, широко применяют встроенные камеры для регистрации электромагнитного излучения ванны расплава [46]. В работе [66] авторы

установили высокоскоростную камеру (10000 кадров в секунду) для наблюдения за геометрическими параметрами ванны расплава (Рисунок 7).

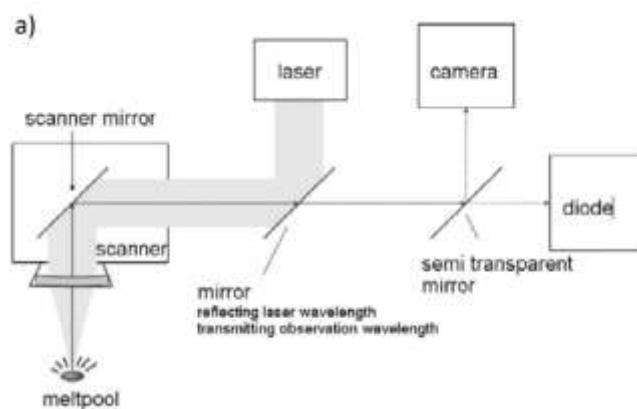


Рисунок 7 – Схема системы визуализации ванны расплава и измерения ее температуры при получении изделия методом синтеза на подложке [44]

С помощью камер определяют размеры и яркость ванны расплава. Такой подход позволяет избежать перегрева расплава, который приводит к повышенному порообразованию. Дальнейшее развитие таких систем связано с усовершенствованием алгоритмов обработки данных [67] и с автоматизацией обработки изображений.

Для сопровождения процессов изготовления детали методами аддитивных технологий применяют пирометрию в оптическом и инфракрасном (ИК) диапазонах для наблюдения за температурами ванны расплава и прилегающих областей [68–70]. Применяют как пирометры с измерениями в одной точке, так и матричные детекторы, которые позволяют получать карту температурного поля [23,44,71]. Системы мониторинга ванны расплава с использованием ИК-камер позволяют оперативно регулировать подвод энергии, и, как следствие, повысить геометрическую точность изготавливаемых объектов. Полученные данные используют для оценки толщины одиночного слоя, времени кристаллизации ванны расплава и даже для выбора места начала следующего слоя [72].

В процессе лазерной наплавки необходимо следить за стабильностью потока подаваемого порошка. Доставка исходного материала к ванне расплава

определяет геометрические параметры одиночного валика. Перебои в подаче порошка могут привести к образованию пор и каверн, к отклонениям в размерах готовой детали от трехмерной модели. Поэтому во многих работах изучен вопрос влияния стабильности потока газопорошковой струи на качество изделия и предложены подходы для контроля этого параметра в процессе аддитивного производства [45,49,52,73]. В большинстве работ описано применение датчиков, основанных на регистрации рассеянного света на частицах порошкового потока [49]. Перспективным является применение ультразвуковых сенсоров на участке между порошковым питателем и технологической головой. Такие системы позволяют достаточно точно контролировать стабильность подачи исходного материала, но требуют процедуры предварительной калибровки в зависимости от типа используемого порошка [52].

Интересный подход для *in situ* мониторинга процессов, происходящих в ванне расплава, был реализован с использованием синхротрона как источника мощного рентгеновского излучения [74,75]. С применением данного метода анализа интерпретированы многие процессы, происходящие в ходе наплавки [76]. К сожалению, этот метод может использоваться только эпизодически вследствие высокой стоимости и низкой доступности синхротрона.

1.5 Спектрометрия лазерно-индуцированной плазмы

Одним из перспективных методов для решения задачи химического анализа в процессе аддитивного производства является метод спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы (СЛИП), который является разновидностью атомно-эмиссионного спектрального анализа, где в качестве источника пробоотбора и атомизации выступает импульсный лазер, а по эмиссионному спектру плазмы судят о химическом составе исходного образца [77]. Под воздействием наносекундного лазерного импульса материал образца нагревается, плавится и испаряется, а затем происходит оптический пробой в парах, что приводит к формированию лазерной плазмы. В плазме происходит атомизация материала

пробы, а затем и возбуждение атомов/ионов в результате столкновений между собой и с электронами. Атомы не могут долго находиться в возбужденном электронном состоянии, и по истечении небольшого времени происходит переход электрона с верхнего на нижний энергетический уровень, что сопровождается эмиссией фотона в ультрафиолетовом или видимом спектральном диапазоне. По эмиссионному спектру атомов/ионов в лазерной плазме проводят анализ элементного состава исходной пробы. Данный метод позволяет определять любые элементы. Поскольку за импульс испаряется малое количество вещества ($\sim 10^{-8}$ г за один лазерный импульс), то он является квазинеразрушающим методом анализа [78].

Основные элементы установки спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы включают [79]:

- а) мощный импульсный лазер, используемый для создания плазмы;
- б) систему фокусировки лазерного излучения на поверхности образца (состоит из системы линз, зеркал, призм);
- в) держатель образца или контейнер для фиксации пробы и систему подвижек для выбора места лазерного пробоотбора;
- г) систему сбора излучения лазерной плазмы и доставки его к спектрометру;
- д) спектрометр в составе дифракционного полихроматора, оборудованного ПЗС-камерой;
- е) компьютер и генератор импульсов для синхронизации работы оборудования (запуск лазера, стробирование детектора), регистрации спектров и автоматизации анализа.

В зависимости от аналитической задачи, состояния пробы и условий проведения анализа подбираются отдельные узлы системы: тип лазера, оптическая система фокусировки и сбора рассеянного излучения, спектрометр, детектор [79] (Рисунок 8).

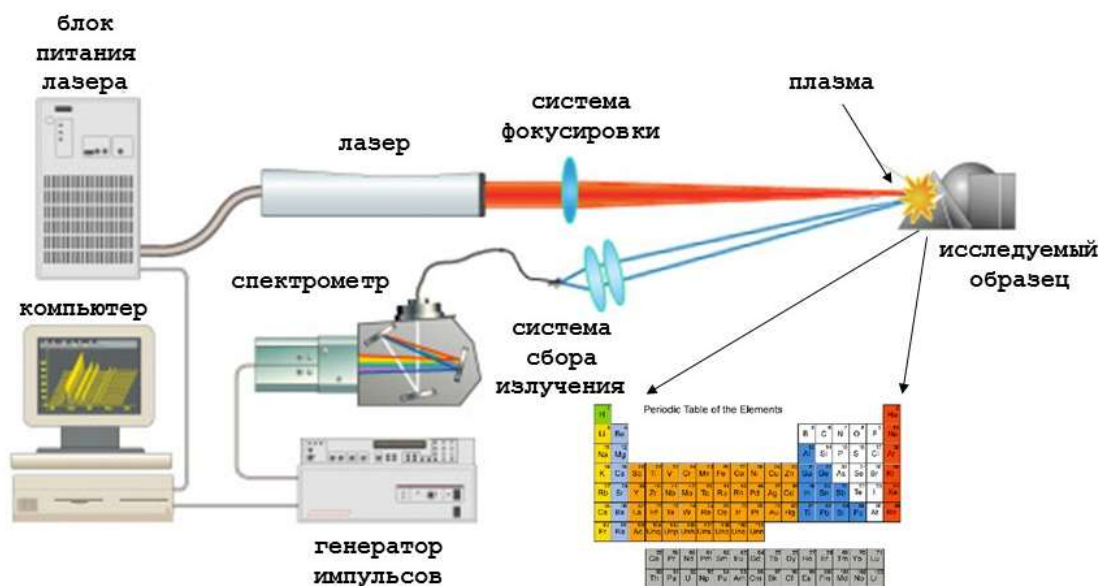


Рисунок 8 – Схема спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы (СЛИП)

Излучение лазерной плазмы содержит информацию об элементах, которые входят в состав пробы. Спектр лазерной плазмы представляет собой совокупность эмиссионных спектров атомов, ионов или простых молекул. В качестве примера приведен спектр плазмы для стального образца в диапазоне от 250 до 830 нм (Рисунок 9). В спектре присутствует более 1000 спектральных линий. Например, для атомов и ионов железа на сегодняшний день известно более 10000 спектральных линий [80]. В многоэлементных образцах атомно-эмиссионный спектр может насчитывать еще большее количество линий, что иногда затрудняет интерпретацию спектра и его последующую обработку.

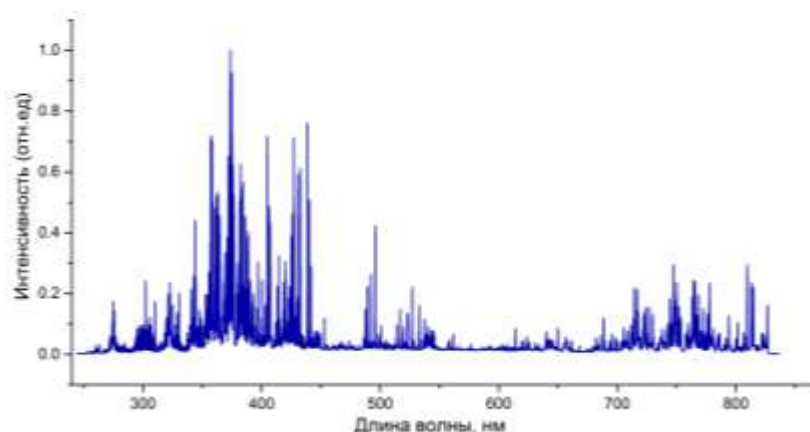


Рисунок 9 – Пример спектра лазерной плазмы для образца стали

Качественный анализ проводят, определяя положение линии атома/иона в спектре – длина волны эмиссионной линии является главным идентификационным параметром [79].

Интенсивность спектральной линии электронного перехода $i-j$ атома/иона в плазме определяют по формуле:

$$I_{ij} = F \frac{g_i A_{ij}}{Z} N e^{\frac{-E_i}{kT}}, \quad (1)$$

где

I_{ij} – интенсивность спектральной линии электронного перехода $i-j$,

F – коэффициент, учитывающий различные экспериментальные параметры, такие как эффективность сбора излучения плазмы, спектральная чувствительность спектрометра,

g_i – статистический вес i -го уровня,

A_{ij} – вероятность спонтанного испускания (коэффициент Эйнштейна),

N – количество частиц (атомов или ионов),

E_i – энергия i -го уровня частицы,

Z – сумма по состояниям,

k – постоянная Больцмана,

T – абсолютная температура.

Интенсивность эмиссионной линии элемента представляет интерес для количественного анализа методом СЛИП. Для определения интенсивности рассчитывают интеграл выбранной спектральной линии атома в оптическом спектре. Значение интеграла принимают за аналитический сигнал при проведении анализа методом СЛИП. Для проведения количественного анализа требуется градуировка прибора с использованием стандартных образцов, состав которых надежно установлен. Для этого строят зависимость аналитического сигнала элемента от его содержания в образце. Построенные таким образом градуировочные зависимости используют для определения концентрации элемента в образце с неизвестным содержанием. Для получения точных результатов анализа необходимы стандартные образцы, которые имеют то же агрегатное состояние, гранулометрический состав, материал матрицы, что и у анализируемого объекта.

В настоящее время совершенствуется метод СЛИП количественного анализа без использования стандартных образцов (без построения градуировочного графика) [80]. В данном подходе измеряют температуру и электронную плотность лазерной плазмы, а затем рассчитывают содержание элементов в пробе с использованием больцмановских графиков для каждого компонента. Использование такого подхода для расчета состава пробы подразумевает наличие локального термодинамического равновесия в оптически тонкой плазме. Данный подход хорошо зарекомендовал себя для определения концентрации основных компонентов образца, однако показывает невысокую точность при определении примесей.

К важнейшим характеристикам лазерного излучения для спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы относят следующие: длина волны излучения, длительность импульса, плотность энергии на поверхности образца, качество лазерного пучка [81]. Данные параметры определяют свойства лазерной плазмы и, следовательно, аналитические возможности спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы.

Длительность лазерного импульса влияет на процесс образования и свойства плазмы, возникающей при взаимодействии лазерного излучения с веществом [82]. В течение первых ~100 фемтосекунд при воздействии лазерного излучения на металлическую поверхность происходит возбуждение электронного газа, а затем переход энергии электронов в тепловую. Спустя время порядка сотен пикосекунд начинается плавление материала образца, после этого материал начинает испаряться, и через несколько наносекунд происходит возникновение лазерной плазмы. Быстрое расширение плазмы приводит к образованию ударной волны, которая распространяется в атмосфере окружающего газа. В течение десятков микросекунд происходит расширение и остывание плазмы. Образование аэрозоля из микро- и наночастиц занимает период времени до сотен микросекунд. В наносекундном импульсе с поверхностью образца взаимодействует только передний фронт импульса, а задний фронт импульса поглощается плазмой. Таким образом, для наносекундных импульсов все явления (плавление, испарение, пробой, взаимодействие излучения с плазмой) происходят в течение длительности лазерного импульса [83].

Длина волны излучения определяет характер взаимодействия лазерного излучения с материалом образца и плазмой (коэффициенты отражения и поглощения на поверхности, поглощение и отражение в плазме). Количество энергии импульса, которое будет поглощено металлическим образцом, зависит от длины волны и коэффициента отражения от поверхности. Для проводников поглощение излучения происходит в тонком поверхностном слое толщиной не более 10 нм, поэтому толщина прогрева обусловлена теплофизическими свойствами образца (коэффициент теплопроводности, температура плавления и др.), и выбор длины волны для абляции металлов не имеет важного значения в СЛИП. Напротив, для диэлектриков и полупроводников выбор длины волны важен, так как кванты разных длин волн будут поглощены с разной эффективностью. При воздействии на диэлектрики излучения с более короткой длиной волны происходит более эффективное фотоиндуцированное разрушение химических связей. В диэлектрике толщина слоя, в котором происходит

трансформация энергии импульса в тепловую, составляет порядка десятка микрометров и зависит от коэффициента поглощения [83].

Величина плотности энергии на поверхности образца является важным параметром для описания взаимодействия лазерного излучения с веществом, так как она существенно влияет на процессы при лазерной абляции. В литературе было показано [84,85], что при работе вблизи порога абляции увеличение плотности энергии на поверхности приводит к линейному росту количества испаренного материала, повышению температуры и электронной плотности плазмы, также увеличивается размер облака плазмы и продолжительность его свечения. При значительном (50–100 раз) превышении плотности энергии над порогом увеличение массы, испаряемой за один импульс, происходит по логарифмическому закону, что связано с явлением экранирования плазмой лазерного излучения. В последнем случае, когда плотность электронов высока, эффективность процесса обратного тормозного поглощения в плазме становится высокой, при этом лазерный импульс будет поглощен в плазме, и энергия не будет расходоваться на испарение вещества, а только на увеличение концентрации электронов в плазме (увеличение электронной температуры в плазме).

Качество лазерного пучка может варьироваться вдоль оптического пути лазерного пучка вследствие аберраций различного типа (астигматизм и кома у линз или телескопов), тепловых эффектов при прохождении через оптические элементы (линзы, зеркала) или в поглощающей среде (атмосфера). Качество лазерного пучка (одномодовый, многомодовый) определяет характер образования и свойства лазерной плазмы (температура и электронная плотность), которые влияют на точность и чувствительность химического анализа методом СЛИП [86]. Воспроизводимость результатов измерений зависит от стабильности профиля пучка. Применение многомодового пучка приводит к увеличению флуктуации сигналов при последовательной абляции в одной точке (режим сверления), что вызвано нестабильностью профиля плотности энергии на поверхности образца. В то же время, большая энергия многомодового пучка в

сравнении с одномодовым позволяет увеличить количество испаренного вещества за один импульс и, таким образом, улучшить предел обнаружения элементов в пробе [83].

1.5.1 *In situ* анализ спектрометрией лазерно-индуцированной плазмы

Для проведения химического анализа методом спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы (СЛИП) достаточно доставить лазерные фотоны для испарения материала образца и его атомизации в лазерной плазме и зарегистрировать линейчатый спектр лазерной плазмы, соответствующий химическому составу пробы. Такой принцип делает возможным дистанционные измерения там, где классические методы элементного анализа не могут быть применены. В сравнении с классическими методами элементного анализа (рентгеновскими методами, атомно-эмиссионной спектрометрией с различными источниками возбуждения, атомно-абсорбционной спектрометрией, масс-спектрометрией с различными способами пробоотбора и детекторами) СЛИП не обладает выдающимися аналитическими возможностями: предел обнаружения в диапазоне $1\text{--}100\text{ млн}^{-1}$, относительное стандартное отклонение результатов анализа в диапазоне $1\text{--}10\%$. Однако возможность экспрессного и дистанционного анализа любых элементов, в том числе и объектов, расположенных в экстремальных или агрессивных условиях, делают метод СЛИП высоко востребованным [87–90].

Например, СЛИП был применен для непрерывного определения элементного состава расплавов металлов и солей в небольших индукционных и муфельных печах [91,92]. В 1991 году была представлена экспериментальная СЛИП установка для анализа расплава стали непосредственно в конвертере [89]. По аналогии с фурмой был разработан зонд для доставки и сбора лазерного излучения. Для определения химического состава зонд опускали в расплав, было реализовано водяное охлаждение и продувка аргоном [93]. При анализе углеродистой стали, пределы обнаружения никеля, хрома, углерода, фосфора

составили менее 10 мкг/г, а для углерода - 200 мкг/г [94]. В работе [95] были продемонстрированы перспективы СЛИП для *in situ* химического анализа и управления процессами производства высоколегированной стали. Пучок лазера проходил через продуваемое газом отверстие в боковой стенке конвертора (Рисунок 10).

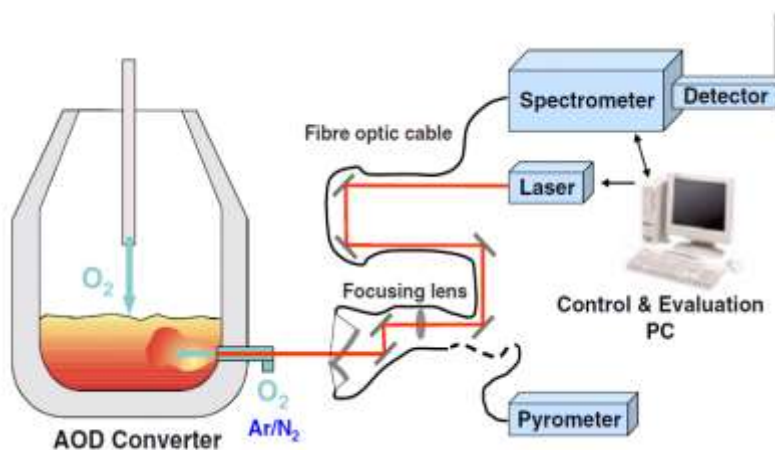


Рисунок 10 – *In situ* химический анализ расплава в конвертере с помощью метода спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы [89]

Другим примером химического анализа в агрессивных средах являются работы по оценке эрозии стенок токамаков (тороидальных установках удержания плазмы для управляемого протекания термоядерного синтеза) [77,96,97]. С помощью разработанных СЛИП систем определяли количество осажденного дейтерия и трития на защитных покрытиях реактора, соприкасающихся с плазмой, что позволило оценить износ стенок реактора.

Метод СЛИП активно применяют в промышленности для быстрой характеристики качества готовых изделий или сырья. Так, в работе [98] авторы определяли толщину цинкового покрытия листового проката непосредственно на производственной линии (скорость подачи листа 1 м/с). По соотношению интенсивностей спектральных линий железа и цинка оценивали равномерность цинкового покрытия на всей длине листового проката (до 3 км). Была разработана СЛИП-система для экспрессного химического анализа кусков металлического лома [99]. Авторы продемонстрировали возможность автоматизированной

сортировки лома не только по основным компонентам (железо, алюминий, медь и др.), но и могли определять отдельные марки сплавов.

1.5.2 Спектрометрия лазерно-индуцированной плазмы для послойного химического анализа

Поскольку лазерный пучок может быть сфокусирован в пятно до единиц микрон, то метод СЛИП часто применяют для картирования распределения элементного состава различных объектов, когда требуется определять легкие элементы или размеры исследуемой области превышают десятки сантиметров [100–102]. В большинстве случаев исследовали распределение элементного состава по поверхности образца [101,103]. Однако метод СЛИП может быть использован и для проведения исследований элементного состава по глубине образца. Как правило, СЛИП применяют для химического анализа тонких пленок или покрытий, так как глубина пробоотбора за один лазерный импульс не превышает единиц или десятков микрометров [104,105]. Но если один лазерный импульс испаряет небольшое количество вещества, то при последовательном воздействии лазером в одну точку, можно «сверлить» образец в глубину и параллельно проводить послойный химический анализ.

Однако начинают возникать трудности при проведении анализа на глубину более 100 мкм, и в литературе отсутствуют данные о послойном анализе на глубину более 500 мкм. Например, в работе [106] медные образцы были проанализированы на глубину до 500 мкм. Позднее авторами была продемонстрирована возможность анализа методом СЛИП на глубины порядка 800 мкм [107], что является максимальной глубиной анализа в СЛИП по литературным данным.

Ограничения по глубине анализа методом СЛИП связаны со следующими факторами [108,109]:

- эффективная плотность мощности на дне лазерного кратера значительно меньше по сравнению с плоской поверхностью вследствие кривизны стенок кратера;
- при увеличении энергии лазерного импульса происходит лазерный пробой на частицах аэрозоля (формируются при лазерной абляции от предыдущих импульсов и могут достаточно продолжительное время левитировать в кратере), а формирующаяся плазма эффективно поглощает излучение лазерного импульса, тем самым экранируя дно кратера от абляции.

1.6 Выводы по литературному обзору и постановка задачи для диссертационной работы

Проведенный анализ научно-технической литературы позволяет сделать вывод, что развитие аддитивных технологий представляет большой интерес для промышленности. Аддитивные технологии, реализующие принцип прямого подвода энергии и материалов, используют для ремонта изделий и синтеза функциональных покрытий на поверхностях деталей.

Для восстановления бурового оборудования применяют метод коаксиальной лазерной наплавки, который заключается в подаче металлического порошка через конусообразную оснастку в зону воздействия мощного непрерывного лазера, при этом происходит формирование нового слоя материала. Таким образом на изношенных поверхностях бурового инструмента синтезируют износостойкие покрытия, которые существенно увеличивают срок эксплуатации деталей. В настоящее время отсутствуют подходы, которые могли бы в режиме реального времени предоставлять информацию о химическом составе в каждой точке выращиваемой детали. Несомненно, что химический анализ композитных износостойких покрытий во время их получения коаксиальной лазерной наплавкой является важным условием для получения высокого качества изделий и оптимизации программ наплавки. Варьирование содержания карбида вольфрама в никелевом сплаве при нанесении покрытия в рамках обработки одной детали

позволит увеличить срок службы восстановленного оборудования и сократить издержки производства.

Перспективным методом для решения этой задачи является применение метода спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы (СЛИП), так как он позволяет проводить дистанционные измерения для объектов в условиях, при которых невозможно применить альтернативные методы анализа. Для реализации химического анализа в процессе получения композитных износостойких покрытий необходимо решение следующих задач:

- создание на базе установки лазерной наплавки программно-аппаратного комплекса с зондом, реализующим метод спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы, для исследований химического состава в процессе лазерной наплавки в режиме реального времени.

- исследование возможностей зонда спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы для контроля химического состава и стабильности подачи порошковой смеси на выходе из коаксиального сопла в процессе лазерной наплавки.

- оценка точности измерения химического состава ванны расплава в процессе лазерной наплавки композиционного износостойкого покрытия с варьированием содержания карбида вольфрама. Изучение влияния условий ванны расплава (высокая температура, приповерхностная плазма) на результаты анализа.

- создание способа экспрессного картирования распределения элементов в готовом композиционном износостойком покрытии методом спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.

2.1 Экспериментальная установка коаксиальной лазерной наплавки

Установка коаксиальной лазерной наплавки (Рисунок 11) состояла из промышленного робота-манипулятора (IRB-2400, ABB, Швеция), на котором была установлена технологическая голова для коаксиальной лазерной наплавки (YC-52, Precitec, Германия) [110]. Основные характеристики промышленного робота представлены в

Таблица 1. В технологической голове предусмотрена телескопическая система для регулирования диаметра лазерного пучка на поверхности подложки. Излучение непрерывного волоконного лазера (1070 нм, 2 кВт, YLS-5, IPG Photonics, Россия) доставляли с помощью волоконного кабеля в технологическую голову и фокусировали на поверхность образца в пятно диаметром 2 мм в атмосфере аргона. Лазер и технологическую голову охлаждали проточной водой по замкнутому контуру с помощью соответствующего оборудования. Порошки никелевого сплава и карбида вольфрама засыпали в бункеры порошкового питателя (PF-2/2, GTV, Германия), который создавал требуемый поток частиц в атмосфере аргона для их транспортировки по тефлоновым трубкам в технологическую голову. Регулируя пропорции подаваемой порошковой смеси, можно изменять состав и свойства изделия от валика к валику, задавая требуемый химический состав в различных частях детали. Точность позиционирования технологической головы составляла 50 мкм. Отдельные валики наплавляли на стальную (ст3) подложку, формируя из серии валиков участок покрытия для последующего изучения стандартными методами, которые требуют предварительной подготовки пробы (рентгенофлуоресцентная спектрометрия, рентгеноспектральный микроанализ, фракционный газовый анализ). Для наплавки покрытия на тела вращения использовали систему вращения образца ABB MTC

250 (Швеция), которая была соединена с роботом общим блоком питания и управления.



Рисунок 11 - Схема установки для коаксиальной лазерной наплавки

Таблица 1 - Основные характеристики промышленного робота ABB IRB 2400

Параметр	Значение
Количество осей робота	6
Максимальная нагрузка на последнюю ось	20 кг
Максимальный вылет	1550 мм
Повторяемость позиции	± 50 мкм
Точность позиционирования	± 50 мкм
Класс защиты	IP67
Масса робота	380 кг

2.2 Порошковые материалы для коаксиальной лазерной наплавки

Для синтеза износостойких покрытий, представляющих собой частицы карбида вольфрама в сплаве на никелевой основе, были использованы сферические частицы соответствующих материалов с размерами от 50 до 200 мкм (Рисунок 12). Составы исходных металлических порошков согласно сертификату производителя приведены в Таблица 2. Разные порошки засыпали в различные бункеры порошкового питателя, откуда они в заданных пропорциях с транспортирующим газом поступали в технологическую голову лазерной наплавки, где происходило их перемешивание. Далее порошковая смесь по коаксиальной оснастке поступала в зону наплавки.

Таблица 2 – Химический состав порошков никелевого сплава и карбида вольфрама (производитель Hoganas, Швеция)

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

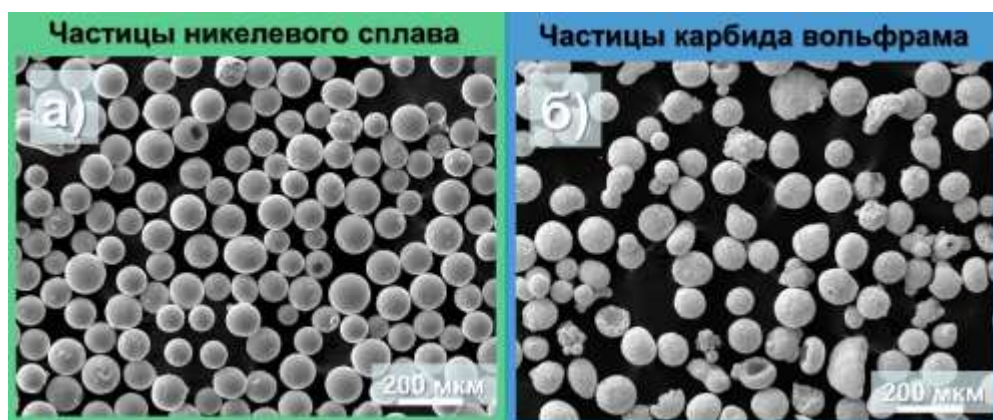


Рисунок 12 – Изображения, полученные на сканирующем электронном микроскопе, для частиц никелевого сплава (а) и карбида вольфрама (б)

2.3 Система спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы для анализа в режиме реального времени

Для реализации анализа спектрометрией лазерно-индуцированной плазмы (СЛИП) в процессе лазерной наплавки был разработан зонд (Рисунок 13) на основе компактного импульсного Nd:АИГ лазера с диодной накачкой и кварцевой оптической системой для сбора излучения и доставки в спектрометр, оборудованный стробируемой камерой [111]. Масса всего прибора не должна превышать 2 кг, чтобы не нарушить кинематику робота. Для зонда СЛИП выбрали соосную схему (лазерный пучок проходит сквозь отверстие в алюминиевом зеркале, которое направляет излучение плазмы в кварцевый конденсор).

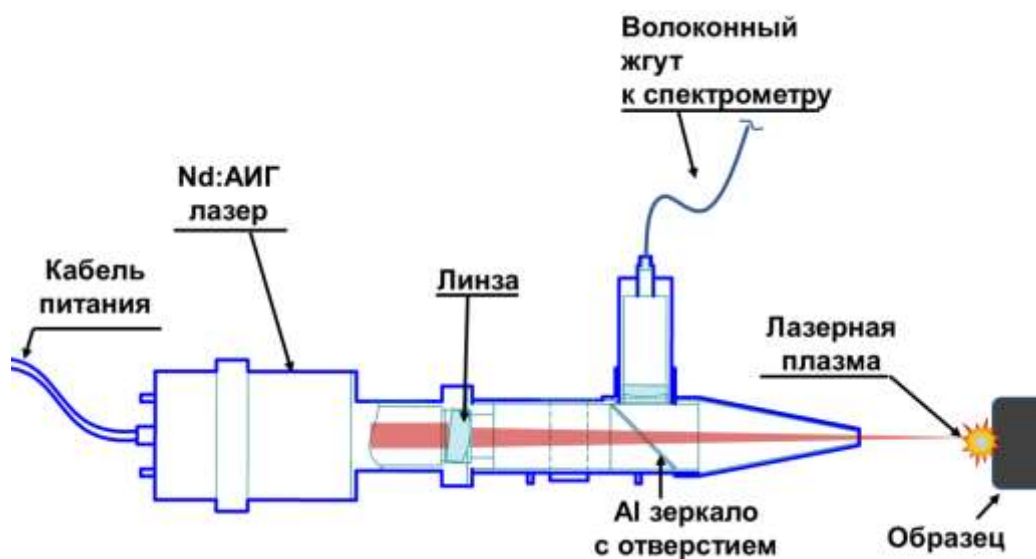


Рисунок 13 – Схема зонда спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы

Для возбуждения лазерной плазмы был специально разработан компактный Nd:АИГ лазер [111], генерирующий импульсы наносекундной длительности и энергией до 130 мДж/имп., и для повышения частоты работы лазера до 10 Гц (2 Гц при воздушном охлаждении) был дополнительно изготовлен теплообменник, который подключили в систему охлаждения технологической головы. Лазерный пучок фокусировали на поверхности образца с помощью

плоско-выгнутой линзы ($F = 350$ мм), которая была установлена под углом 6° плоской гранью к поверхности объекта анализа для предотвращения разрушения лазерного излучателя обратно рассеянным излучением (~ 5 мДж/имп.). Лазерный пучок проходил через отверстие в алюминиевом зеркале. С помощью этого зеркала собирали излучение плазмы и проектировали кварцевой линзой на торец 7-жильного кварцевого волоконного кабеля (длина кабеля 10 м), в котором на входе волокна были собраны в форме круга, а на выходном торце волокна были упорядочены в линию. Такой дизайн волоконного кабеля был выбран для снижения влияния флуктуаций размеров плазмы или смещения образца анализа относительно оптической оси зонда (диаметр волокна 100 мкм, диаметр приемной площадки из 7 волокон – 450 мкм) на регистрируемый сигнал. Выходной торец волоконного кабеля (линия) юстировали вдоль входной щели спектрометра. Спектрометр Shamrock 303i (Andor, Великобритания) был оборудован стробируемым детектором на основе ПЗС-матрицы с усилителем яркости. Прибор позволял регистрировать спектры в широком спектральном диапазоне (190–850 нм), с высоким временным разрешением (до 10 нс), что важно для выбора оптимального момента регистрации спектров лазерной плазмы.

Для проведения химического анализа в процессе синтеза износостойкого покрытия зонд спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы был закреплен на технологической голове (Рисунок 14) так, чтобы пучок импульсного лазера был перпендикулярен потоку частиц. Так как состав наплавляемого изделия определяется многокомпонентной порошковой смесью, транспортируемой в зону наплавки, то для проведения непрерывного контроля лазерную плазму индуцировали на частицах газопорошковой струи [112].

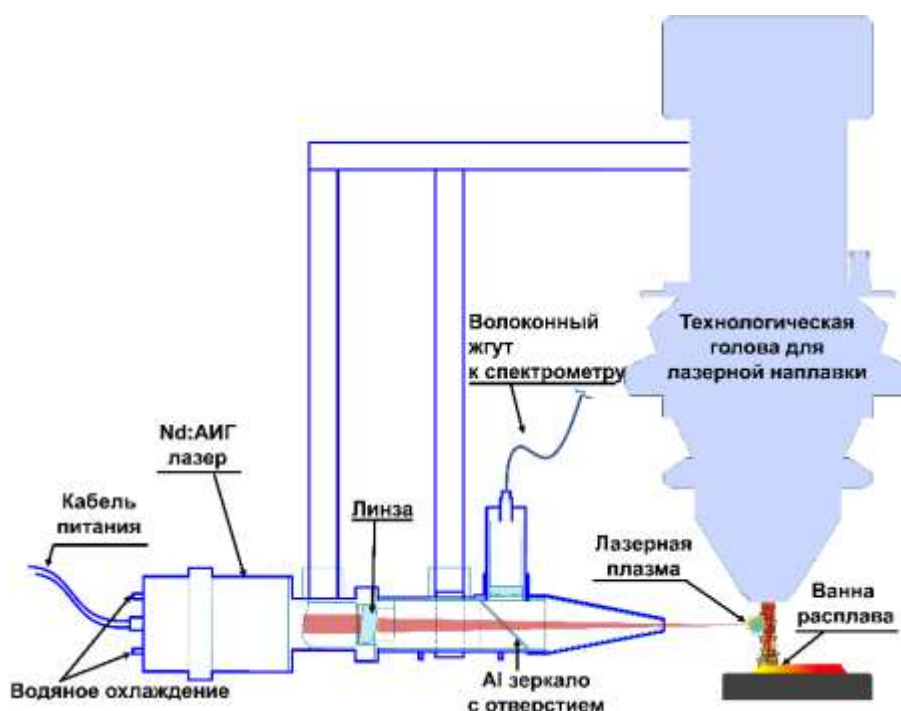


Рисунок 14 – Схема онлайн химического анализа газопорошковой струи в процессе синтеза износостойкого покрытия коаксиальной лазерной наплавкой

Выбор подобной схемы анализа многокомпонентной газопорошковой струи был обусловлен двумя факторами: отсутствием вероятности повреждения оптических элементов зонда рассеянным излучением непрерывного лазера, а также тем, что в регистрируемом спектре лазерно-индуцированной плазмы отсутствует непрерывный фон планковского излучения из зоны ванны расплава.

Для получения изображения лазерной плазмы, возникающей при абляции частиц в газопорошковой струе, использовали фотокамеру Canon 450D.

При проведении *in situ* химического анализа в процессе получения композитного износостойкого покрытия СЛИП-зонд был установлен на технологическую голову под углом 45^0 к ее оси, так чтобы зондировать ванну расплава (Рисунок 15). Для соосной оптической схемы зонда было продемонстрировано, что регистрируемые спектры, а также температура лазерной плазмы не зависят от геометрических размеров единичного валика [113,114].

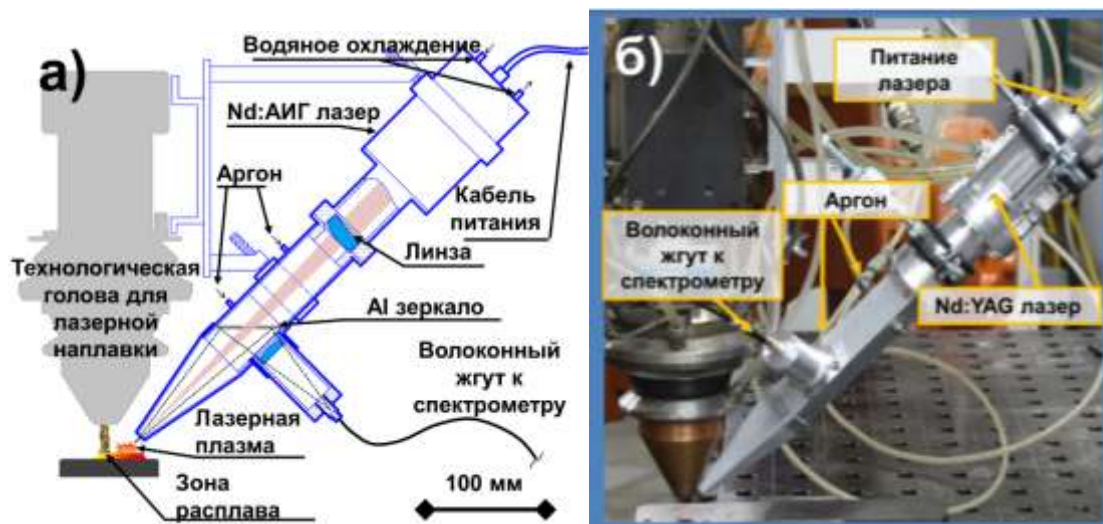


Рисунок 15 – Схема (а) и фотография (б) технологической головы коаксиальной лазерной наплавки, оборудованной зондом спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы (СЛИП) для проведения химического анализа в ванне расплава

Зонд закрепили на технологической голове, при этом была предусмотрена возможность юстировки его положения для выбора зоны пробоотбора: на переднем фронте ванны расплав и в ее центре, а также в застывшем валике.

Для удобства работы, с помощью многофункциональной платы NI-6211 (США) реализовали запуск всей системы СЛИП по входящему сигналу от установки коаксиальной лазерной плавки. Таким образом, эксперимент был полностью автоматизирован и запускался одновременно с процессом наплавки. Для защиты от пыли и других опасных условий в производственном помещении, дорогостоящее оборудование (спектрометр с ПЗС-камерой, блок управления лазером, компьютер) было расположено в специальном боксе на расстоянии 10 метров от установки коаксиальной лазерной наплавки (Рисунок 16).



Рисунок 16 - Схема (а) и фотография (б) экспериментальной установки коаксиальной лазерной наплавки с зондом спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы (СЛИП) для непрерывного многоэлементного анализа износостойких покрытий

2.4 Лабораторная установка спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы

Для профилирования элементного состава полученного износостойкого покрытия, как в плоскости его поверхности, так и по глубине, была собрана лабораторная установка в составе импульсного твердотельного Nd:АИГ лазера (НПО «Полюс», модель ЛТИ-407, 1064 нм) с ламповой накачкой и модулятором добротности на основе ячейки Поккельса, системы фокусировки лазерного излучения и сбора сигнала в схеме обратного рассеяния, а также системы регистрации спектров лазерной плазмы (спектрометр Shamrock 303i (Andor, Великобритания), оборудованный стробируемой ПЗС-камерой с усилителем яркости (Andor iStar, Великобритания)). Поскольку стояла задача профилирования химического состава по толщине износостойкого покрытия на глубины до 2–3 мм (высота одиночного валика), то было необходимо получать лазерные кратеры с высоким аспектным соотношением глубина-диаметр, поэтому для установки была выбрана оптическая схема обратного рассеяния, при которой оптические пути зондирующего лазерного пучка и собираемого излучения плазмы совпадают. Для уменьшения влияния формирования глубокого лазерного

кратера на регистрируемые сигналы, лазерный пучок был сфокусирован (кварцевая линза $F = 115$ мм) под поверхность образца на глубину 1 мм.

Для элементного профилирования на глубину до 2 мм без предварительной пробоподготовки использовали сдвоенные лазерные импульсы микро- и наносекундной длительности. Для генерации микро- и наносекундных лазерных импульсов были использованы два подхода: на одном лазере и сведение импульсов от двух различных лазеров. В первом варианте лазерные импульсы с различной временной формой получали путем управления уровнем закрытия модулятора добротности (оптической ячейки Поккельса), энергией лампы накачки и моментом открытия затвора. Время открытия затвора контролировали при помощи генератора импульсов (DG535, Stanford Research Systems, США). Временную форму лазерных импульсов регистрировали с использованием быстрого фотодиода (Standa 11HSP-FS, Литва) и цифрового осциллографа (Tektronix, TDS 2024B, США). Данный режим работы лазера оказывал существенные ограничения на энергии нано- и микросекундного импульсов, а также на время задержки между импульсами. Поэтому экспериментальная установка была модернизирована - использованы два независимых импульсных лазера (НПО «Полюс», модель ЛТИ-407 с ламповой накачкой и модулятором добротности на основе ячейки Поккельса, длина волны - 1064 нм) для абляции сдвоенными микро- и наносекундными импульсами (Рисунок 17).

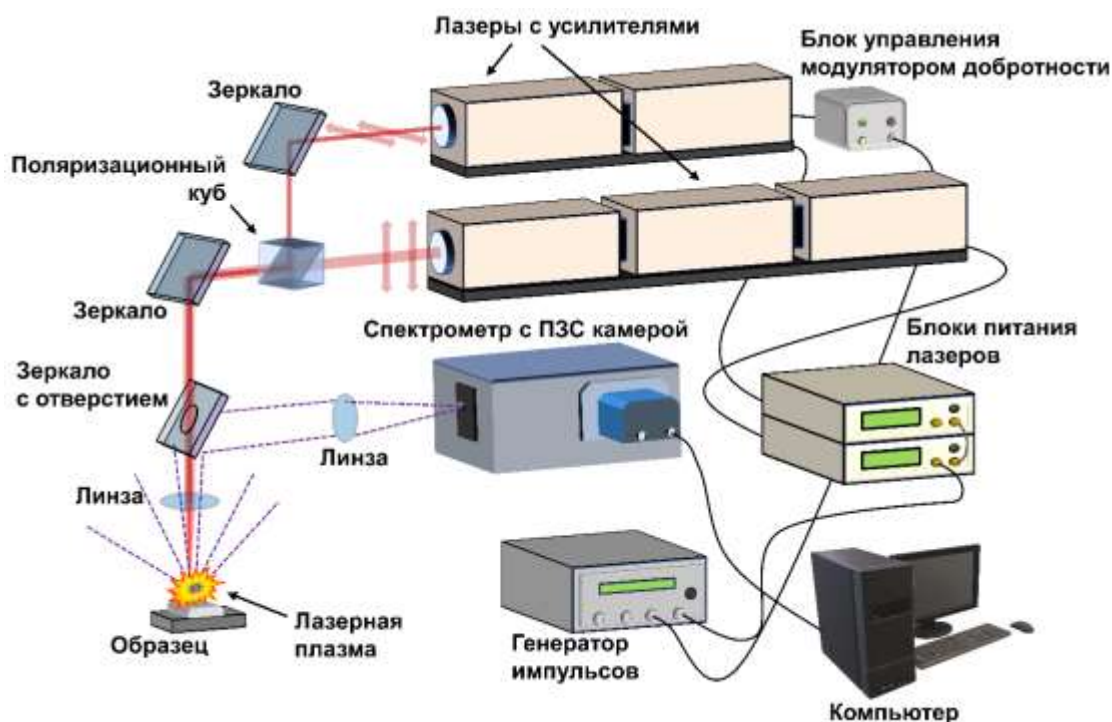


Рисунок 17 – Схема экспериментальной установки спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы с двумя лазерами для профилирования распределения химического состава по глубине покрытия

Первый лазер с многомодовым пучком (1064 нм, 90 мкс, 200 мДж/имп., $M^2=90$, диаметр пучка 6 мм) работал в режиме свободной генерации, а второй лазер с одномодовым пучком (1064 нм, 10 нс, 30 мДж/имп., $M^2=2$, диаметр пучка 1,5 мм) генерировал наносекундный импульс. Для сравнения профилей лазерных пучков (Рисунок 18) применена КМОП-камера асА1920-40 μ m (Basler, Германия). Лазерные пучки от двух лазеров сводили соосно с помощью поляризационного куба и фокусировали сквозь отверстие в зеркале на глубину 1 мм под поверхность образца с помощью кварцевой линзы ($F = 115$ мм).

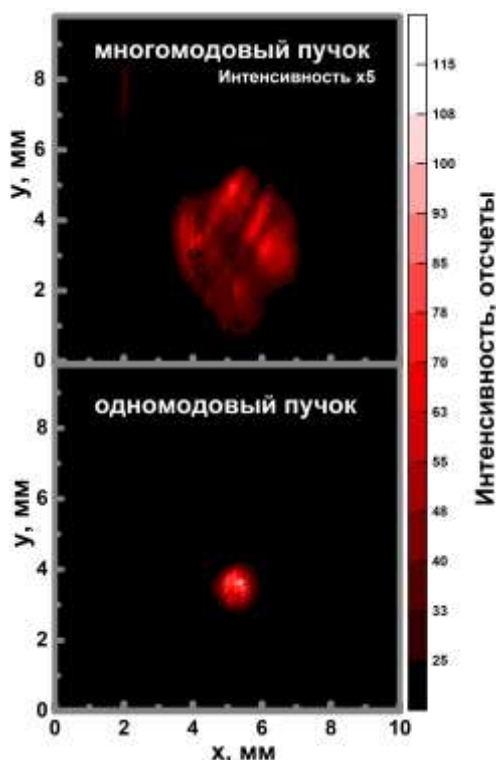


Рисунок 18 – Сравнение поперечных профилей многомодового (вверху, интенсивность была умножена в 5 раз для лучшего отображения на рисунке) и одномодового (TEM₀₀, внизу) пучков на выходе из лазера

Для картирования элементного состава в плоскости поверхности использовали только один лазер с одномодовым пучком, чтобы получить малый размер пятна зондирования и повысить пространственное разрешение. Также заменили фокусирующую линзу на 4-кратный объектив, что позволило добиться пространственного разрешения 30 мкм. Для прецизионного перемещения образца, его устанавливали на управляемый моторизованный двухкоординатный столик (Standa, Литва), с точностью позиционирования 5 мкм [115,116].

2.5 Вспомогательное оборудование

Наличие повреждений в покрытии после лазерного пробоотбора и распределение элементного состава изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA LMN (Чехия), оборудованного системой энергодисперсионного анализа Oxford Instruments AZtecEnergy (Великобритания) для проведения рентгеноспектрального микроанализа.

Для проверки результатов химического элементного анализа, полученных с применением зонда спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы во время получения износостойких покрытий, был использован переносной рентгенофлуоресцентный спектрометр Niton XL2 (Thermo Scientific, США). Содержание углерода было установлено на анализаторе углерода CS-600 (LECO, США) методом окислительного плавления в керамическом тигле в индукционной печи с плавнем. Детектирование углерода осуществлялось по количеству выделившегося углекислого газа (CO_2) методом инфракрасной абсорбции.

Для регистрации изображений СЛИП-плазмы использовали цифровую КМОП-камеру (aca1920-40um, Basler, Германия), защищенную цветными светофильтрами. Камера была установлена перпендикулярно плоскости СЛИП-зонда. Так как измеренное время свечения СЛИП-плазмы не превышало 40 мкс, то КМОП-камера была синхронизирована относительно лазерного импульса: начало регистрации изображений опережало лазерный импульс на 100 мкс, экспозиция составила 500 мкс. Для определения температуры поверхности расплава и горячей твердой поверхности использованы два пирометра: пирометр с исчезающей нитью (Проминь, СССР) для диапазона температур 700–3500°C и тепловизор (Testo 885, Германия) для температур 20–1200°C.

Химический состав порошков и полученных покрытий (вольфрам и никель) определяли рентгенофлуоресцентным спектрометром (XRF Analyzer Innov-X Mobile X-5000, Япония).

Лазерные кратеры были исследованы с помощью интерферометрии белого света (NewView 6200, Zygo, США) и рентгеновской компьютерной томографии (Phoenix v|tome|x m300, General Electric, США).

ГЛАВА 3. ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА НАПЛАВКИ ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ С ВАРЬИРУЕМЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА В НИКЕЛЕВОЙ МАТРИЦЕ

3.1 Подбор параметров лазерной наплавки

Изучено влияние параметров коаксиальной лазерной наплавки (мощности волоконного лазера, линейной скорости перемещения технологической головы относительно подложки, пропорций подаваемых порошков) на распределение элементного состава одиночных валиков композитного износостойкого покрытия (Рисунок 19). Для каждого из режимов были подготовлены поперечные шлифы валиков для их дальнейшего изучения на сканирующем электронном микроскопе.



Рисунок 19 – Изображения, полученные на сканирующем электронном микроскопе, для одиночных валиков износостойкого покрытия, полученных на скорости головы 5 мм/с и подачей 30 г/мин карбида вольфрама и 10 г/мин порошка никелевого сплава при вариации мощности лазера: (1) – 0,8 кВт, (2) – 1 кВт, (3) – 1,5 кВт.

Для дальнейших экспериментов по наплавке композитных износостойких покрытий с варьлируемым содержанием карбида вольфрама в рамках одной детали был выбран режим с мощностью лазера 1,5 кВт и скоростью перемещения технологической головы 5 мм/с, так как в этом режиме достигается равномерное распределение частиц карбида вольфрама по объему валика. Для создания покрытий с изменяемым содержанием карбида вольфрама соотношение подаваемых порошков варьировали от 5 до 30 г/мин для порошка каждого вида.

3.2 Испытания на износостойкость образцов покрытия

Полученные при разной мощности лазера образцы покрытия были испытаны на сухой абразивный износ на специализированной установке в соответствии со стандартом ASTM G65 (Рисунок 20). Испытание заключается в воздействии вращающегося резинового колеса по поверхности покрытия при одновременной подаче кварцевого песка в зазор между ними. Скорость износа покрытия оценивается по потере массы образца в процессе испытаний.



Рисунок 20 – Схема (слева) и фотография (справа) установки для испытания покрытий на сухой абразивный износ по стандарту ASTM G65

Контртело, которым является резиновое колесо, согласно стандарту, состоит из стального диска, наружная поверхность которого покрыта слоем хлорбутилового каучука с твердостью по Шору А58-62. Расход песка через дозатор составляет 300–400 г/мин. Форма дозатора обеспечивает равномерный ламинарный поток. Усилие на образец равнялось 130 Н, а длина пути линейного износа составила 4309 м в соответствии с процедурой испытания из стандарта.



Рисунок 21 – Ламинарный поток кварцевого песка на выходе из дозатора

Результаты испытания на абразивный износ для образцов покрытия, полученных при разной мощности лазерного излучения, представлены в Таблица 3. Фотография примера покрытия после испытания представлена на Рисунок 22.

Таблица 3 - Результаты испытания на сухой абразивный износ

Обр.	маркировка	Масса до, г	Масса после, г	Потеря массы, г	Средняя потеря массы, г
1	1.2.	158,8473	158,1035	0,7438	0,7345
	1.3.	169,6939	168,9536	0,7403	
	1.4.	186,4434	185,7241	0,7193	
2	2.1.	194,5953	193,7731	0,8222	0,7371
	2.2.	189,8064	189,1592	0,6472	
	2.3.	198,5152	197,7732	0,742	
3	3.1	199,0499	-	Износ контртела	0,5886
	3.2	199,2657	198,6256	0,6401	
	3.3	208,4978	207,9608	0,5370	



Рисунок 22 – Пример образца покрытия после испытания на сухой абразивный износ

Наименьший износ покрытия получен для покрытия, полученного при мощности лазерного излучения 1,5 кВт.

3.3 Исследования зон перемешивания

Пограничный слой между износостойким покрытием и матрицей определяет прочность связи полученного покрытия, а это влияет на эксплуатационные характеристики покрытия. Для изучения распределения элементов на пограничном слое покрытие-подложка были получены отдельные валики (никелевый сплав и частицы карбида вольфрама) при варьировании мощности лазера. Шлифы полученных образцов были изучены с помощью электронной микроскопии, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, также была измерена микротвердость в узком (100 мкм) пограничном слое. На Рисунок 23 представлены результаты сравнения профилей элементов в зависимости от мощности лазера, а также профили значений микротвердости. Хорошо видно, что при нанесении покрытий в значительной мере проявляется диффузия в материал покрытия только для железа. При этом величина пограничного слоя зависит как от расстояния от центра валика (больше в середине валика и уменьшается к краям), так и от величины мощности лазера. При увеличении мощности лазера с 0,8 до 1,5 кВт происходит увеличение пограничной области с 20 до 100 мкм, что коррелирует с изменением градиента микротвердости (Рисунок 23) [117].

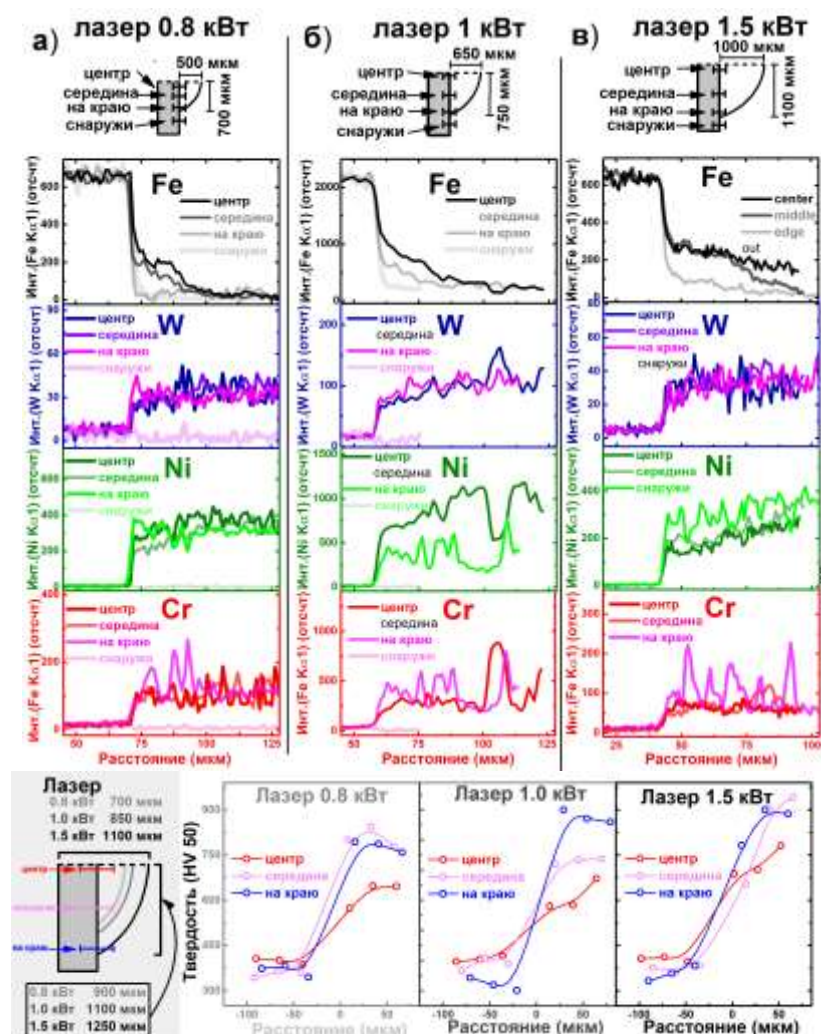


Рисунок 23 - Профили распределения основных элементов (Fe, W, Ni, Cr) на различном расстоянии от центра валика для разных значений мощности лазера. Профили микротвердости на пограничном слое для разных значений мощности лазера.

3.4 Выводы по главе 3

Для дальнейших экспериментов по наплавке композитных износостойких покрытий с варьируемым содержанием карбида вольфрама в рамках одной детали был выбран режим с мощностью лазера 1,5 кВт и скоростью перемещения технологической головы 5 мм/с, так как в этом режиме достигается равномерное распределение частиц карбида вольфрама по объему валика и наибольшая износостойкость покрытия. Для создания покрытий с варьируемым содержанием карбида вольфрама соотношение подаваемых порошков варьировали от 5 до 30 г/мин для порошка каждого вида.

ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ГАЗОПОРОШКОВОЙ СТРУИ НА ВЫХОДЕ ИЗ КОАКСИАЛЬНОГО СОПЛА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ

4.1 Спектрометрия лазерной плазмы на частицах порошка

Для получения износостойкого покрытия (никелевый сплав, упрочненный частицами карбида вольфрама) порошки никелевого сплава и карбида вольфрама засыпали в порошковый питатель (PF-2/2, GTV), который создавал требуемый поток частиц в атмосфере аргона для их транспортировки по тефлоновым трубкам в технологическую голову. В технологической голове порошки смешивались и равномерно подавались через коаксиальное сопло в зону наплавки. В эту же область через телескоп технологической головы был направлен пучок мощного волоконного лазера, под действием которого частицы порошка матричного сплава плавились, формировалась ванна расплава. Расплав наносили на стальную трубу диаметром 120 мм (сталь 3) для формирования отдельного валика композиционного износостойкого покрытия.

Для решения задачи по контролю состава синтезируемого покрытия разработана система, в основе которой находился специальный компактный зонд, реализующий метод спектрометрии лазерной-индуцированной плазмы (СЛИП). Проведение химического анализа во время наплавки возможно при индуцировании лазерной плазмы непосредственно на металлических частицах в газопорошковой струе на выходе из коаксиального сопла, так как состав наплавляемого изделия определяется порошковой смесью, транспортируемой в зону наплавки. Чтобы избежать повреждения СЛИП-системы тепловым излучением расплава и отраженным пучком непрерывного лазера, СЛИП-зонд был расположен под углом 90° к технологической голове для анализа многокомпонентной газопорошковой струи на выходе из коаксиального сопла. В такой схеме возбуждение лазерной плазмы происходит на многочисленных отдельных частицах порошка, из которых формируется износостойкое покрытие.

Схема экспериментальной установки для коаксиальной лазерной наплавки с установленным СЛИП-зондом представлена на Рисунок 24 [112].

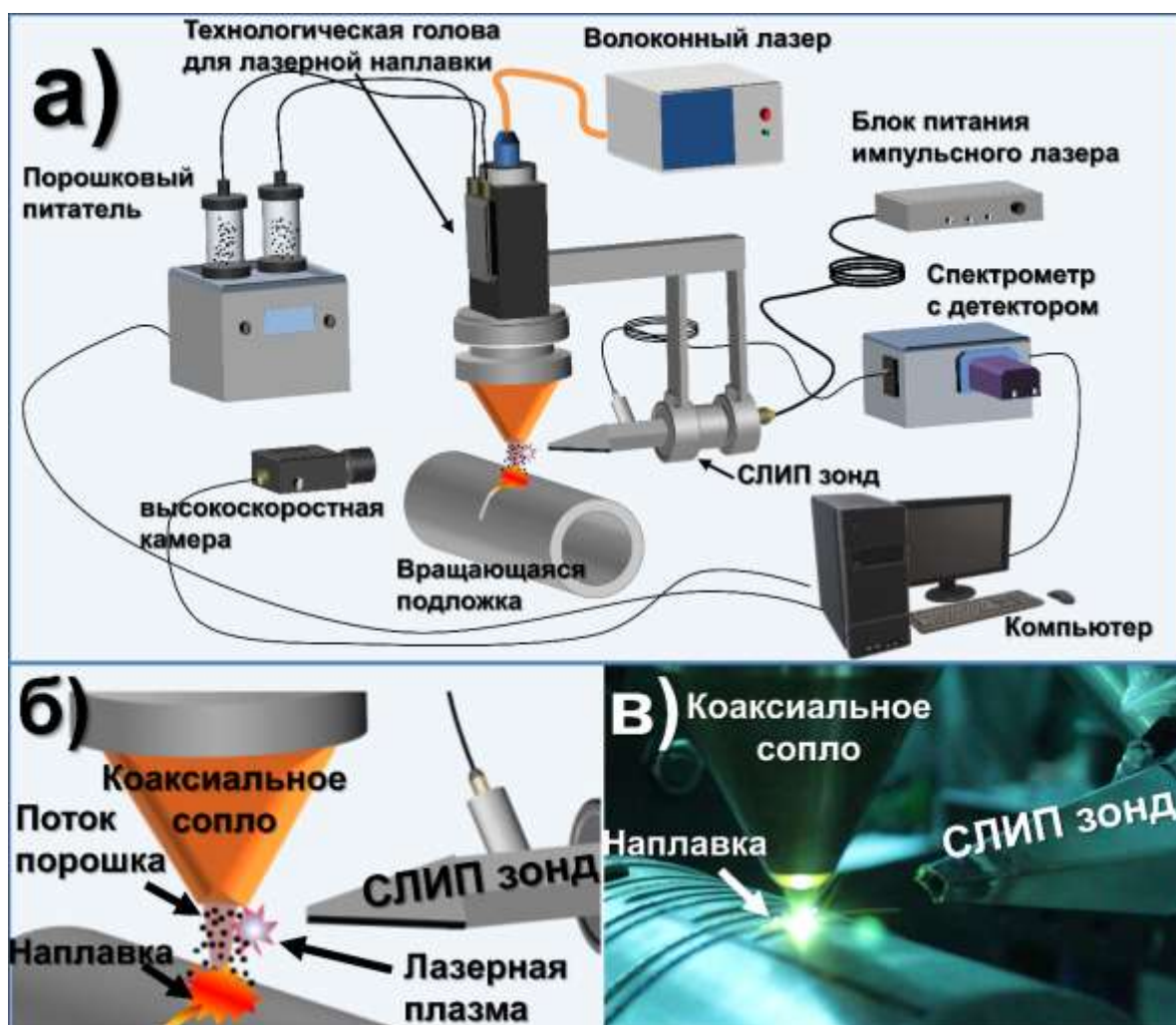


Рисунок 24 – Экспериментальная установка с зондом спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы (СЛИП) для анализа химического состава газопорошковой струи в процессе коаксиальной лазерной наплавки: а) – общая схема установки; б) – детализированная схема области лазерного пробоотбора газопорошковой струи; в) – фотография процесса наплавки и химического анализа зондом спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы

В результате действия наносекундного лазерного импульса на частицы порошка индуцируется лазерная плазма, однако этот процесс носит вероятностный характер, так как не каждый раз происходит попадание лазерного пучка в частицу. Пример фотографии лазерных плазм, образовавшихся на частицах в газопорошковой струе, показан на Рисунок 25. Фотография получена при экспозиции 5 секунд, что соответствует действию 50 лазерных импульсов.

Лазерная перетяжка для СЛИП-измерений была расположена на несколько миллиметров ниже выхода из коаксиального сопла, чтобы не повредить его пучком импульсного лазера или расширяющейся лазерной плазмой. Диаметр перетяжки лазерного луча составлял около 0,4 мм, а его расчетная длина Рэлея (длина, на которой площадь поперечного сечения перетяжки увеличивается в два раза по сравнению с минимальной в фокальной плоскости) составляла 18 мм. Следовательно, плотность мощности пучка изменялась менее чем на 30% вдоль всего зондируемого диаметра порошковой струи. Согласно фотографии, геометрические размеры лазерной плазмы составляли порядка 1 мм (от 0,1 до 2 мм).

Излучение лазерных плазм регистрировали и анализировали на спектрометре, описанном ранее в Главе 2. Оптимальный выбор спектрального диапазона для СЛИП-измерений зависит от множества факторов: наличия спектральных наложений, интенсивности атомных/ионных линий, чувствительности детектора. В эмиссионном спектре переходных элементов присутствует несколько тысяч атомных и ионных линий (например, для W идентифицировано более 10000 линий). Используемый спектрометр позволял регистрировать спектры с необходимым спектральным разрешением (лучше 0,05 нм) в диапазоне от 190 до 850 нм. Однако спектральное окно регистрации спектра не превышало 36 нм, поэтому необходимо было правильно выбрать спектральный диапазон, в котором присутствуют атомные линии основных компонентов (вольфрам, никель, хром) и отсутствует спектральное наложение выбранных линий. Для выбора оптимальных спектральных линий провели моделирование спектров лазерной плазмы с различными свойствами (температура, плотность электронов) и различным соотношением компонентов. Для этого был использован открытый программный комплекс для моделирования спектра плазмы, разработанный в Национальном институте стандартов США [118]. В результате был выбран спектральный диапазон от 475 до 512 нм. На Рисунок 25 представлены спектры лазерной плазмы в диапазоне 477–512 нм,

индуцированной на частицах порошка карбида вольфрама (синий цвет) и никелевого сплава (зеленый цвет).

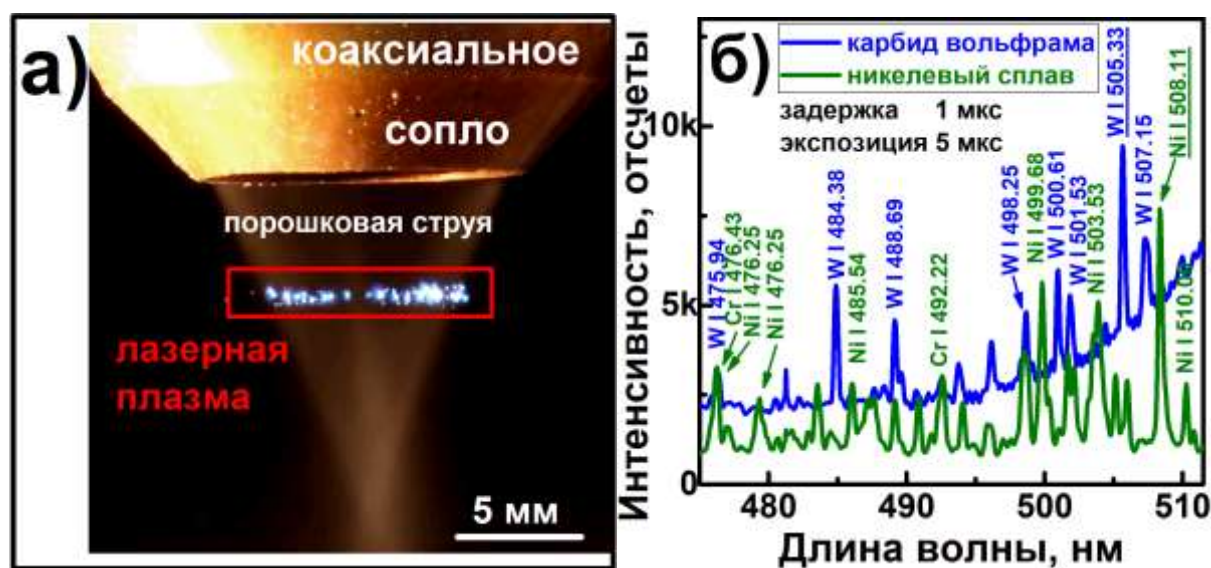


Рисунок 25 – а) – фотография газопорошковой струи на выходе из сопла головы для коаксиальной лазерной наплавки и многочисленные лазерные плазмы, образовавшиеся во время лазерного пробоотбора (изображение получено с выдержкой 5 с, что соответствует 50 лазерным импульсам); б) – спектры лазерной плазмы порошков никелевого сплава (зеленый цвет) и карбида вольфрама (синий цвет). Атомные линии вольфрама, никеля и хрома идентифицированы в спектре, а выбранные аналитические линии выделены подчеркиванием. Спектры лазерной плазмы зарегистрированы при экспозиции 5 мкс через 1 мкс после действия наносекундного лазерного импульса

Для выбора оптимальных условий регистрации спектров исследовали эволюцию интеграла никелевой линии и его отношения к непрерывному фону лазерной плазмы в процессе расширения лазерной плазмы (Рисунок 26). В качестве аналитического сигнала использовали интеграл атомной линий с коррекцией фона. В первую микросекунду свечения лазерной плазмы удалось зарегистрировать максимальные значения сигнала, но и уровень фона был высоким. Поэтому регистрацию спектров лазерной плазмы проводили с задержкой 1 мкс относительно начала действия лазерного импульса, чтобы избежать интенсивного непрерывного фона плазмы. Для получения высокого соотношения сигнал-шум время экспозиции установили равным 5 мкс.

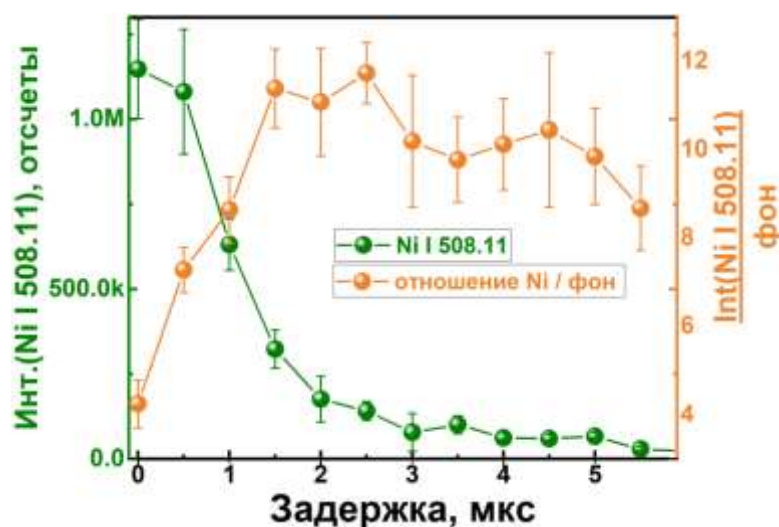


Рисунок 26 – Выбор оптимального времени регистрации спектра лазерной плазмы для атомной линии никеля Ni I 508,11 нм

4.2 Оптимизация условий определения химического состава при анализе газопорошковой струи в процессе наплавки

В ходе экспериментов было отмечено, что воспроизводимость измерений интенсивности атомной линии в спектре лазерной плазмы в 10–20 раз ниже, чем при абляции твердого образца. При последовательных измерениях установили, что интенсивность спектра плазмы варьируется на два порядка величины (Рисунок 27). Например, интенсивность линии Ni I 508,11 изменялась более чем в 120 раз, а отношение сигнал-шум различалось в 20 раз. На Рисунок 27(в) представлена последовательность измерений СЛИП-сигнала для линии Ni I 508,11 нм (интеграл с коррекцией фона). При обработке результатов спектр принимали за «яркий», если соотношение сигнал-шум в спектре было больше, чем утроенное стандартное отклонение фона (сигнал $>3\sigma$ фона, красная штриховая линия на Рисунок 27). Если отношение сигнал-шум в спектре было меньше, чем 3σ фона, то такой спектр принимали за «тусклый». Данные отличия в интенсивности спектров лазерной плазмы можно объяснить следующим образом. При попадании частицы порошка (диаметр от 50 до 200 мкм) в центр лазерного пучка (диаметр в перетяжке 400 мкм), плотность мощности на поверхности частицы будет максимальной. Следовательно, значительная часть энергии

лазерного импульса будет израсходована на испарение материала и возбуждение лазерной плазмы (повышение электронной температуры плазмы). В результате, геометрические размеры и яркость лазерной плазмы будут достаточными для регистрации интенсивного спектра с высоким соотношением сигнал-шум. Таким образом, формируется «яркая» плазма. В случае, когда частица будет располагаться на периферийной зоне лазерного пучка, то лишь часть энергии импульса поглотится поверхностью частицы порошка, и это приведет к формированию «тусклой» плазмы с низким соотношением сигнал-шум. Возможны также сценарии, при которых лазерная плазма возникает сразу на нескольких частицах или не возникает вовсе, если лазерный пучок пройдет, не касаясь ни одной из частиц в порошковой струе. Соответственно, в процессе измерений будут реализовываться разные случаи, и измеренные СЛИП-сигналы будут вариативны.

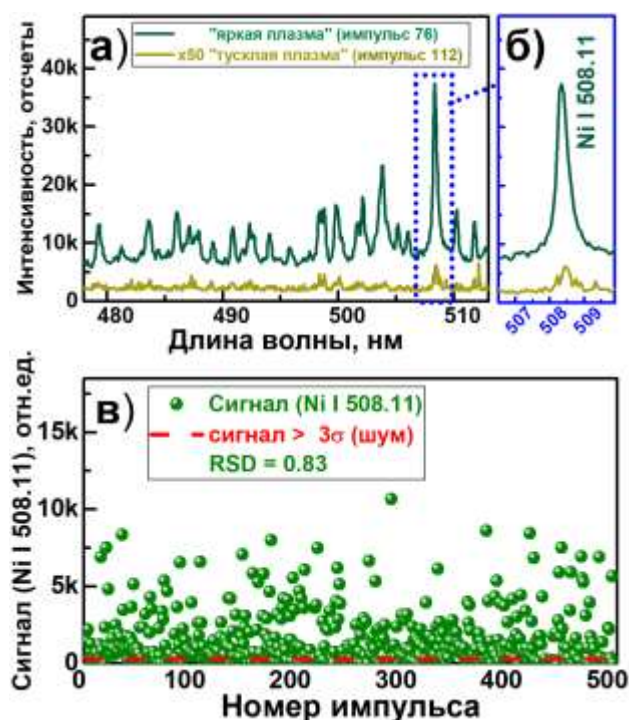


Рисунок 27 – а) – Сравнение примеров спектров «яркой» и «тусклой» лазерной плазмы при анализе порошковой струи из частиц никелевого сплава; б) – детальное представление спектра плазмы с линией никеля Ni I 508,11; в) – изменение сигнала СЛИП для многократных одноимпульсных измерений на примере частиц порошка никелевого сплава (RSD, относительное стандартное отклонение 0,83)

Для детального изучения влияния положения металлической частицы относительно перетяжки лазерного импульса и визуализации плазмы на отдельных частицах, процесс абляции был запечатлен на высокоскоростную камеру. Первый кадр регистрировали за 1100 мкс до лазерного импульса. Затем с шагом 500 мкс регистрировали изображения до, во время и после воздействия лазерного импульса на частицы. Размер плазменного факела и его яркость варьировались примерно в 200 раз во время измерений от импульса к импульсу. Несколько характерных изображений с различными сценариями взаимодействия пучка лазера с частицами показаны на Рисунок 28. Следует отметить, что абляция на частицах может наблюдаться только на оптическом пути лазерного пучка, поэтому яркие точки за пределами этой области были отнесены к отражению излучения плазмы поверхностью частиц.

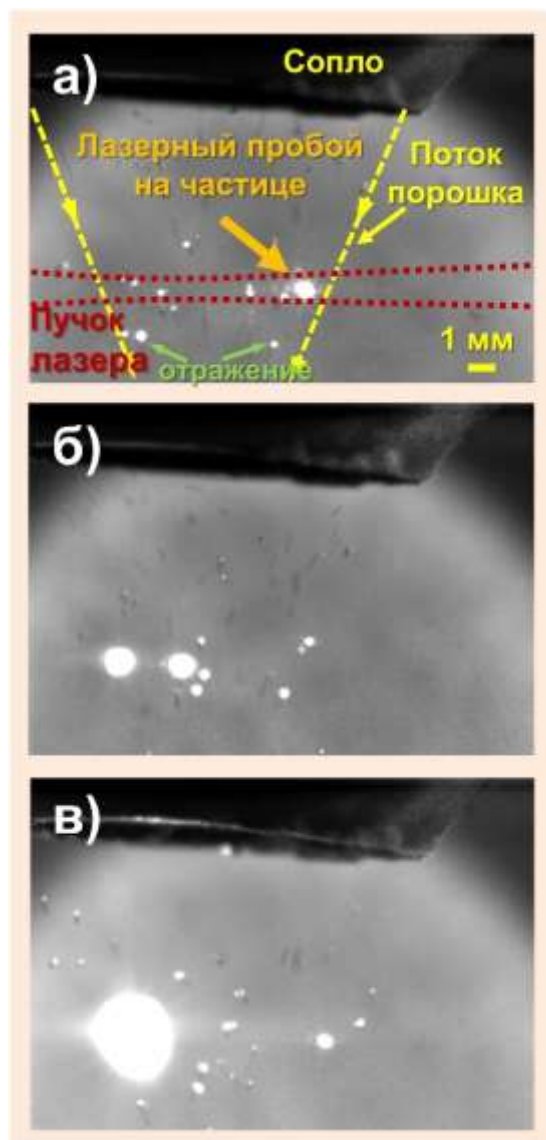


Рисунок 28– Высокоскоростная съемка процесса лазерного пробоотбора в газопорошковой струе: а) – схема эксперимента (лазерный пучок отмечен красным пунктиром, границы порошковой струи обозначены желтыми штриховыми линиями, яркие области на фотографии в пределах контура лазерного пучка – изображение лазерной плазмы, яркие области на фотографии за пределами лазерного пучка – отражение света лазерной плазмы на частицах); б) – фотография двух лазерных плазм, индуцированных одним лазерным импульсом; в) – фотография изображения лазерной плазмы частицы, расположенной в центральной области лазерного пучка. Время экспозиции для каждого изображения оставляет 500 мкс

С помощью высокоскоростной камеры было обнаружено, что лазерная абляция отклоняет частицы порошка от первоначальной траектории. Однако доля частиц, на которые воздействует лазер, очень мала, так как событие лазерной абляции происходит относительно редко (каждые 100 мс), и большая часть частиц

свободно пролетает. Быстро расширяющаяся лазерная плазма на одной из частиц также не препятствует доставке порошковой шихты до ванны расплава. Поэтому проведение анализа в области газопорошковой струи на выходе из коаксиального сопла не влияет на качество наплавляемого валика.

Чем выше объемная плотность порошка, тем больше частиц попадает в область воздействия лазерного пучка и тем выше воспроизводимость сигнала СЛИП. Зонд СЛИП можно направлять в любую точку струи частиц: от выхода из коаксиального сопла до поверхности ванны расплава (Рисунок 29). Так как объемная плотность потока порошка неоднородна на промежутке от выхода из сопла до зоны фокусировки потока частиц, то оптимальную область анализа в газопорошковой струе необходимо было определить. Для этого СЛИП-зонд был снят с технологической головы на роботе и закреплен стационарно на оптическом столе. Далее робот был запрограммирован перемещаться с шагом 1 мм в каждом направлении каждые 5 секунд, при этом проводили СЛИП-измерения. В каждой точке зондирования сигнал СЛИП (Ni I 508,11 нм) был усреднен по пятидесяти лазерным импульсам для минимизации случайных факторов, влияющих на результат измерения. Фотография газопорошковой струи, а также карта распределения сигнала СЛИП представлены на Рисунок 29. По уровню сигнала можно оценить плотность потока частиц в отдельных точках порошковой струи: чем больше частиц в единице объема, тем выше вероятность получения «яркой плазмы» и регистрации сигнала с высоким соотношением сигнал-шум.

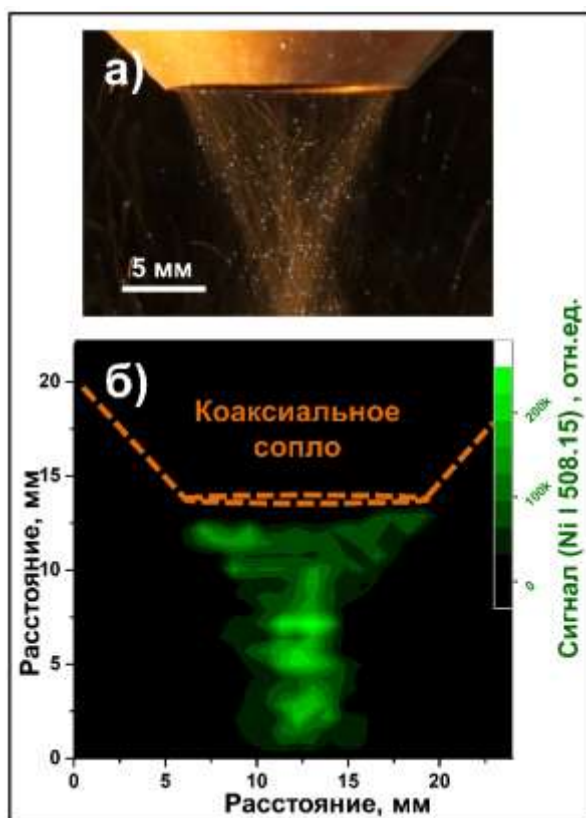


Рисунок 29– а) - фотография газопорошковой струи на выходе из сопла (изображение получено с выдержкой 20 мс); б) – выбор оптимальной зоны пробоотбора в газопорошковой струе путем построения карты распределения сигнала (Ni I 508,11).

Из-за геометрии коаксиальной струи ожидалось, что максимальный СЛИП-сигнал должен соответствовать области, где плотность порошкового потока достигает своего максимума: на выходе из сопла или в фокусе порошковой струи. Однако максимальный уровень СЛИП-сигнала был получен в области 6–8 мм ниже сопла вдоль его оси. Эта область была выбрана для дальнейших экспериментов, а также для онлайн-анализа.

4.3 Химический анализ состава газопорошковой струи в режиме реального времени

Поскольку объем подаваемой порошковой смеси в единицу времени и соотношение различных порошков в ней необходимо варьировать в процессе лазерной наплавки в зависимости от требований к синтезируемой детали, то

необходимо исследовать влияние плотности потока порошковой струи на результаты СЛИП. Была оценена вероятность абляции для разных объемов подаваемого порошка. Вероятность абляции была определена как отношение количества «ярких» спектров СЛИП (сигнал СЛИП превышает относительное стандартное отклонение утроенного шума) к общему числу лазерных импульсов. Другими словами, было подсчитано, сколько раз образуется «яркая» плазма (сигнал-шум $> 3\sigma$ фона) по отношению к общему количеству лазерных импульсов и как зависит вероятность абляции от концентрации частиц порошка в потоке. Было показано (Рисунок 30), что количество импульсов с «ярким» сигналом СЛИП линейно зависит от объема подаваемого порошка. Это означает, что отношение числа «ярких» спектров к общему количеству лазерных импульсов отражает количество материала, подаваемого в зону наплавки для формирования покрытия. Следовательно, СЛИП-зонд позволяет контролировать плотность и непрерывность потока порошковой струи. Это означает, что объем подаваемого порошка определяет концентрации компонентов в синтезированном покрытии. Таким образом, этот подход может быть использован для количественного анализа при изготовлении детали с помощью коаксиальной лазерной наплавки.

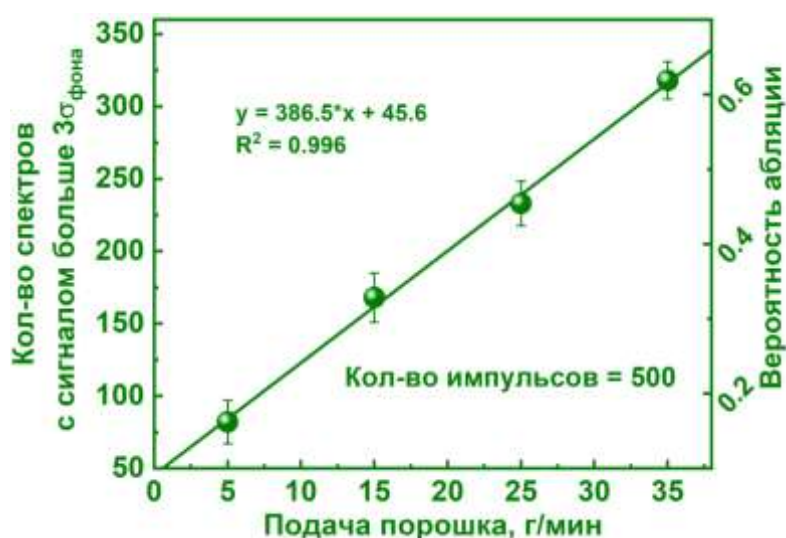


Рисунок 30 – Зависимость количества случаев «яркой» плазмы (сигнал больше 3σ фона) (левая ось ординат) и соответствующая вероятность абляции (правая ось ординат) от объемной плотности потока порошка никелевого сплава

Для оценки метрологических возможностей количественного элементного анализа СЛИП-зонд был откалиброван на примере никеля и вольфрама. Использовали два подхода измерений в процессе наплавки покрытия: подсчетом «ярких» сигналов по отношению к общему числу импульсов и традиционным интегрированием спектральной линии. В соответствии с первым подходом аналитический сигнал определяли как отношение импульсов со значимым сигналом («ярким») к общему количеству лазерных импульсов. Второй способ построения градуировочного графика заключается в суммировании (усреднении) всех спектров в течение длительного периода (10 секунд или более), измерении интегралов линий и определении аналитического сигнала как интеграла атомных/ионных линий с вычетом фона. Серия отдельных валиков была синтезирована с различными соотношениями подачи порошка матрицы никелевого сплава и порошка частиц карбида вольфрама. При этом в процессе наплавки проводили измерения СЛИП. Скорость синтеза валика составляла 3 мм в секунду, но одиночные измерения производили СЛИП в течение 10 секунд, поэтому результаты анализа СЛИП были усреднены для участков валика длиной 30 мм. Для измерений методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) наплавку охлаждали до комнатной температуры, поверхность шлифовали, а затем отрезали образцы валиков длиной 15 мм, которые измеряли на переносном рентгенофлуоресцентном анализаторе Niton XL2 (Thermo Scientific, США). По результатам РФА-измерений никеля и вольфрама в образцах были построены градуировочные графики для СЛИП-анализа каждым из двух подходов («вероятностный» и «интегральный» аналитические сигналы). Для первого подхода (аналитический сигнал – отношение числа «ярких» сигналов к общему количеству лазерных импульсов) были получены градуировочные графики, представленные на Рисунок 31.

Аналогично были построены градуировочные графики по традиционному подходу с интегрированием спектральной линии: 100 спектров суммировали, а затем в качестве сигнала СЛИП был выбран интеграл атомной линии с вычетом фона (Рисунок 32). Все градуировочные кривые были аппроксимированы

линейной функцией, а коэффициент корреляции R^2 был более 0,93. Для сравнения разных подходов к анализу использовали коэффициент среднеквадратичной ошибки с перекрестной проверкой (КСОПП): $\text{КСОПП} = \left(\frac{1}{n} \sum_i^n (c_i - c_i^{\text{ref}})^2 \right)^{1/2}$, где c_i — прогнозируемая концентрация, c_i^{ref} — контрольная концентрация, n — количество калибровочных образцов.

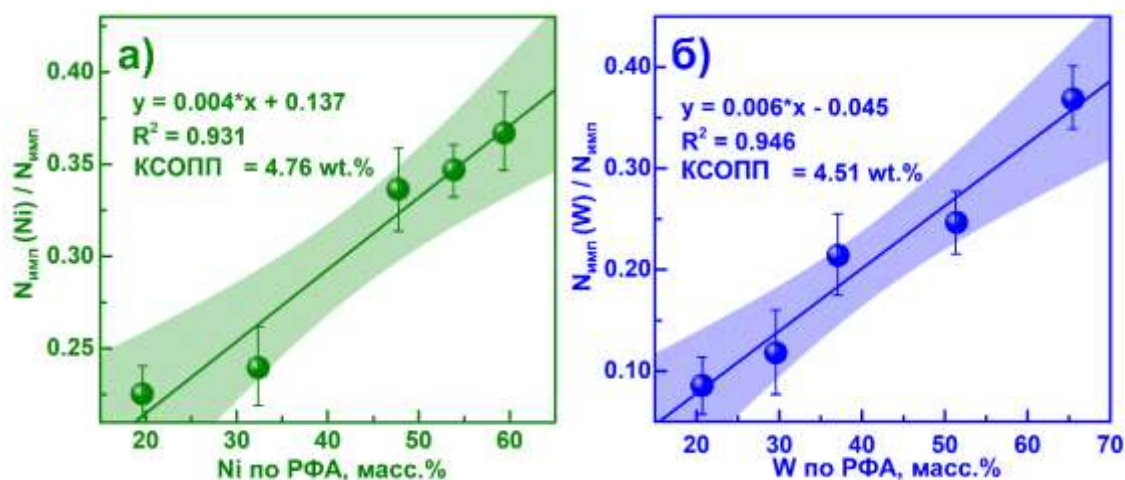


Рисунок 31 – Градуировочные графики для никеля (а) и вольфрама (б), построенные на основе отношения количества спектров с сигналом, превышающим 3σ фона, к общему числу лазерных импульсов. РФА – рентгенофлуоресцентный анализ; КСОПП - коэффициент среднеквадратичной ошибки с перекрестной проверкой

Традиционный подход для построения градуировочных зависимостей показал лучшую линейность (коэффициент R^2), чем графики, построенные путем подсчета числа спектров с отношением сигнал-шум более 3σ . Коэффициент КСОПП также был систематически лучше для второго варианта калибровки, полученной путем интегрирования атомной линии с вычетом фона.

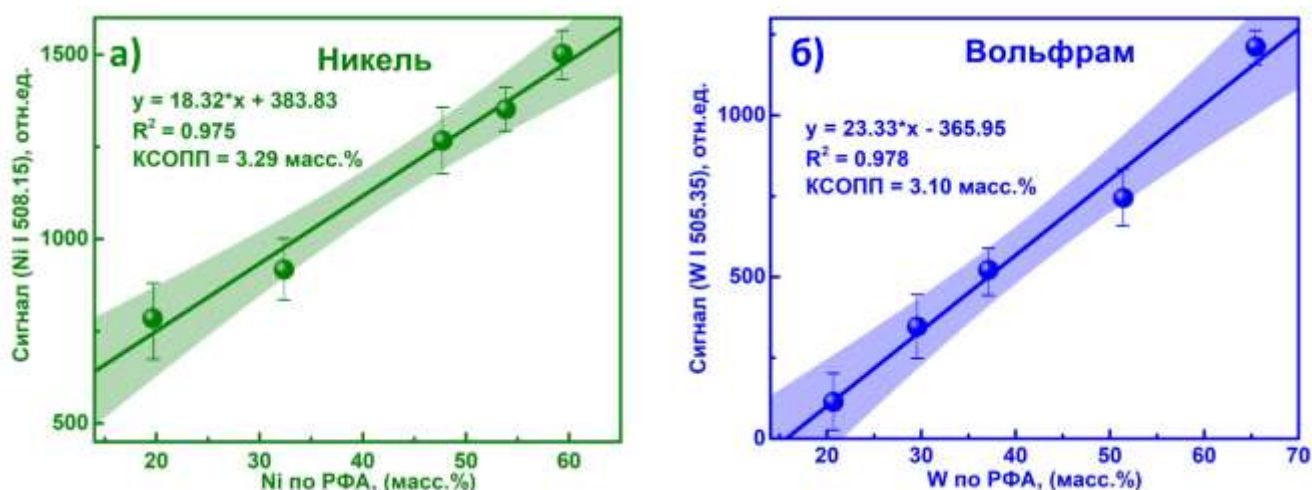


Рисунок 32 – Градуировочные графики для никеля (а) и вольфрама (б), построенные на основе подсчета интеграла спектральной линии с вычетом фона.

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ. КСОПП - коэффициент среднеквадратичной ошибки с перекрестной проверкой

4.4 Выводы по главе 4

Продemonстрирована возможность проведения химического анализа с использованием спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы (СЛИП) в газопорошковой струе в процессе коаксиальной лазерной наплавки. Для этого разработанный СЛИП-зонд был установлен на технологическую голову установки коаксиальной лазерной наплавки. Низкая воспроизводимость сигнала СЛИП была объяснена низкой вероятностью лазерного пробоя на частицах порошка в центральной части лазерного пучка. Изменение траектории движения частицы порошка под действием лазерного пучка не приводит к изменению свойств наплавки, так как доля частиц, на которых произошла абляция очень мала. Система СЛИП была откалибрована для количественного анализа вольфрама и никеля двумя различными подходами обработки спектральных данных: «вероятностный» и «интегральный» аналитические сигналы. Градуировочные графики, построенные традиционным подходом «интегрирования», показали лучшую линейность (коэффициент R^2) и коэффициент среднеквадратичной ошибки с перекрестной проверкой (КСОПП), чем графики, построенные путем подсчета числа спектров.

ГЛАВА 5. *IN SITU* ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ПРОЦЕССЕ ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКИ ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ С ВАРИРУЕМЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

В технологиях лазерной наплавки ключевой областью является ванна расплава, так как именно там происходят быстротекущие процессы плавления и застывания материала. В методе лазерной наплавки именно измерения непосредственно в ванне расплава являются *in situ* измерениями. Отметим, что проведение измерений параметров ванны расплава связано с техническими сложностями, обусловленными высокой температурой (до 2500 К), наличием пыли и горячих частиц, отражением лазерного излучения от поверхности расплава. Эти факторы не позволяют использовать большинство из существующих методов химического анализа. В данной главе представлена методика *in situ* химического анализа состава ванны расплава в процессе получения износостойкого покрытия с вариацией содержания частиц карбида вольфрама.

5.1 Влияние зоны пробоотбора на измерения методом спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы

Для проведения *in situ* измерений в ванне расплава зонд спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы был установлен на технологическую головку под углом 45° к ее оси (Рисунок 15). Эта конфигурация позволила проводить лазерный пробоотбор непосредственно в зоне ванны расплава и в прилегающих к ней областях.

СЛИП-измерения для застывшей поверхности валика были более воспроизводимы по сравнению с анализом ванны расплава, так как на результаты измерения не влияли флуктуации жидкой ванны расплава, а летящие частицы порошка не создают помех на оптическом пути лазера [119]. В то же время анализ в ванне расплава более перспективен, так как именно там происходят все

ключевые процессы при наплавке. Поэтому было проведено исследование влияния различных зон (ванна расплава, горячий твердый валик, остывший валик) на свойства лазерной плазмы, а также на эволюцию ее спектров и свойств. На Рисунок 33 представлена схема эксперимента, фотография в процессе эксперимента и спектры лазерной плазмы различных зон. При анализе композиционных износостойких покрытий, кроме основных компонентов (вольфрам, никель), особый интерес представляла возможность определения углерода. Наблюдение за изменением содержания этого элемента в процессе наплавки позволит получить дополнительную информацию о процессах, происходящих в жидкой ванне расплава. Однако содержание углерода непросто определять даже в лабораторных условиях традиционными методами анализа. Например, методы рентгеноспектрального анализа не позволяют это делать (за исключением особых сложно реализуемых приложений). Преимуществом метода СЛИП являлось то, что данный метод может быть применен для определения этого элемента даже в агрессивных условиях лазерной наплавки. Для этого была выбрана атомная линия углерода без спектральных наложений (C I 193,09 нм), которая находилась в области дальнего ультрафиолета, поэтому, в отличие от схемы с анализом газопорошковой струи, в данном случае был выбран другой спектральный диапазон, в котором присутствуют линии всех элементов (189–210 нм) (Рисунок 33в).

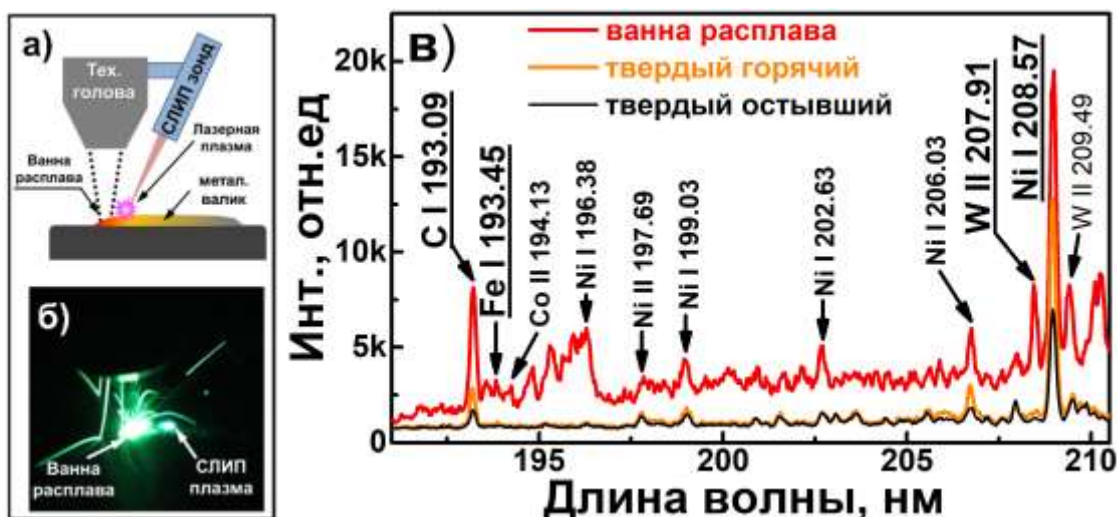


Рисунок 33 – (а) – Схема зондирования различных зон области наплавки на сигналы СЛИП. (б) – Фотография процесса наплавки и лазерной плазмы, полученная с использованием цветных светофильтров (СЗС-5, НС-11). (в) – спектры лазерной плазмы для ванны расплава (красный цвет), горячей поверхности покрытия – 10 мм от границы ванны расплава (оранжевый цвет) и остывшей поверхности покрытия (черный цвет)

При абляции расплава отмечено увеличение интенсивности спектра плазмы по сравнению с абляцией твердого материала. Для изучения влияния области пробоотбора на интенсивность линий в спектре был поставлен эксперимент, в котором зонд СЛИП сняли с технологической головы и расположили отдельно так, чтобы наплавляемый валик прошел через точку пробоотбора зонда. Скорость перемещения технологической головы установили равной 2 мм/сек, а с помощью СЛИП-зонда регистрировали спектры лазерной плазмы с частотой 10 Гц в непрерывном режиме до и во время прохода зоны расплава, а также в затвердевшем валике, при одновременной регистрации температурного поля с помощью созданного оптического пирометра. При абляции на переднем фронте ванны расплава, интенсивность линии Ni I 361,93 нм увеличилась более чем в пять раз (Рисунок 34). Увеличение интенсивности спектра лазерной плазмы не всегда приводит к улучшению метрологических характеристик анализа, так как могут вырасти и шумы в спектре.

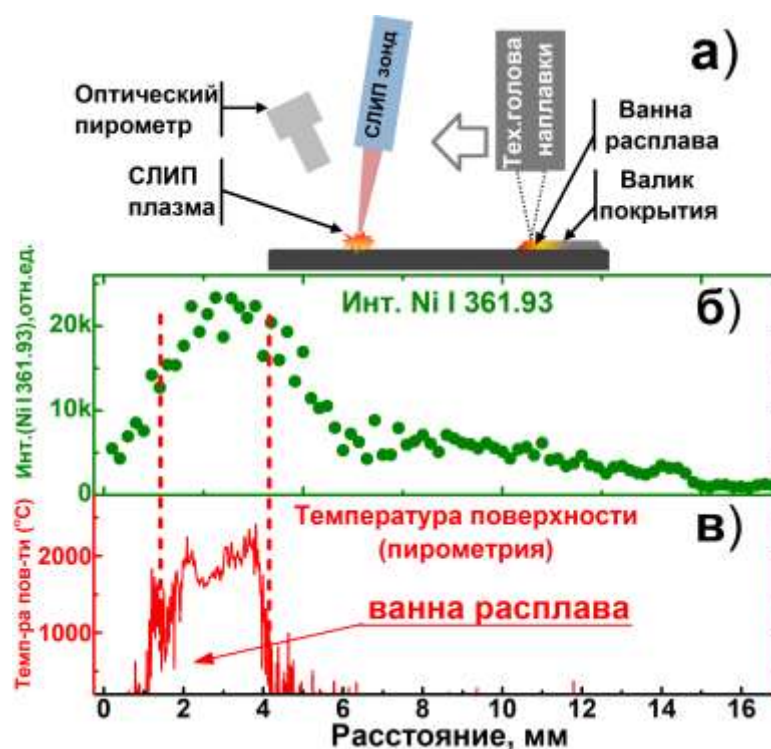


Рисунок 34 – (а) – Схема эксперимента для изучения влияния различных зон расплава на сигналы СЛИП. (б) – Изменение интенсивности линии Ni I 361,93 и (в) – температуры поверхности зоны расплава.

При выборе оптимальной зоны для проведения анализа нужно также учитывать тот факт, что верхний слой валика обеднен частицами карбида вольфрама. Их доля значительно снижена в верхнем слое толщиной 40–50 мкм, что не отражает содержание частиц по всему объему валика (Рисунок 35а). Поскольку глубина лазерного пробоотбора за один лазерный импульс не превышает единиц мкм [85], то в случае абляции поверхности застывшего валика это должно приводить к искажению результатов анализа. Подобная проблема будет иметь место и для других методов экспресс-анализа, например для рентгеновского флуоресцентного анализа, и потребуются предварительная подготовка поверхности образца (шлифовка) перед измерениями. Преимуществом СЛИП является возможность *in situ* анализа элементного состава непосредственно ванны расплава, в которой эффективно перемешиваются материалы.

Для проверки предположения о влиянии верхнего слоя валика на результаты анализа был проведен следующий эксперимент. Были наплавлены валики с вариацией концентрацией карбида вольфрама, при этом лазерный

пробоотбор проводили в ванне расплава. Затем дождались охлаждения валика до комнатной температуры и еще раз провели СЛИП-измерения: наплавку не проводили, а только подавали аргон над областью пробоотбора. Точность позиционирования роботизированной руки составляла 100 мкм, а размер лазерного пятна пробоотбора не превышал 500 мкм, что позволило провести измерения точно по центру валика. Затем поверхность валика отшлифовали по его центральной оси на величину 300 мкм (измерили индикатором часового типа), а затем еще раз повторили СЛИП-измерения по тем же точкам зондирования (Рисунок 35). Согласно полученным результатам, после шлифовки поверхности застывшего валика СЛИП-измерения передают изменения в режиме подачи порошковой смеси, а сигнал незначительно флуктуирует в областях с низким и высоким содержанием карбида вольфрама. В случае абляции ванны расплава снизилась воспроизводимость измерений, но отчетливо видна переходная характеристика при переключении соотношения подаваемых порошков. При лазерном анализе необработанной поверхности валика результаты СЛИП-измерений были неудовлетворительными: сигнал значительно колебался как в областях с низким содержанием частиц карбида вольфрама, так и с высоким, а изменения в соотношении порошковой смеси различимы хуже, чем при анализе в ванне расплава и шлифованной поверхности валика. Таким образом, *in situ* СЛИП-измерения лучше отражают содержание частиц по всему объему валика, чем измерения твердой поверхности валика без шлифовки.

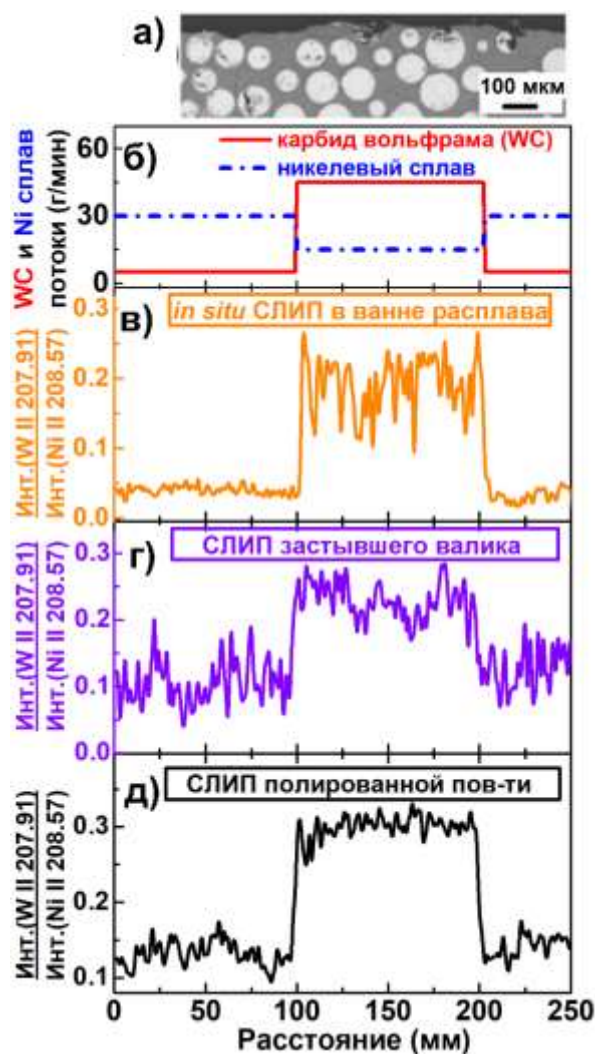


Рисунок 35 – Влияние распределения карбида вольфрама в верхнем слое валика на СЛИП-измерения: (а) – СЭМ-изображение продольного шлифа валика; (б) – программа подачи порошков WC и никелевого сплава; (в) – СЛИП-измерения при пробоотборе в ванне расплава; (г) – СЛИП-измерения при пробоотборе на поверхности застывшего валика; (д) – СЛИП-измерения при пробоотборе на шлифованной поверхности (300 мкм) застывшего валика

Итак, необходимо проводить анализ расплава для получения представительного результата анализа. В этом случае СЛИП-измерения сопровождаются формированием расширяющейся лазерной плазмы, которая может привести к разбрызгиванию материала жидкого металла и, как следствие, к изменению формы валика или ухудшению его качества. При визуальном осмотре валика не удалось обнаружить отличий в геометрии поверхности валика как при воздействии наносекундными импульсами, так и без. Для проверки возможного изменения свойств валика при абляции ванны расплава был проведен отдельный

эксперимент. Был наплавлен валик во время лазерного пробоотбора (частота следования импульсов 10 Гц), а затем был выключен импульсный лазер. Полученный валик, его форма и его продольный шлиф были исследованы оптической и электронной микроскопией (Рисунок 36). Были сделаны микрофотографии валика вблизи зоны выключения аблирующего наносекундного лазера: (а) – оптическая микроскопия, валик, вид сверху, (б) – СЭМ-изображение продольного шлифа по оси валика (место лазерного пробоотбора). В полученных изображениях не удалось найти следов повреждения валика импульсным лазером. Таким образом, лазерная абляция не приводит к изменению свойств валика, а следовательно, можно проводить *in situ* анализ элементного состава с помощью спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы [113,120].

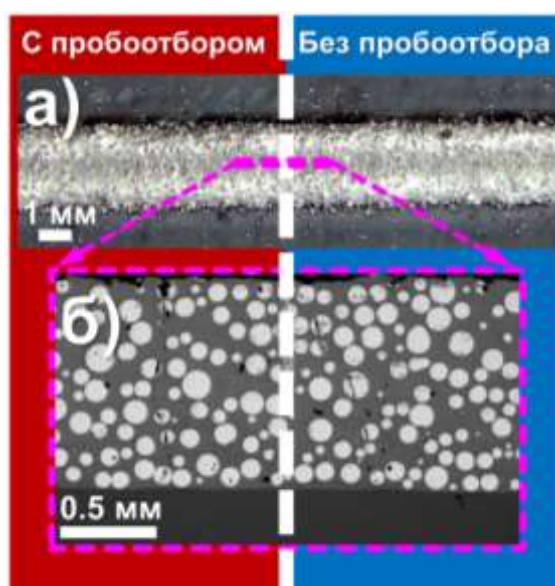


Рисунок 36 – Микрофотография валика (вид сверху) (а) и СЭМ-изображение шлифа, вырезанного вдоль направления нанесения (б), при лазерном пробоотборе в ванне расплава (левая часть) и без подобного воздействия (правая часть)

5.2 Влияние ванны расплава на химический анализ методом СЛИП

Выбранная область для проведения химического анализа (ванна расплава) характеризуется высокой температурой поверхности и наличием приповерхностной плазмы (индуцируемой пучком непрерывного лазера). Необходимо было провести систематическое изучение влияния данных

параметров на процесс наносекундной лазерной абляции, свойства лазерной плазмы и аналитические возможности спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы.

5.2.1 Влияние температуры поверхности образца на аналитические возможности СЛИП

Известно, что высокая температура образца способствует увеличению интенсивности свечения атомных/ионных линий в лазерной плазмы, так как необходимо затратить меньше энергии лазерного импульса на нагрев вещества, и, следовательно, большая часть энергии импульса расходуется на испарение дополнительного количества вещества и увеличение температуры плазмы [121]. Однако влияние температуры на аналитические возможности СЛИП (воспроизводимость измерений, точность анализа, чувствительность анализа) в литературе исследованы лишь эпизодически. В 1966 году была продемонстрирована возможность полуколичественного анализа образцов нержавеющей стали в индукционной печи [122]. В работе [123] авторы наблюдали увеличение интенсивности свечения лазерной плазмы при химическом анализе образцов из алюминиевого сплава на диапазоне температур 24–500°C. Влияние температуры на СЛИП-измерения высоколегированной стали при температуре до 1200°C изучали в [124], но авторы не учитывали мешающее влияние оксидной пленки при нагреве образцов в воздухе. Также в большинстве работ отсутствуют систематические исследования влияния температуры поверхности образца на аналитические возможности СЛИП [81,125]. В данном параграфе представлены результаты систематического исследования влияния температуры образца на свойства лазерной плазмы и результаты СЛИП-анализа.

Для экспериментов были выбраны образцы углеродистых сталей, так как для износостойких покрытий отсутствуют образцы с сертифицированным составом. Для нагрева образцов использовали непрерывный лазер с установки коаксиальной лазерной наплавки, мощность которого (до 1,5 кВт) позволяла

нагревать поверхность образцов вплоть до плавления. Для предотвращения формирования оксидной пленки область нагрева и абляции обдували аргоном. Для контроля температуры поверхности использовали два пирометра. С помощью инфракрасного тепловизора (Testo 885) наблюдали за температурой образца в интервале 20–1200°C. Данный прибор нельзя было применять при работающих непрерывном или импульсном лазерах для предотвращения повреждения матричного детектора тепловизора. Для диапазона температур 700–3500°C применяли оптический пирометр с исчезающей нитью (Проминь, СССР). Данный пирометр был доработан – на него установили КМОП-камеру (асA1920-40um, Basler) для регистрации изображений. КМОП-камеру синхронизовали с работой установки, чтобы не регистрировать изображение расплава в момент действия наносекундного лазерного импульса.

Были использованы два подхода для реализации эксперимента по оценке влияния различных температур на СЛИП-измерения. В первом случае варьировали мощность непрерывного лазера для нагрева образцов. Поскольку отсутствовала техническая возможность настройки выходной мощности непрерывного лазера от 0 до 1500 Вт, а даже на минимальной мощности анализируемая поверхность нагревалась до 750°C, была выбрана следующая стратегия проведения эксперимента. Образец нагревали до формирования ванны расплава диаметром 5 мм, затем непрерывный лазер выключали, и происходило постепенное остывание образца [126]. Процесс остывания был предварительно изучен с помощью двух пирометров, чтобы знать температуру поверхности пробы в соответствии с длительностью периода времени с момента выключения непрерывного лазера (Рисунок 37).

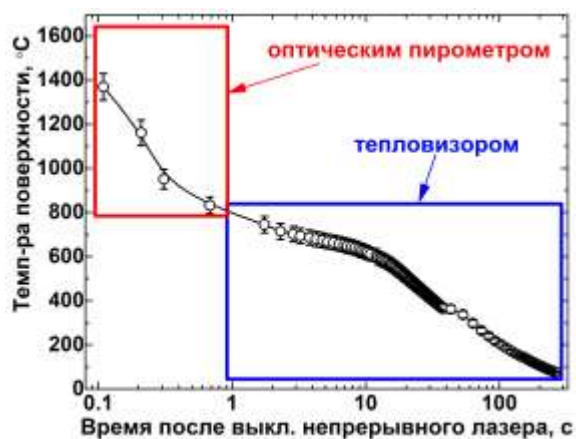


Рисунок 37 – Изменение температуры поверхности образца после выключения непрерывного лазера. Тепловизор (Testo 885) был применен для диапазона температур ниже 800°С. Оптический пирометр Проминь был использован для температур от 750°С и выше

Такой подход позволил проводить измерения на диапазоне от комнатной до температуры расплава. Поскольку диаметр пучка импульсного лазера для проведения химического анализа на поверхности не превышал 0,3 мм, а диаметр пучка непрерывного лазера был равен 3 мм, то следует ожидать равномерное распределение температуры в центре ванны расплава (в точке химического анализа). Действительно, измеренное температурное поле поверхности ванны расплава в центральной области также было однородным (измерено пирометром с исчезающей нитью, оборудованным КМОП-камерой), а размер фокального пятна наносекундного лазера был достаточно малым для надежного определения температуры поверхности перед/после лазерной абляции объекта (Рисунок 38).

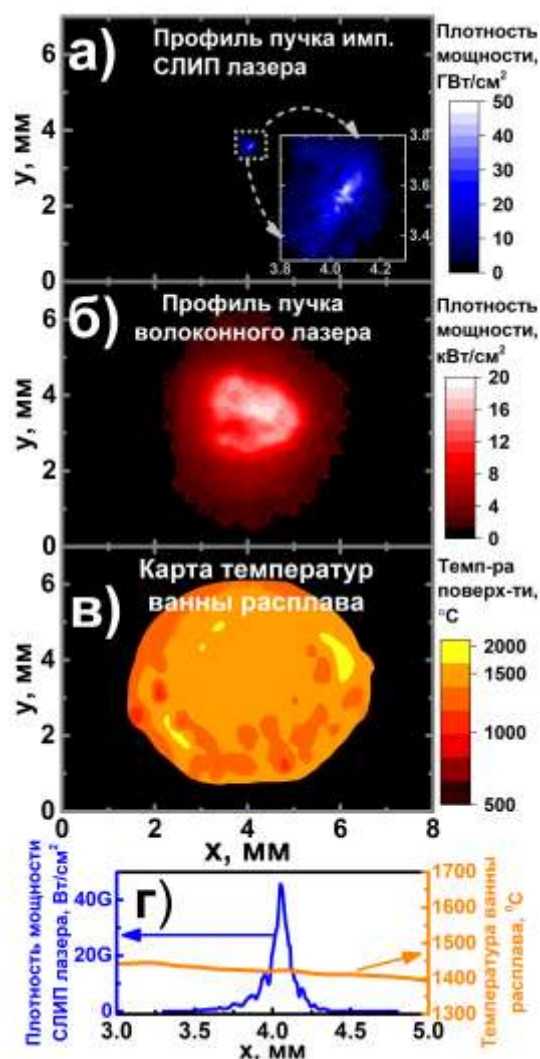


Рисунок 38 – Профили пучков наносекундного лазера (а) и непрерывного лазера (б) на поверхности образца. Профиль температуры ванны расплава (в) и сечения профиля пучка для наносекундного лазера и температуры поверхности образца (г)

При нагреве твердого образца, размеры лазерной плазмы и интенсивность ее спектра слабо зависели от температуры поверхности. Однако при плавлении образца интенсивность свечения лазерной плазмы увеличивалась в 5–10 раз, а ее размеры – в 3 раза (Рисунок 39). Расчет электронной температуры лазерной плазмы проводили по методу Больцмана [127] с использованием нерезонансных спектральных линий железа (Fe I 370,56, Fe I 372,76, Fe I 373,49, Fe I 374,56, Fe I 376,55 нм), а расчет электронной плотности – по Штарковскому уширению линии Fe I 538,34 нм [127]. При приближении к температуре плавления образца происходит увеличение интенсивности свечения плазмы, при этом свойства

лазерного факела (электронная температура и плотность) практически не изменяются (Рисунок 40). Увеличение интенсивности свечения плазмы можно объяснить увеличением количества испаренного материала в случае лазерного пробоотбора расплава.

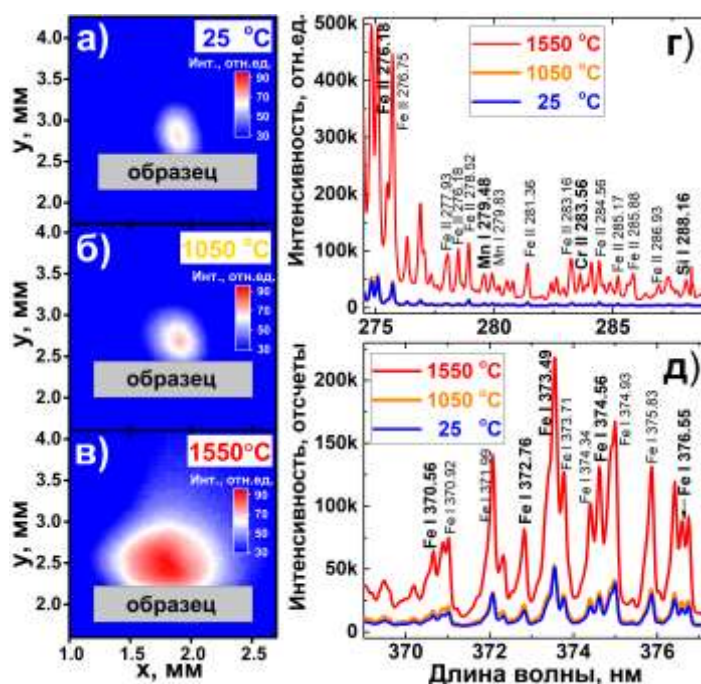


Рисунок 39 – Интегральные по времени (100 мкс) изображения лазерной плазмы для образца стали при температурах поверхности 25°С (а) и 1050°С (б), а также для расплава при температуре 1550°С (в) и спектры лазерной плазмы (экспозиция 2 мкс, задержка 1 мкс) для ионных (г) и атомных линий (д)

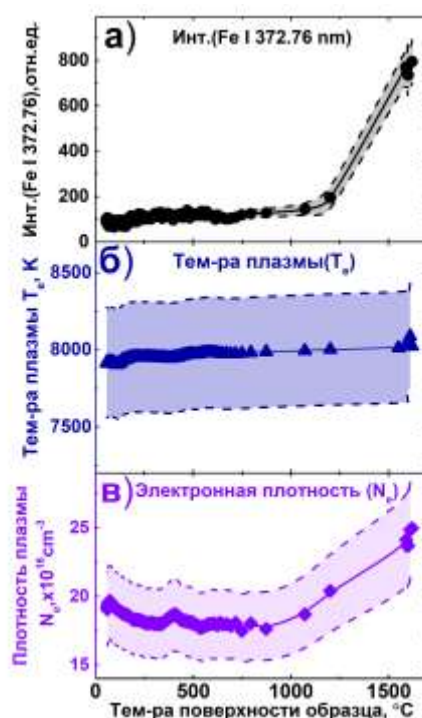


Рисунок 40 – Влияние температуры поверхности образца на свечение лазерной плазмы (интеграл линии Fe I 372,76 нм) (а), электронную температуру (б) и плотность (в) плазмы. Штриховыми линиями отмечены погрешности измерений или расчетов

Процессы индуцирования лазерной плазмы и ее эволюции являются быстропротекающими. Лазерная плазма формируется в течение длительности наносекундного импульса, а затем происходит ее расширение и охлаждение, и спустя десятки микросекунд температура и плотность плазмы уменьшаются настолько, что не удастся зарегистрировать ее свечение. Поэтому было проведено сравнение эволюции свойств плазмы, индуцированной на образце с разной температурой поверхности. Результаты сравнения эволюции свечения плазмы, ее электронной температуры и плотности на примере лазерной абляции образца при комнатной температуре (25°C), нагретой поверхности (1050°C) и расплава (1550°C) представлены на Рисунок 41. Во всех случаях происходит постепенное снижение интенсивности спектра, электронной температуры и плотности плазмы. Но при измерениях в расплаве интенсивность спектра значительно выше в первые 7–8 мкс в сравнении с абляцией при температуре 25°C и 1050°C.

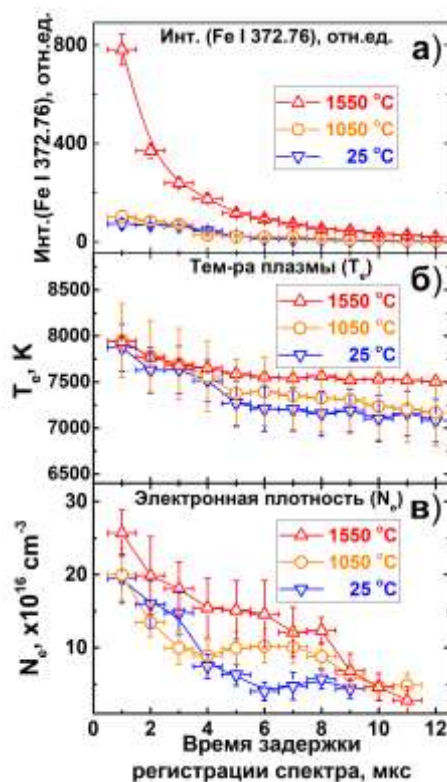


Рисунок 41 – Эволюция интеграла спектральной линии Fe I 372,76 нм (а), электронной температуры (б) и электронной плотности (в) для лазерной плазмы в случае образца при температуре 25 °С (синий), 1050 °С (оранжевый) и 1550 °С (красный)

Для оценки влияния температуры поверхности образца на аналитические возможности спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы были построены градуировочные зависимости по кремнию и марганцу для ряда образцов с различным их содержанием. Регистрировали спектры при накоплении по 100 лазерным импульсам. Для увеличения воспроизводимости измерений от импульса к импульсу, выбранные спектральные линии определяемых элементов Si I 288,16 и Mn I 279,48 были нормированы на ионную линию основного компонента стального образца – железа (линия Fe II 276,18). Для каждого образца при разных температурах были произведены 10 параллельных измерений. Сравнение полученных градуировочных графиков на примере образцов с разной температурой поверхности выявило, что аналитические возможности спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы незначительно ухудшаются в случае анализа расплава, несмотря на значительное увеличение интенсивности

спектров лазерной плазмы (Рисунок 42а). Аналитические возможности оценили по следующим параметрам: коэффициент детерминации градуировочного графика (R^2), предел обнаружения (ПО) и коэффициент среднеквадратичной ошибки с перекрестной проверкой (КСОПП) (Таблица 4). При увеличении температуры поверхности происходит снижение коэффициента детерминации R^2 до 0,931. Предел обнаружения увеличивается в несколько раз. С точки зрения аналитической практики важен параметр КСОПП, который определяет точность анализа. Для кремния данный параметр не изменился, а для марганца его значение увеличилось в три раза при повышении температуры. Вероятно, играет роль выбор спектральной линии основного компонента сплава, использованной для нормирования. В данном случае была использована ионная линия железа, а доля ионов при возбуждении плазмы в расплаве может быть выше, чем при анализе твердой поверхности образца. Данный эффект может повлиять на угол наклона градуировочной кривой, а следовательно, и на ухудшение точности анализа (Рисунок 42б). Но даже при нормировании на ионную линию, оценка метрологических характеристик СЛИП-анализа свидетельствует о возможности проведения *in situ* химического анализа в процессе лазерной наплавки.

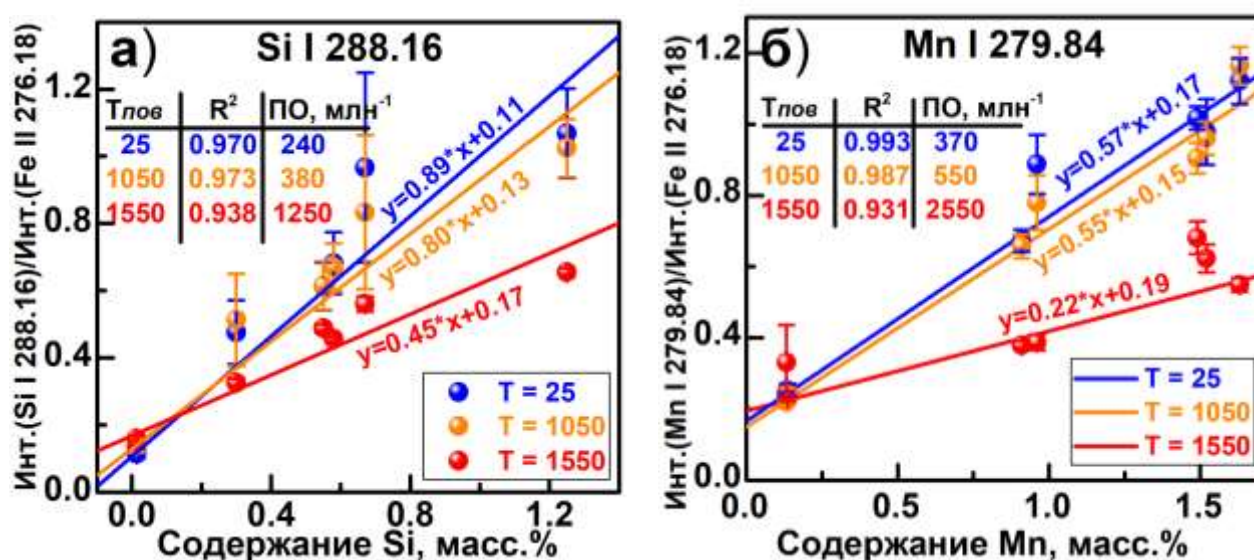


Рисунок 42 – Градуировочные графики для кремния (а) и марганца (б) для разной температуры поверхности образца: 25°C (синий), 1050°C (оранжевый) и 1550°C (красный). Сравнение аналитических возможностей проведено по следующим параметрам: коэффициент детерминации (R^2) и предел обнаружения (ПО, млн⁻¹)

Таблица 4 – Влияние температуры поверхности образца на аналитические возможности метода спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы.

Температура, °C	R ²	КСОПП, масс. %	ПО, млн ⁻¹
Si			
25	0,970	0,167	240
1050	0,973	0,154	380
1550	0,938	0,165	1250
Mn			
25	0,993	0,112	370
1050	0,987	0,141	550
1550	0,931	0,348	2550

5.2.2 Влияние приповерхностной плазмы на процесс лазерной абляции и СЛИП-измерения

Отличительной особенностью процесса лазерной наплавки является не только высокий градиент температур вблизи области плавления порошковой струи, но и наличие плазмы малой плотности над поверхностью ванны расплава. Данная плазма индуцирована высокой температурой ванны расплава и процессом поглощения лазерного излучения непрерывного лазера. Поскольку наличие такой приповерхностной плазмы может сильно повлиять на процесс лазерной абляции, было проведено систематическое исследование этого влияния.

Пучок непрерывного волоконного лазера (1070 нм, 2 кВт, ЛС-5 от ИРЕ Полус, Россия) фокусировали кварцевой линзой (F=200 мм) на 20 мм выше поверхности образца (диаметр пучка на поверхности – 3,0 мм). Для предотвращения образования оксидной пленки на поверхности стального образца (Fe 99%) над областью воздействия создали поток аргона (Ar 99,9%). Лазерный пучок наносекундного Nd:АИГ лазера фокусировали на поверхность расплава под углом 45 градусов с помощью кварцевой линзы (Рисунок 43). Для синхронизации момента действия наносекундного лазерного импульса и работы непрерывного лазера использовали фотодиод (ФД-24К, СССР), который запускал генератор импульсов (DG-535, Stanford Research Systems, США), подающий сигнал для

начала работы наносекундного лазера. Синхроимпульс от генератора наносекундного лазера использовали для запуска спектрометра. Температуру поверхности образца измеряли с помощью пирометра с исчезающей нитью (Проминь, СССР), к которому подключили цифровую КМОП-камеру (асA1920-40um, Basler, Германия) для возможности стробированных измерений (минимальная экспозиция 50 мкс, шаг 50 мкс). Точность измерений температуры пирометром оценили как $\pm 60^\circ\text{C}$ с помощью калиброванной вольфрамовой спектральной лампы. Перед проведением экспериментов железный образец полировали шкуркой с шероховатостью P2500 для удаления загрязнений и оксидных пленок.



Рисунок 43 – Схема исследования влияния приповерхностной плазмы над ванной расплава на процесс лазерной абляции

Высокая температура поверхности и наличие внешнего поля непрерывного лазера являются способствующими факторами для индуцирования приповерхностной плазмы. Для увеличения вероятности обнаружения плазмы низкой плотности, мощность непрерывного лазера повысили до 2 кВт, при этом происходило плавление образца и формирования ванны расплава с диаметром ~ 5 мм. Для моделирования спектра плазмы при температуре в 2000 К был использован открытый программный комплекс, разработанный в Национальном институте стандартов США [118]. Согласно модельному спектру, наиболее интенсивные линии при данной температуре должны присутствовать в диапазоне

360–375 нм для железа, и в диапазоне 415–425 нм – для аргона. Далее были зарегистрированы спектры поверхности твердого нагретого образца (1200 °С) и расплава (1590 °С) во время воздействия пучка непрерывного лазера и без воздействия импульсного лазера, их сравнение представлено на Рисунок 44. Для твердой горячей поверхности не удалось зарегистрировать спектральные линии, в то время как для расплава были обнаружены линии железа, что свидетельствует о наличии плазмы над поверхностью расплава.

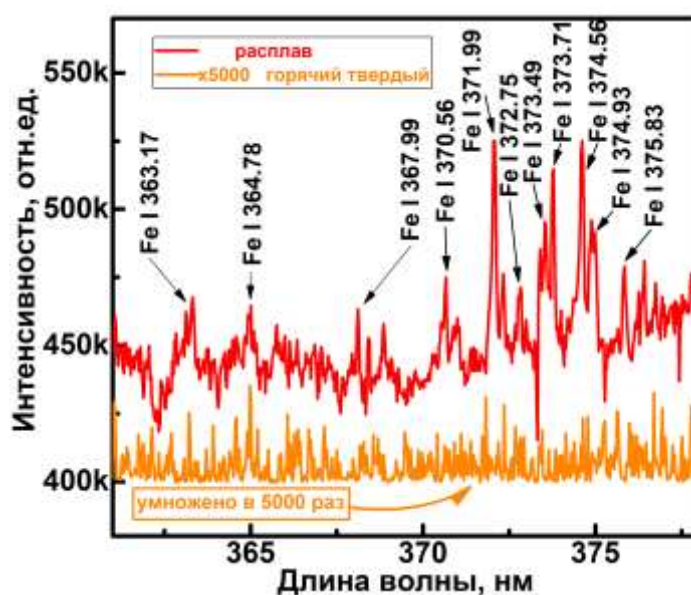


Рисунок 44 – Спектры приповерхностной плазмы для нагретой поверхности стального образца (оранжевый цвет) и поверхности расплава (красный цвет) во время воздействия излучения непрерывного лазера.

Для оценки электронной температуры приповерхностной плазмы использовали нерезонансные атомные линии железа Fe I 370,56, Fe I 372,75, Fe I 373,49, Fe I 374,56 нм [127]. Расчет электронной плотности плазмы проводили по величине Штарковского уширения атомной линии Fe I 538,34 нм, с корректировкой на спектральную функцию спектрометра. По соотношению линий была измерена температура приповерхностной плазмы по методу Больцмана. Температура плазмы составила 6500 К, но вследствие низкого соотношения сигнал-шум в спектре погрешность измерения составила ± 2500 К.

Рассчитанная электронная плотность составила $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Проведено сравнение спектра приповерхностной плазмы на поверхности расплава и спектра СЛИП-плазмы от импульсного наносекундного лазера, индуцированной на твердой поверхности образца при комнатной температуре в широком спектральном диапазоне (Рисунок 45). Из рисунка хорошо видно, что интенсивность свечения СЛИП-плазмы почти на три порядка превышает тепловое излучение ванны расплава и приповерхностной плазмы. Спектр приповерхностной плазмы для лучшей визуализации был умножен в 100 раз.

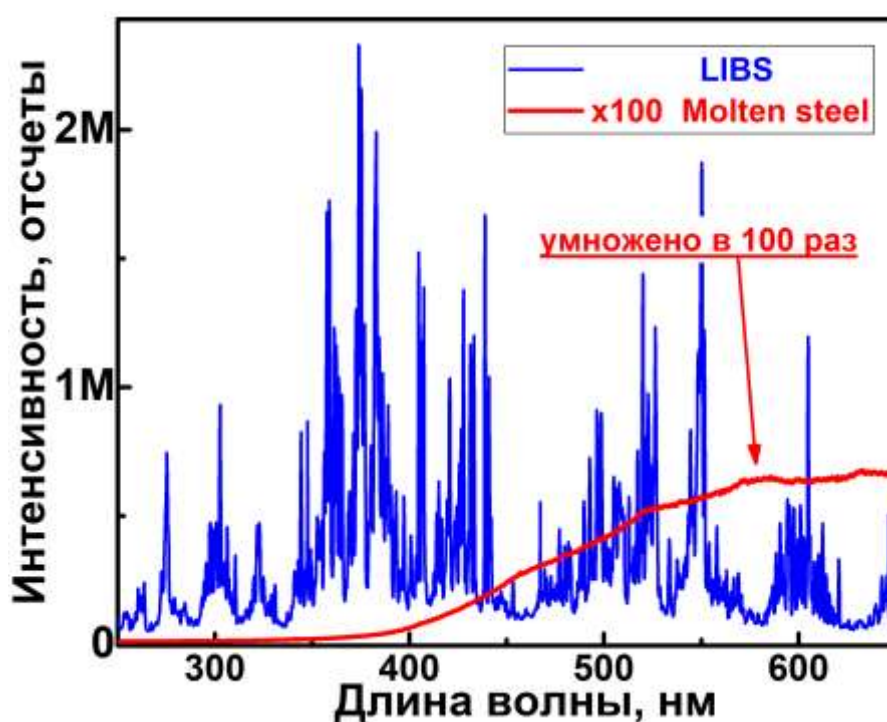


Рисунок 45 – Сравнение СЛИП-спектров и спектра расплава. Спектры зарегистрированы с разной экспозицией: СЛИП-спектр – 1 мкс, спектр расплава – 100 мс. Для лучшей визуализации спектр расплава был умножен в сто раз

Для корректной оценки влияния приповерхностной плазмы на наносекундную лазерную абляцию требуется учитывать влияние высокой температуры образца. Для нивелирования влияния температуры поверхности и учета влияния только наличия приповерхностной плазмы была предложена следующая методика измерений: синхронизировать момент выключения непрерывного лазера и момент СЛИП-измерений. При выключении непрерывного

лазера не только происходит релаксация приповерхностной плазмы, но и снижается температура поверхности образца. Однако вследствие большого объема ванны расплава скорость охлаждения поверхности расплава значительно ниже скорости диссипации приповерхностной плазмы. Отключая непрерывный лазер на короткий промежуток времени, можно добиться, чтобы приповерхностная плазма уже исчезла, а температура поверхности не успела значимо снизиться. Для экспериментальной проверки этого предположения задавали специальную программу работы непрерывного лазера, при которой лазер должен быть отключен в течение 5 мс с интервалом повторения в 1 секунду. Измеренная длительность момента выключения лазера была немногим больше (фотодиод ФД24К и осциллограф Tektronix 2024В) (Рисунок 46). Для измерения температуры ванны расплава с помощью оптического пирометра с исчезающей нитью, синхронизовали измерения КМОП-камеры по переднему фронту сигнала фотодиода. Импульсные измерения (строб 100 мкс, шаг 1 мс) температуры поверхности расплава до и во время момента выключения непрерывного лазера показали, что при столь коротком отключении непрерывного лазера температура расплава не успевает снизиться в пределах точности измерений.

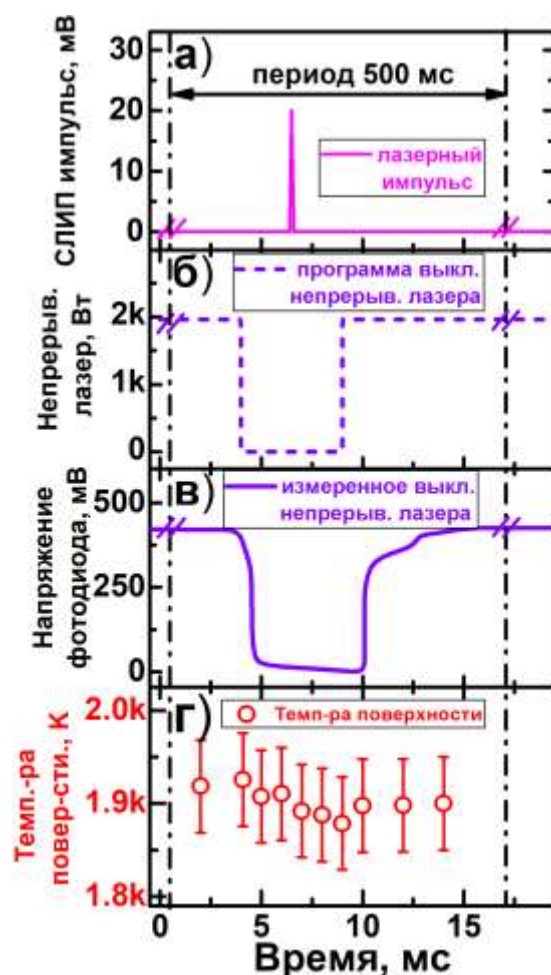


Рисунок 46 – График синхронизации выключения непрерывного лазера и момента действия наносекундного лазера: (а) – наносекундный лазерный импульс с задержкой через 3 мс после выключения непрерывного лазера; (б) – программа выключения непрерывного лазера на 5 мс каждые 500 мс ; (в) – измерения выключения непрерывного лазера (фотодиод ФД24к, осциллограф Tektronix 2024В); (г) – температура поверхности в момент выключения непрерывного лазера

Исследование влияния приповерхностной плазмы на процесс лазерной абляции наносекундными импульсами проводили, регистрируя эволюцию спектров лазерного факела (экспозиция 1 мкс, шаг задержки 1 мкс) при различной синхронизации моментов действия импульсного лазера и периода выключения непрерывного лазера: при задержке 3 мс после выключения непрерывного лазера («ВЫКЛ») – приповерхностная плазма отсутствует; при задержке 450 мс («ВКЛ») – приповерхностная плазма существует. Сравнение спектров лазерной плазмы в один из моментов ее эволюции (экспозиция 1 мкс, задержка 1 мкс) представлено на Рисунок 47. Интенсивности основных атомных линий железа для

наносекундной лазерной плазмы были в два раза выше в случае лазерного пробоя в приповерхностной плазме [128].

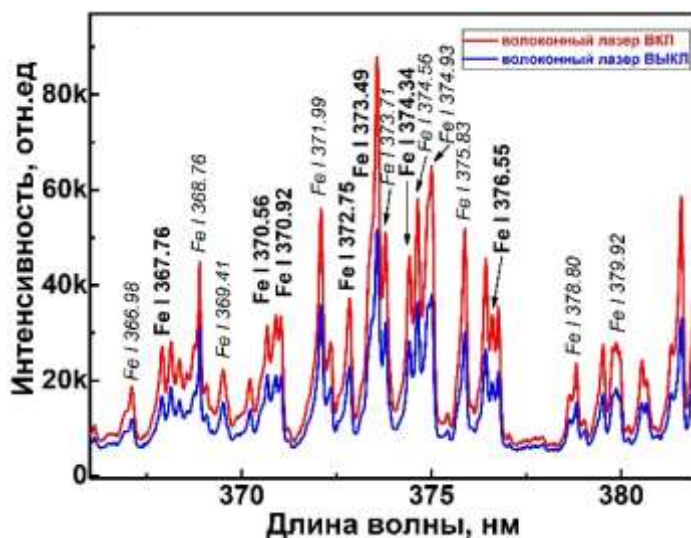


Рисунок 47 – Сравнение спектров плазмы, индуцированной наносекундным импульсом, при наличии (непрерывный лазер включен, красный цвет) и отсутствии (непрерывный лазер выключен, синий цвет) приповерхностной плазмы. Жирным шрифтом выделены спектральные линии, которые были использованы для расчета температуры

Поскольку индуцирование и разлет лазерной плазмы являются быстропротекающими явлениями, то провели сравнение эволюции эмиссии (на примере атомной линии железа), температуры и электронной плотности плазмы при наличии/отсутствии приповерхностной плазмы. В случае присутствия приповерхностной плазмы, интенсивность атомной линии Fe I 372,75 нм была выше в течение всего времени расширения лазерного факела. При этом температура и электронная плотность плазмы отличались только в течение первых 5 мкс после лазерного пробоя. Полученные результаты хорошо согласуются с ранее опубликованными данными Лиу и др. [129], когда было зарегистрировано четырехкратное увеличение свечения лазерного факела при наносекундной абляции в плазме пламени. В работе Уиггенса и др. [130] при наносекундном пробое в азотной плазме, полученной при действии непрерывного волоконного лазера, было обнаружено, что температура и электронная плотность

лазерного факела увеличиваются на 5–10 %. Было зарегистрировано аналогичное увеличение температуры и электронной плотности в нашем эксперименте, однако точность измерений была ниже [131].

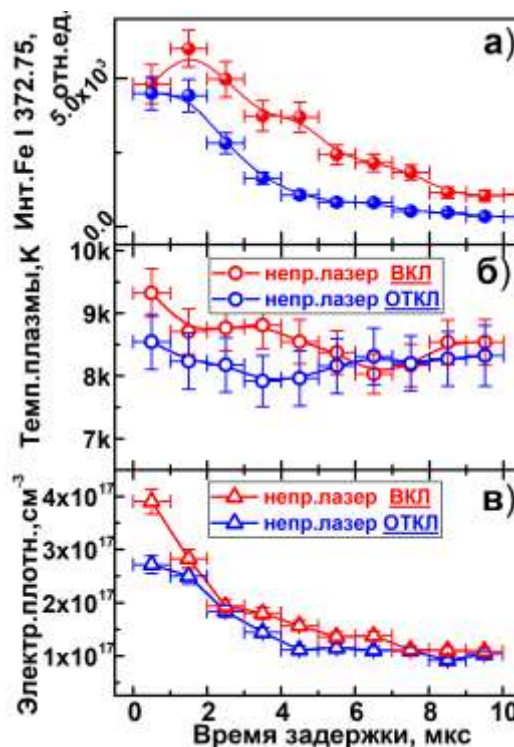


Рисунок 48 – Эволюция интенсивности атомной линии Fe I 372,75 нм (а), температуры (б) и электронной плотности (в) плазмы, индуцированной наносекундным лазерным импульсом.

5.3 Методика *in situ* анализа в процессе получения покрытия с варьируемым содержанием карбида вольфрама

Главной задачей работы было создать подход количественного элементного анализа в процессе синтеза износостойкого покрытия методом коаксиальной лазерной наплавки. Для оценки аналитических возможностей СЛИП-зонд был откалиброван для количественных измерений. Для этого были наплавлены образцы, состоящие из нескольких параллельных валиков с перекрытием между собой. При синтезе образцов проводили СЛИП-измерения в ванне расплава. Затем полученные образцы были отшлифованы (алмазный круг),

и после этого было определено содержание вольфрама и никеля рентгеноспектральным микроанализом и рентгенофлуоресцентным анализом. Анализ легких элементов является одним из преимуществ метода СЛИП, поэтому полученные образцы были также проанализированы на содержание углерода методом окислительного (в токе кислорода) плавления на газоанализаторе (ФГА, фирма «LECO» CS-600). Градуировочные графики для вольфрама и углерода представлены на Рисунок 49. Для повышения воспроизводимости измерений при построении градуировочных графиков использовали способ нормировки на основной элемент матрицы (Ni). Точки на градуировочном графике были аппроксимированы квадратичной функцией. Нелинейная зависимость СЛИП-сигнала и содержания компонента объясняется тем, что анализ проводили на широком диапазоне содержаний. Более правильным решением было бы построение двух различных градуировочных зависимостей для большого и малого содержания частиц карбида в покрытии. Однако это значительно усложнило бы *in situ* анализ композиционных износостойких покрытий с варьируемым содержанием армирующих частиц в рамках одной детали. Поэтому для последующего проведения *in situ* химического анализа в ванне расплава остановились на представленных градуировочных графиках.

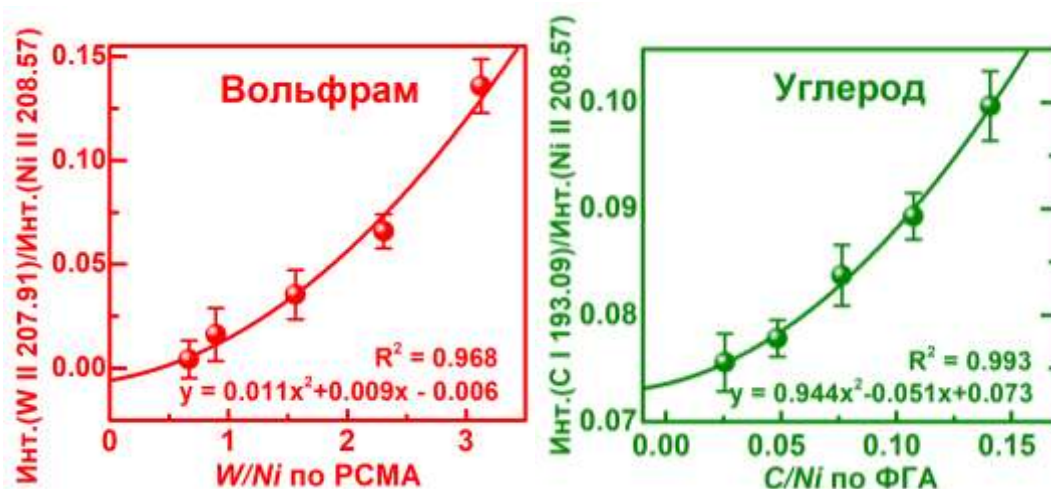


Рисунок 49 – Градуировочные графики вольфрама (слева) и углерода (справа) для спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы. Для построения использовали способ внутренней нормировки на основной элемент матрицы (Ni). Состав образцов был проверен с помощью рентгеноспектрального микроанализа (для вольфрама) и методом окислительного плавления на газоанализаторе (ФГА) фирмы «LECO» (для углерода)

Для демонстрации возможностей СЛИП-зонда провели онлайн-анализ во время получения валика с варьируемой подачей потока частиц карбида вольфрама (Рисунок 50). Для улучшения воспроизводимости СЛИП-измерений проводили суммирование по 10 лазерным импульсам, то есть анализировали состав ванны расплава с периодом в 1 секунду. После охлаждения до комнатной температуры образцы были вырезаны и проанализированы переносным рентгенофлуоресцентным спектрометром (никель, вольфрам, железо) и методом окислительного плавления (углерод). Было получено хорошее совпадение результатов онлайн СЛИП-анализа и стандартных офлайн методов [113].

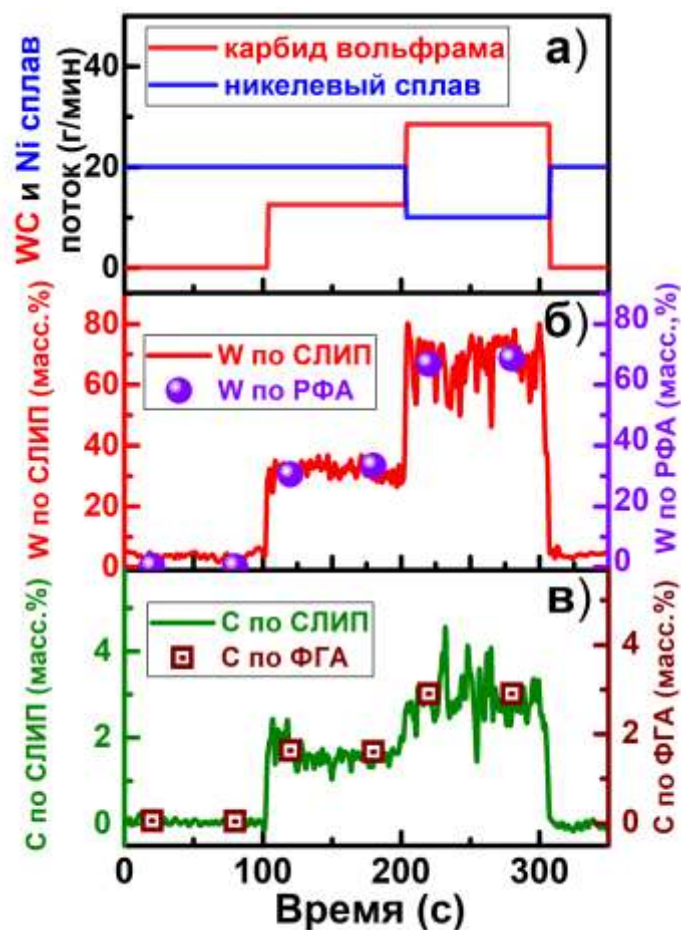


Рисунок 50 – *In situ* элементный анализ ванны расплава в процессе синтеза износостойкого покрытия: (а) – программа подачи порошков для наплавки; (б), (в) – сравнение результатов анализа вольфрама (б) и углерода (в) при *in situ* измерениях спектрометрией лазерно-индуцированной плазмы (сплошная линия) и офлайн-измерениях (точки) стандартными методами (РФА, ФГА)

В процессе наплавки не все подаваемые через технологическую голову частицы переходят в ванну расплава и материал валика. Часть частиц порошковой струи не попадают в зону наплавки, а отражаются от поверхности детали и разлетаются в разные стороны. Ранее в работе была показана возможность анализа газопорошковой струи на выходе из коаксиального сопла в процессе наплавки путем индуцирования лазерной плазмы на отдельных частицах порошка. Отраженные частицы могут повлиять на воспроизводимость *in situ* измерений в ванне расплава, когда СЛИП-зонд расположен под углом 45° к оси технологической головы. Пробои на частицах порошка могут исказить результаты СЛИП-измерений в ванне расплава. Для проверки этого предположения был поставлен эксперимент. Для этого с помощью КМОП-камеры (aca1920-40um, Basler, Германия), направленной в зону наплавки, регистрировали изображения в узком спектральном диапазоне (350–450 нм) при экспозиции 100 мкс в процессе синтеза валика с одновременным химическим СЛИП-анализом в ванне расплава. КМОП-камера была синхронизирована с наносекундным лазерным импульсом. На полученных изображениях были выделены три характерные области: СЛИП-плазма на поверхности ванны расплава, область оптического пути наносекундного лазерного импульса, где могут возникать пробои на летящих частицах, и последняя область над СЛИП-плазмой вне оптического пути лазерного пучка, в которой происходит только отражение света СЛИП-плазмы (Рисунок 51). В ходе эксперимента зарегистрирована положительная корреляция сигналов «пробой на частицах» и «отраженный свет плазмы». Это может свидетельствовать о том, что в области, где проходит лазерный пучок, также происходит отражение света лазерной плазмы на поверхности летящих частиц порошка. Часть энергии лазерного импульса может быть поглощена летящими частицами, но пробоя при этом не возникает, так как фокальная плоскость находится на поверхности ванны расплава, и именно там максимальная плотность мощности. Таким образом, отраженные от поверхности детали частицы порошка не влияют на воспроизводимость СЛИП-измерений [114].

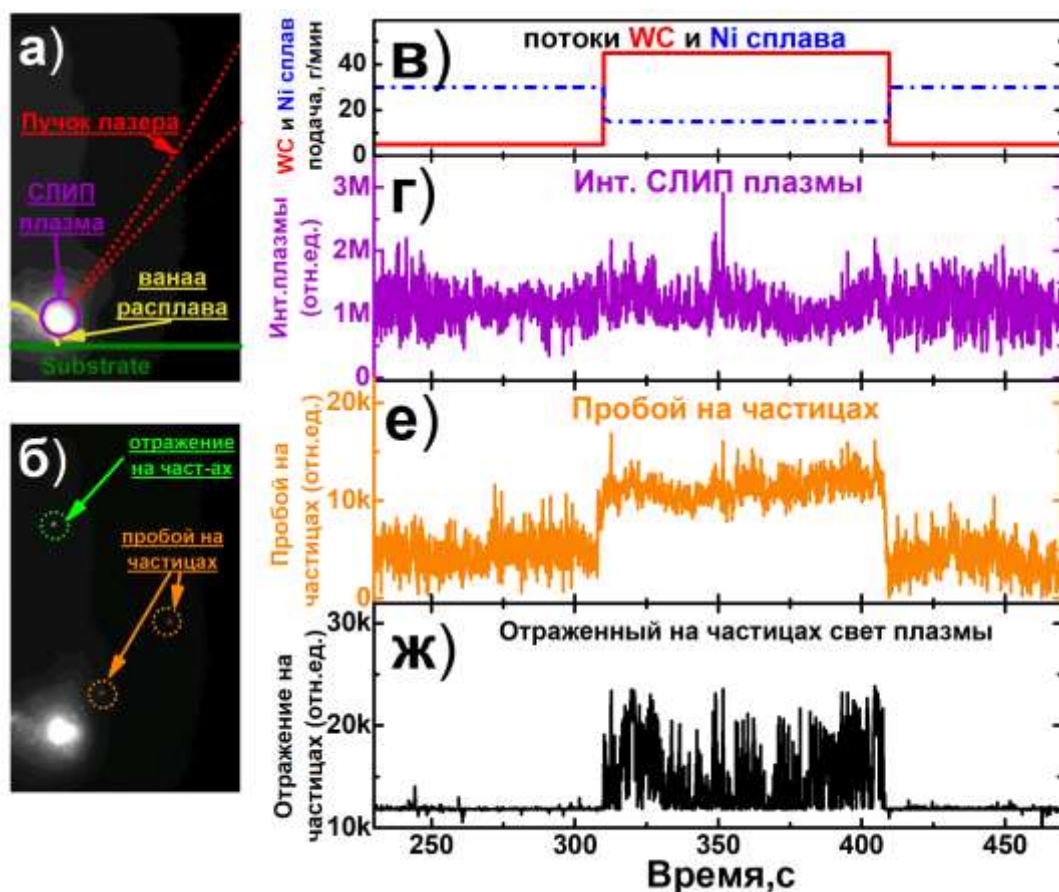


Рисунок 51 – Пробой лазерной плазмы на частицах: (а) – изображение лазерной плазмы, ванны расплава и траектории лазерного пучка; (б) – пример изображения с пробоем на частицах порошка; (в) – схема подачи порошков WC и Ni сплава; (г) – сигнал свечения лазерной плазмы (сумма пикселей в области «СЛИП плазма»); (г) – сумма свечения плазм при пробое на частицах (сумма пикселей в области «пучок лазера»); (ж) – сигнал отраженного частицами света (сумма пикселей в области выше «СЛИП плазма»).

По результатам работы, представленной в данной главе, разработана и зарегистрирована в НИТУ МИСиС методика определения массовой доли вольфрама при лазерной наплавке износостойких покрытий с точностью не менее 10% относительно ее величины с лазерным пробоотбором в ванне расплава. В ООО «Лероу» проведены испытания зонда спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы и разработанной методики при наплавке износостойких покрытий с различным содержанием карбида вольфрама в матричном сплаве NiCrBSi. Сравнение результатов измерений содержания вольфрама в режиме реального времени, полученных в процессе наплавки с помощью зонда и

методики, показало хорошее соотношение с результатами последующего рентгенофлуоресцентного анализа остывших образцов. На основании результатов, методика и зонд были рекомендованы к практическому применению при наплавке износостойких покрытий.

5.4 Онлайн-обнаружение дефектов в процессе лазерной наплавки

Мониторинг и детектирование проблем наплавки в реальном времени представляет большой интерес для повышения качества производства изделий по аддитивным технологиям. В процессе выполнения экспериментов по *in situ* химическому анализу были зарегистрированы флуктуации интенсивностей линий железа и никеля в спектре плазмы, которые обратно коррелировали между собой. Данный эффект был связан с частичной абляцией стальной подложки, так как форма наплавляемого валика была сильно деформирована (Рисунок 52). Неправильная форма валика была вызвана проблемой захвата материала порошков вследствие снижения энергии и искажения профиля пучка непрерывного лазера на поверхности подложки, что, в свою очередь, обусловлено появлением дефектов на защитном стекле (защищает оптику от обратно рассеянных частиц и капель расплава) в технологической голове (Рисунок 52). Для демонстрации возможности онлайн-мониторинга проблем с помощью СЛИП, синтезировали валик с поврежденным защитным стеклом, а затем еще раз наплавляли валик, но уже с новым защитным стеклом. Результаты СЛИП-измерений свидетельствуют о возможности детектирования подобной проблемы в режиме реального времени.

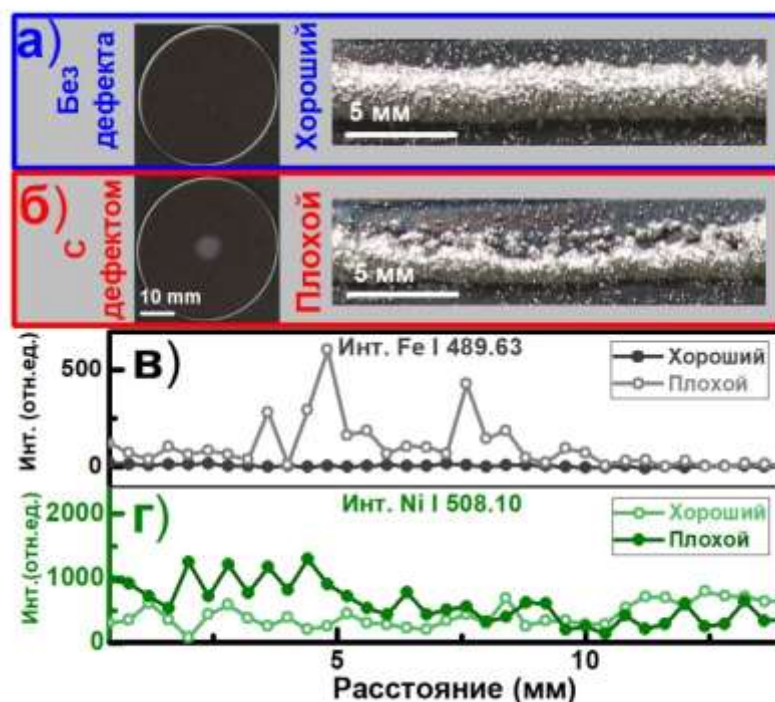


Рисунок 52 – СЛИП-мониторинг проблемы падения эффективности захвата материала в ванне расплава, вызванного повреждением оптического тракта установки коаксиальной лазерной наплавки: (а) и (б) – фотографии нового и поврежденного защитных стекол, а также отдельных валиков; (в) – интеграл линии Fe I 489,63 нм (соответствует по координатам изображению валика (а)); (г) – интеграл линии Ni I 508,10 нм.

Поскольку СЛИП-зонд должен быть востребован при производстве изделий с градиентом элементного состава, то детектирование проблем с соотношением порошков в разные моменты выращивания изделия является важной задачей. Для оценки возможностей разработанного СЛИП-зонда была проэмулирована проблема подачи порошка в технологическую голову (для снижения потока карбида вольфрама пережимали трубку, идущую от порошкового питателя). Результаты СЛИП-анализа в нормальном режиме и при возникновении проблемы представлены на Рисунок 53 [114]. Из рисунка хорошо видно, что отклонение количества подаваемого порошка сразу фиксируется в СЛИП-измерениях. В случае проблем с подачей порошка профиль поверхности синтезируемого валика также изменяется, однако именно СЛИП-результаты позволяют в режиме реального времени сделать вывод об источнике проблемы. Более того, без

подобного СЛИП-прибора будет сложно добиться высокого качества производства изделий с градиентом элементного состава.

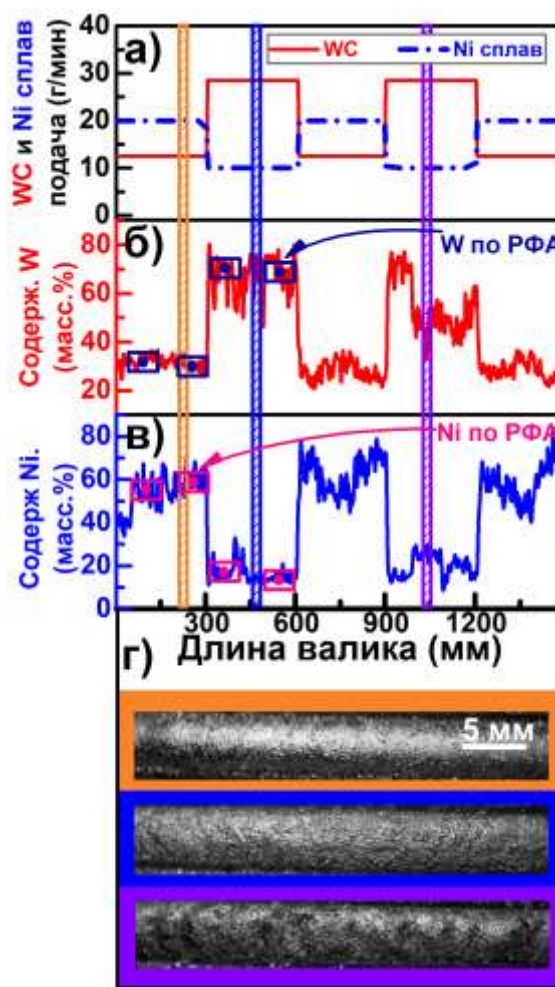


Рисунок 53 – Количественный анализ и детектирование проблемы с подачей порошка (на примере порошка карбида вольфрама (WC)): (а) – схема подачи порошков WC и Ni сплава. (б) и (в) – *in situ* СЛИП-анализ никеля и вольфрама (прямоугольники на графике соответствуют результатом анализа методом РФА); (г) – изображения отдельных валиков (цвет окантовки соответствует различным областям на графиках (а), (б), (в))

5.5 Выводы по главе 5

Продемонстрирована возможность *in situ* химического анализа в процессе коаксиальной лазерной наплавки. Разработанный СЛИП-зонд был откалиброван для *in situ* анализа содержания углерода, вольфрама и никеля в композиционных износостойких покрытиях (никелевый сплав, упрочненный частицами карбида

вольфрама). Изучено влияние температуры поверхности образца на СЛИП-измерения. Исследовано влияние приповерхностной плазмы низкой плотности, возникающей при воздействии непрерывного лазера, на СЛИП-измерения. Продемонстрировано, что при лазерном пробоотборе в ванне может быть достигнуто хорошее соответствие результатов *in situ* химического анализа СЛИП-зондом с результатами анализа стандартными методами (рентгеновской флуоресцентной спектрометрией, рентгеноспектральным микроанализом, методом окислительного (в токе кислорода) плавления на газоанализаторе) в лабораторных условиях после процедур пробоподготовки.

В ООО «Лероу» на промышленной установке проведена апробация разработанного зонда СЛИП и методики определения вольфрама при наплавке износостойких покрытий с различным содержанием карбида вольфрама в матричном сплаве NiCrBS. По результатам испытаний зонд и методика измерения массовой доли вольфрама рекомендованы к практическому применению при наплавке износостойких покрытий.

Продемонстрирована перспективность обнаружения различных проблем, возникающих в ходе коаксиальной лазерной наплавки (повреждение защитной оптики телескопа в технологической голове, перебои подачи порошка в зону наплавки) с применением зонда СЛИП для химического анализа ванны расплава.

ГЛАВА 6. ЛАЗЕРНАЯ ДИАГНОСТИКА ГОТОВОГО ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ

6.1 Трехмерное картирование распределения элементов в готовом покрытии

На качество готового покрытия влияет множество параметров. Одним из таких параметров является распределение элементов в готовом покрытии, от этого зависят свойства композиционного материала. Так, неравномерное распределение армирующих керамических частиц в матричном сплаве может привести к неравномерному износу композиционного покрытия. Более того, концентрирование твердых частиц карбида в нижнем слое покрытия (ближе к материалу инструмента) может приводить к повышенному трещинообразованию, откалыванию отдельных участков покрытия, преждевременному разрушению рабочей поверхности. Изучение распределения элементного состава для валиков, полученных при варьировании параметров лазерной наплавки, позволит технологам выбирать оптимальные значения энергии непрерывного лазера, расход порошковой смеси, скорость перемещения технологической головы для получения качественных композиционных износостойких покрытий [116].

Для изучения распределения элементного состава широко применяется рентгеноспектральный микроанализ, который обладает высоким пространственным разрешением (1–3 мкм). Был подготовлен поперечный шлиф одиночного валика композиционного износостойкого покрытия (частицы карбида вольфрама в матрице никелевого сплава), который был исследован на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA LMN (Чехия), оборудованном системой энергодисперсионного анализа Oxford Instruments AZtecEnergy (Великобритания) для проведения рентгеноспектрального микроанализа. Однако низкая чувствительность рентгеноспектрального метода к определению легких элементов не позволила получить представительную карту распределения углерода (Рисунок 54). Также отметим, что полученные

изображения распределения кремния не отвечали действительности. Кремний содержится только в матрице и отсутствует в частицах карбида вольфрама, но на карте все было наоборот. Данная проблема возникает вследствие спектрального наложения линий кремния и вольфрама в спектрах рентгеновского диапазона. Спектрометрия лазерно-индуцированной плазмы позволяет картировать распределение любых элементов в образце, а поскольку в спектре лазерной плазмы очень много узких линий атомов и ионов, то, как правило, всегда удается выбрать спектральный диапазон, где отсутствуют спектральные наложения.

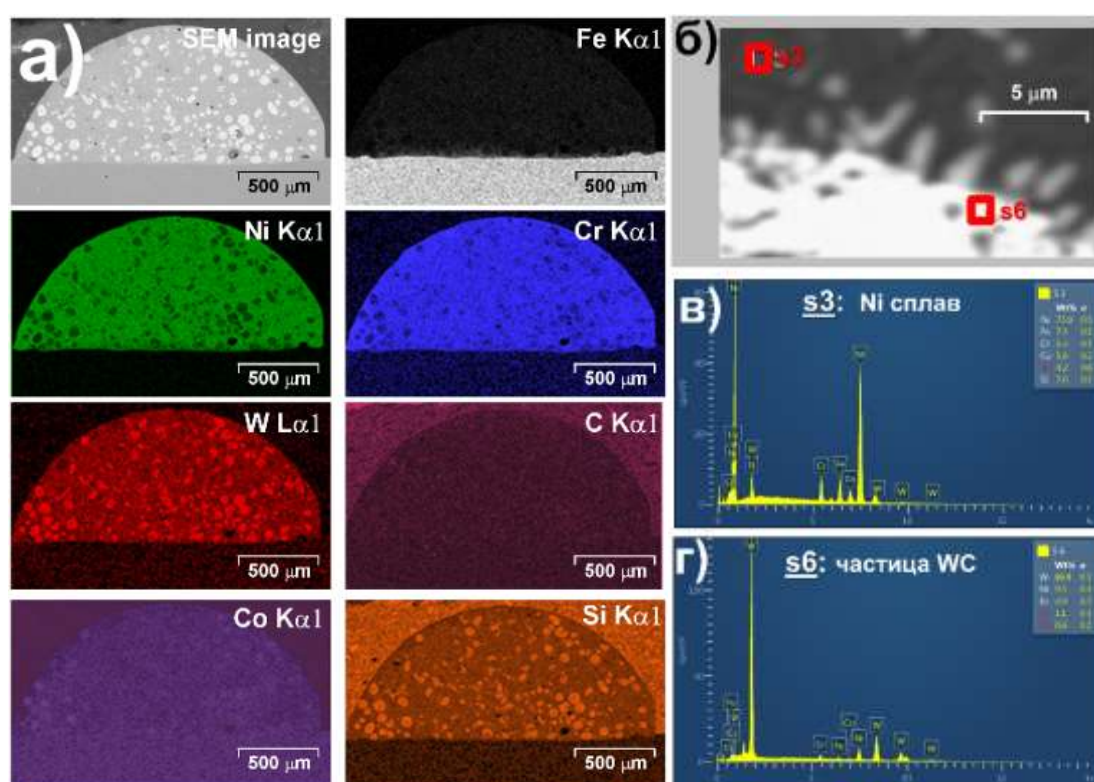


Рисунок 54 – СЭМ-изображение (левое верхнее) одиночного валика износостойкого покрытия (карбид вольфрама в матрице никелевого сплава) со сканирующего электронного микроскопа и карты распределения основных элементов в покрытии согласно данным картирования рентгеноспектральным микроанализом. Детальное СЭМ-изображение на границе частицы WC в никелевом сплаве (б). Спектры для матрицы (v) и частицы карбида вольфрама (г).

На лабораторной установке СЛИП, описанной во второй главе, изучили распределение элементов в поперечном шлифе валика. Был использован тот же образец, для которого были построены карты распределения состава

рентгеноспектральным микроанализом. Спектрометрия лазерно-индуцированной плазмы обладает высокой чувствительностью к легким элементам. Для измерений был использован спектральный диапазон (189–210 нм), в котором присутствуют линии всех основных компонентов покрытия, включая углерод и кремний. С помощью СЛИП были получены двумерные карты распределения основных элементов (C, W, Co, Ni, Cr, Fe, Si) в одиночном валике износостойкого покрытия на основе карбида вольфрама с пространственным разрешением 50 мкм (Рисунок 55). Для этого использовали двухкоординатный моторизованный линейный транслятор Standa (Литва), на котором был размещен поперечный шлиф валика. Для картирования распределения элементов в образце был выбран шаг 50 мкм, так как он совпадал с диаметром лазерного кратера. Для каждой точки получали усредненный спектр от пяти лазерных импульсов, после этого образец перемещали, и процедура повторялась до тех пор, пока не был исследован весь шлиф валика. Так как за один лазерный импульс испаряется небольшое количества вещества образца, то при последовательном воздействии наносекундным лазерным импульсом в одну точку происходит «сверление» образца в глубину. Данный эффект был применен для послойного изучения распределения элементного состава в шлифе валика. Для нивелирования влияния геометрии лазерного кратера на свойства лазерной плазмы, картирование производили со значительным перекрыванием лазерных пятен (38% по площади, соответствует смещению пятна зондирования на половину его диаметра). В результате была построена трехмерная карта распределения элементов в одиночном валике на глубину до 60 мкм (Рисунок 56) [115]. В качестве примера на рисунке отмечена область, где частица карбида вольфрама расположена под поверхностью шлифа.

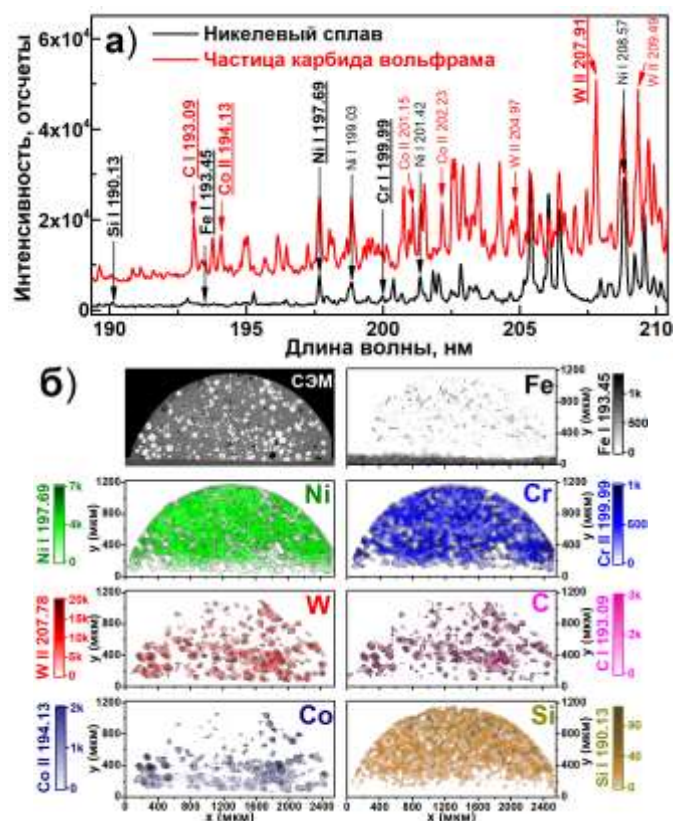


Рисунок 55 – Спектры лазерно-индуцированной плазмы для никелевого сплава (черный цвет) и частицы карбида вольфрама (красный цвет) (а). Выбранные спектральные линии для картирования элементов отмечены подчеркиванием. СЭМ-изображение и карты распределения элементов (б)

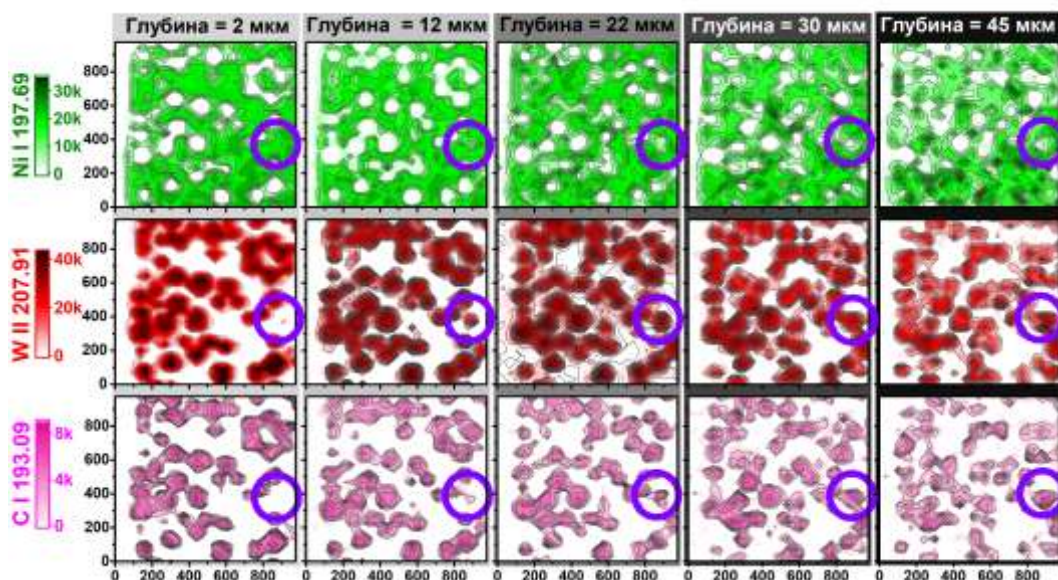


Рисунок 56 – Трехмерное СЛИП-картирование распределения никеля (зеленый цвет), вольфрама (красный цвет) и углерода (пурпурный цвет) в образце износостойкого покрытия (никелевый сплав с частицами карбида вольфрама). Карты распределения элементов для слоев разной глубины представлены в строке слева-направо.

6.2 Лазерный экспресс контроль распределения карбида вольфрама по толщине покрытия

Отклонения в режимах наплавки приводят к различным дефектам, например к неравномерному распределению частиц карбида вольфрама по объему покрытия [132]. Это приводит к непредсказуемым срокам эксплуатации, так как износостойкое покрытие изнашивается неравномерно вследствие характера распределения частиц карбида вольфрама по глубине покрытия или может даже отколоться от детали в процессе эксплуатации. В настоящее время проводят лишь выборочную проверку равномерности распределения частиц карбида по глубине, для чего изготавливают тестовые образцы, получают их шлифы с последующим металлографическим исследованием.

Для экспрессной оценки распределения элементного состава в металлических покрытиях толщиной 2–3 мм и экспресс-контроля распределения частиц карбида вольфрама в готовых композиционных износостойких покрытиях, был использован метод спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы (СЛИП). Метод СЛИП заключается в воздействии лазерного импульса на поверхность образца, при этом происходит испарение материала образца, его атомизация и формирование лазерной плазмы, а на месте аблированного материала возникает небольшая лунка – кратер. Последовательно воздействуя лазерными импульсами в одну точку, можно «сверлить» образец в глубину и при этом анализировать состав испаряемого материала с каждым импульсом лазера. В то же время при анализе на глубины более 100 мкм начинают возникать трудности, которые связаны с уменьшением эффективной плотности мощности лазерного излучения на дне лазерного кратера в сравнении с плоской поверхностью и возникновением лазерной плазмы на частицах аэрозоля от предыдущих импульсов в канале кратера, что препятствует его углублению [133,134]. Поэтому сформировать кратер глубиной более 100 мкм достаточно сложно, и метод СЛИП не был реализован для элементного профилирования на глубину более 800 мкм [106,135].

Для профилирования элементного состава композиционных износостойких покрытий (никелевый сплав, армированный частицами карбида вольфрама) был предложен режим работы лазера, сочетающий сдвоенные нано- и микросекундные лазерные импульсы. Микросекундный импульс эффективен для рытья кратера, а наносекундный импульс – для индуцирования на дне кратера лазерной плазмы с высоким соотношением сигнал-шум.

Эффективность рытья и яркость свечения лазерной плазмы были исследованы для следующих основных режимов лазерной абляции с различной временной формой импульса: одиночный наносекундный (нс) импульс [82], двухимпульсный нс режим (два последовательных наносекундных импульса с задержкой в десятки микросекунд между ними), режим свободной генерации лазера (сотни импульсов длительностью 200–300 нс и общей длительностью 100–150 микросекунд), а также сочетание наносекундного и микросекундных импульсов в течение одной вспышки лампы накачки (нс-мкс или мкс-нс в зависимости от того, какой импульс идет первым).

Для каждого из режимов абляции были получены кратеры в 3-мм пластине из жаропрочного сплава (ХН45МВТЮ-БР) при действии от одного и ста лазерных импульсов. Каждый кратер от одного лазерного импульса был исследован с помощью интерферометрии белого света (NewView 6200, Zygo, США). Самый глубокий кратер был получен для режима свободной генерации лазера – 60 мкм (Рисунок 57). Высокие бортики вокруг лазерного кратера свидетельствуют о большом количестве выплеснутого расплава в процессе воздействия лазерного излучения на материал образца. Менее глубокий кратер был получен в режиме нс-мкс абляции (около 45 мкм). В режимах одиночного и двухимпульсного нс импульсов глубины кратеров были значительно меньше и не превысили 10 мкм.

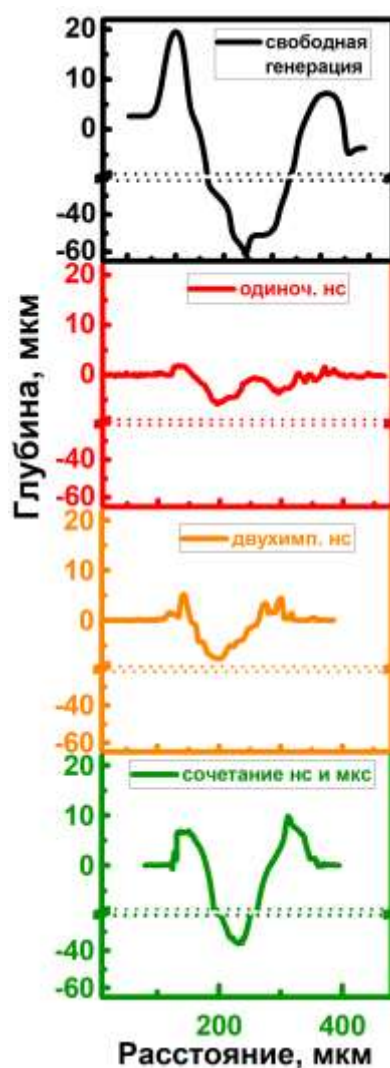


Рисунок 57 – Профили лазерных кратеров от единичного импульса при различных режимах лазерной абляции: одиночный наносекундный импульс (красный), двухимпульсный нс режим (оранжевый), режим свободной генерации (черный), сочетание наносекундного и микросекундного импульсов (зеленый)

Интерферометрия белого света не позволяет оценить профили кратеров, в которых глубина значительно превышает диаметр, так как количество обратно-рассеянного света слишком мало. Поэтому оценку глубины лазерных кратеров от 100 лазерных импульсов для каждого из режимов производили с использованием метода рентгеновской компьютерной томографии (Phoenix v|tome|x m300, General Electric, США). Результаты измерений профилей кратеров представлены на Рисунок 58. Самый глубокий кратер (2320 мкм) был получен при абляции импульсами лазера, работающего в режиме свободной генерации. В одиночном и двухимпульсном наносекундном режимах абляции глубины кратеров не

превысили 600 мкм. При увеличении количества импульсов вплоть до 200, глубина кратера не превышала 650 мкм, и при дальнейшем увеличении числа аблирующих импульсов не происходило увеличение глубины кратера. Такой глубины кратера недостаточно для профилирования элементного состава по глубине покрытия, синтезированного по технологии лазерной наплавки. Сочетание нано- и микросекундного импульсов позволило достичь глубины кратера около 2 мм.

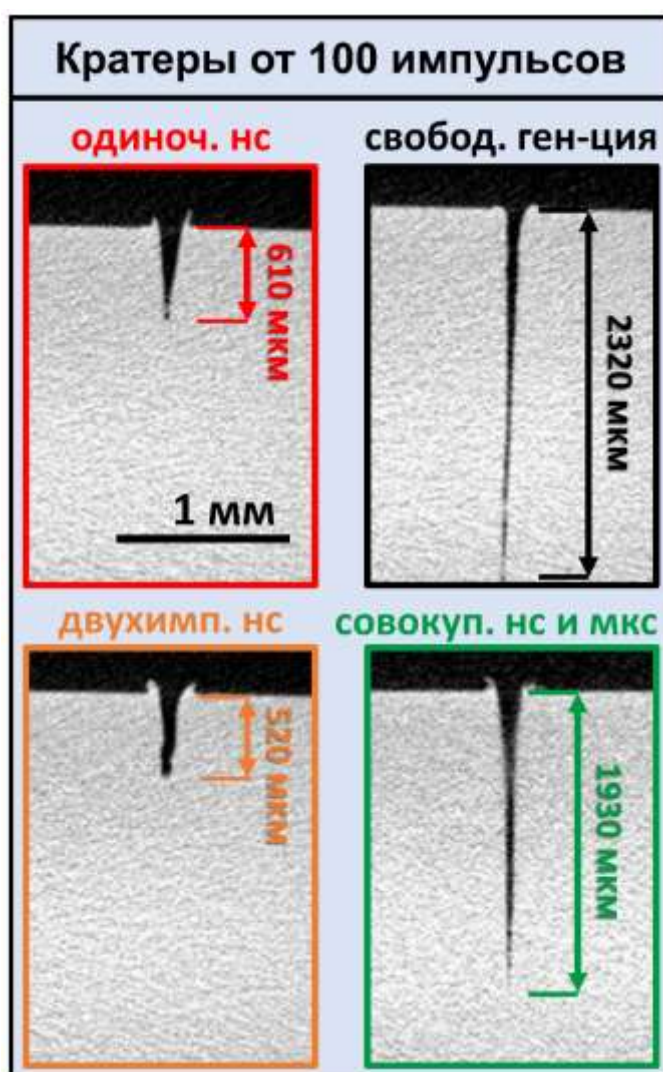


Рисунок 58 – Профили лазерных кратеров от 100 импульсов при различных режимах лазерной абляции: одиночный наносекундный импульс (красный), двухимпульсный наносекундный режим (оранжевый), режим свободной генерации (черный), сочетание наносекундного и микросекундного импульсов (зеленый). Изображения получены на рентгеновском компьютерном томографе

Процессы абляции плоской поверхности и внутри глубокого канала кратера значительно отличаются, так как распределение энергии лазерного пучка различно, к тому же в кратере значительно больше левитирующих микрочастиц внутри канала. По мере углубления кратера, свойства лазерной плазмы могут изменяться, что было исследовано более подробно. Для изучения влияния «сверления» кратера на свойства лазерной плазмы были зарегистрированы ее изображения и спектры по мере увеличения количества аблирующих импульсов. В режимах одиночного нс и двухимпульсного нс импульсов размеры лазерных факелов были схожи по размерам, и по мере «сверления» кратера они не претерпевали значительных изменений. Факел при абляции импульсом свободной генерации очень быстро уменьшается, и после десятого импульса он едва различим. При воздействии микро-наносекундного импульса также быстро снижается свечение плазмы, но спектр можно надежно регистрировать (интенсивность выбранной спектральной линии больше трехкратного относительного стандартного отклонения шума) и после десятков импульсов.

Изучили влияние глубины лазерного кратера на интенсивность спектров лазерной плазмы, полученных в режимах с различной временной формой импульса. Было зарегистрировано снижение общей интенсивности спектра по мере «сверления» кратера для разных лазерных импульсов. Для режима свободной генерации уменьшение интенсивности линий в спектре было значительным, и уже на 30-м импульсе соотношение сигнал-шум ухудшилось настолько, что не представлялось возможным выделить спектральную линию на фоне шума. Это означает, что хотя режим свободной генерации позволяет получить наибольшую глубину лазерного кратера, снижение интенсивности эмиссии плазмы на фоне свечения расплава не позволит провести СЛИП-измерения. Для решения этой проблемы перспективно применить режим абляции при совместном действии нано- и микросекундных импульсов. Этот подход сочетает в себе возможность рытья глубоких кратеров и приемлемый аналитический сигнал даже после большого (> 100) количества последовательных лазерных импульсов.

В условиях производства удобнее использовать систему с одним лазером, поэтому лазер был переведен в такой режим, при котором он генерировал совмещенные микросекундный и наносекундный импульсы. Для этого модулятор добротности (оптический затвор, ячейка Поккельса) не закрывали полностью (пропускание ~10%), что приводило к генерации наносекундного импульса, а при полном открытии оптического затвора происходила генерация наносекундного импульса. Варьируя задержки между вспышкой лампы накачки и открытием активного лазерного затвора, можно выбирать положение наносекундного импульса относительно микросекундного: нс опережает или следует за мкс импульсом. Было изучено влияние положения нс импульса относительно микросекундного на количество испаряемого материала за один лазерный импульс, а также на воспроизводимость свечения плазмы по мере углубления кратера. Наносекундный импульс, следующий после воздействия микросекундного импульса (свободной генерации), может «выплескивать» расплав, что дополнительно будет способствовать формированию глубокого кратера. Для проверки этого предположения лазерные кратеры от единичного лазерного импульса для сдвоенных импульсов с различной очередностью действия нано- и микросекундных импульсов (нс-мкс и мкс-нс) были исследованы с помощью интерферометрии белого света (Рисунок 59). Глубина кратера для нс-мкс импульса почти в 2 раза превысила глубину кратера от мкс-нс режима абляции. При сравнении режимов микро-наносекундного воздействия выяснили, что в режиме мкс-нс абляции образуется более яркая плазма и что снижение ее свечения по мере углубления не столь значительно. Однако для изучения распределения элементного состава по глубине покрытий более важным параметром является глубина. Поэтому для последующих экспериментов был использован режим с нс-мкс временным профилем лазерного импульса.

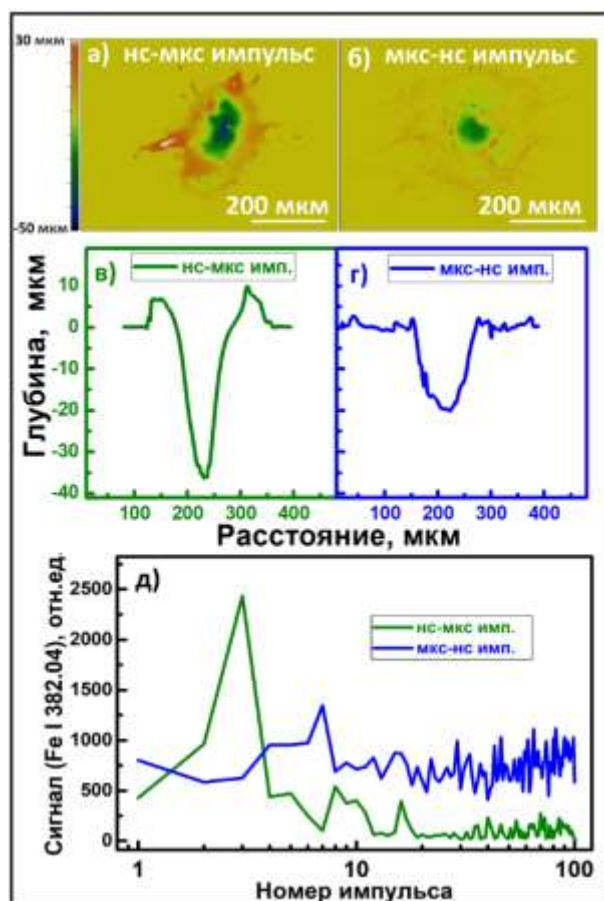


Рисунок 59 – Сравнение режимов с различным положением наносекундного (нс) импульса относительно микросекундного (мкс): а) трехмерный профиль лазерного кратера для мкс-нс формы лазерного импульса б) трехмерный профиль лазерного кратера для нс-мкс формы лазерного импульса; в) сечение профиля кратера для мкс-нс формы лазерного импульса г) сечение профиля кратера для нс-мкс формы лазерного импульса д) сигнал линии Fe I 283,04 нм по мере углубления кратера

Для элементного профилирования по глубине необходимо знать соответствие номера лазерного импульса и глубины кратера. Для такой нормировки в однородной пластине из жаропрочного сплава были получены кратеры от различного количества лазерных импульсов в режиме нс-мкс абляции. Образец был исследован с помощью рентгеновской компьютерной томографии. Была построена зависимость глубины лазерного кратера от количества аблирующих импульсов (Рисунок 60). Скорость абляции (толщина испаренного материала за один лазерный импульс, мкм/импульс) быстро уменьшалась по мере «сверления» кратера.

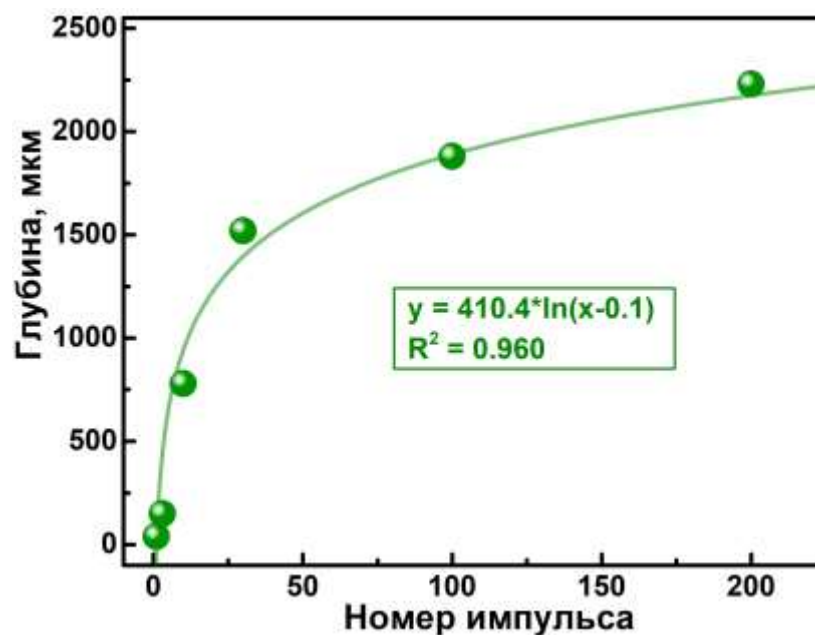


Рисунок 60 – Зависимость глубины лазерного кратера, полученного в режиме нс-мкс абляции, от количества лазерных импульсов

Для оценки возможностей метода СЛИП для элементного профилирования по глубине были синтезированы три образца с различной толщиной покрытия из жаропрочного сплава. Покрытие синтезировали методом коаксиальной лазерной наплавки на стальную подложку. Затем были изготовлены поперечные шлифы покрытия, по которым определили, что покрытия равномерны по толщине и имеют толщину 0,8, 1,0 и 1,2 мм соответственно. Путем последовательной абляции образцов в режиме нс-мкс временного профиля лазерного импульса измеряли соотношения спектральных линий Ni I 508,11 нм к линии Fe I 495,75 нм (основным компонентом жаропрочного сплава является никель, а в стальной подложке его практически не содержится). При формировании кратера и абляции вблизи границы жаропрочная сталь – сталь 3 происходит резкое уменьшение отношения линии Ni к линии Fe, что позволяет определить (Рисунок 61) толщину покрытия. Толщины, измеренные методом СЛИП, хорошо соотносятся с реальными размерами образца. Незначительная ошибка может быть вызвана погрешностью СЛИП-измерений и небольшим перемешиванием материала покрытия и подложки в процессе наплавки. Представленный эксперимент

демонстрирует возможность использования СЛИП для элементного профилирования по глубине покрытий с толщиной до 1,5 мм [136].

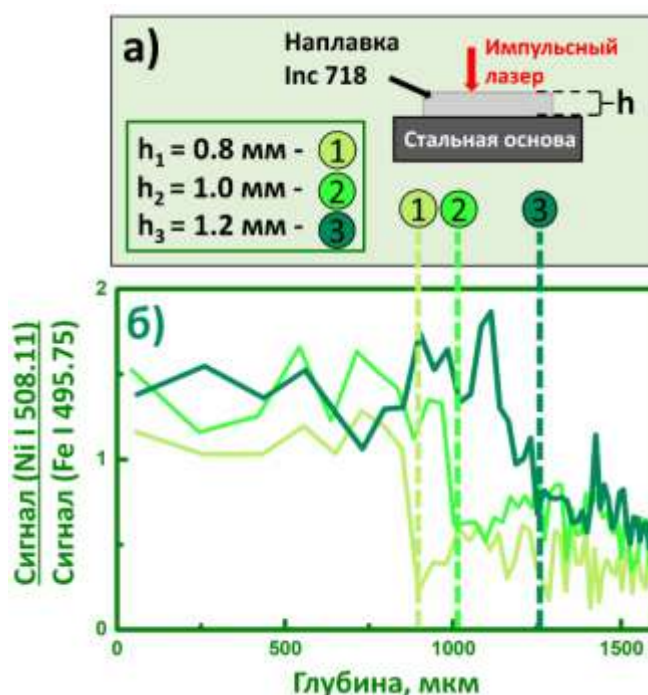


Рисунок 61 – Измерение толщины однородного металлического покрытия методом спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы

В дальнейшей работе было решено применить два независимых лазера для генерации микросекундного и наносекундного импульсов, так как при генерации на одном лазере не удавалось получить импульсы достаточной энергии для профилирования на глубины более 1,5 мм. Для увеличения глубины химического анализа были использованы два импульсных твердотельных Nd:АИГ лазера, при этом первый лазер генерировал широкий многомодовый пучок (6 мм на выходе лазера) с микросекундным импульсом для рытья глубокого канала, а второй лазер генерировал узкий пучок (2 мм) с наносекундным импульсом для индуцирования плазмы на дне кратера и химического анализа. Временем вспышки лампы накачки каждого из лазеров и моментом открытия ячейки Поккельса второго лазера управляли с помощью генератора импульсов, что позволяло синхронизовать действие сдвоенных лазерных импульсов. Временные формы лазерных импульсов свободной генерации (микросекундного импульса) и наносекундного импульса

контролировали с использованием осциллографа (Tektronix, TDS 2024B, США) и скоростного фотодиода (Standa 11HSP-FS, Литва) (Рисунок 62).

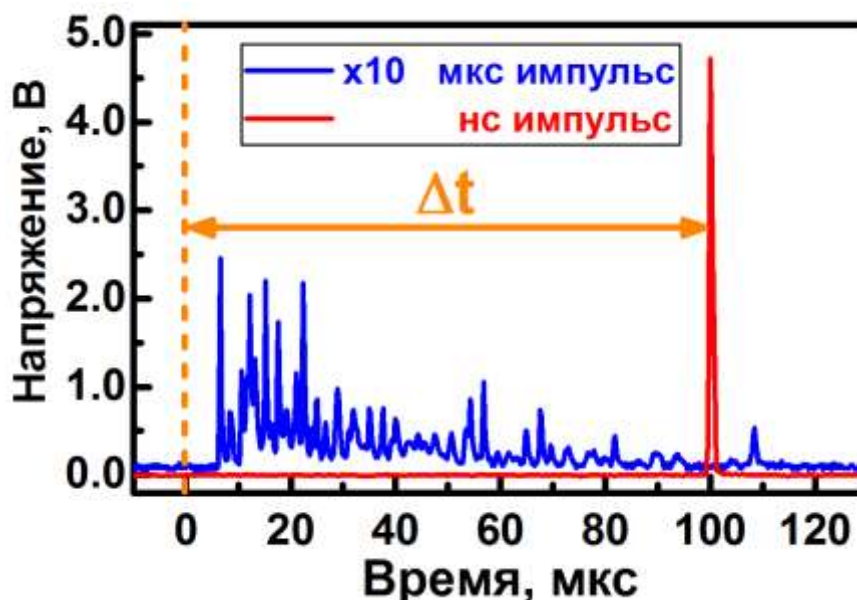


Рисунок 62 – Осциллограммы временных профилей микросекундного (синий цвет) и наносекундного (красный цвет) лазерных импульсов. Для лучшего отображения амплитуда микросекундного импульса увеличена в 10 раз. Δt – задаваемая задержка между импульсами.

Было выбрано три характерных времени задержки (Δt) наносекундного импульса относительно фронта микросекундного импульса: в начале и в конце микросекундного импульса (соответственно 10 мкс и 100 мкс после переднего фронта микросекундного импульса), а также когда отсутствует взаимодействие импульсов (500 мс между ними). В первом варианте наносекундный импульс действовал через 10 мкс после начала микросекундного импульса. В этом случае объем расплавленного металла был невелик в точке воздействия пучка, и на поверхности расплава формировалась плазма от микросекундного импульса. Воздействующий наносекундный лазерный импульс индуцировал плазму на поверхности расплава, а ударная волна от быстро расширяющейся плазмы могла дополнительно выплескивать расплав. Во втором случае, наносекундный импульс действовал при завершении микросекундного импульса (задержка 100 мкс после

начала микросекундного импульса), при этом размер расплавленного материала образца в точке воздействия был больше, а приповерхностная плазма обладала более низкой плотностью в сравнении с первым вариантом совместного действия импульсов. В третьем случае (задержка 500 мс) наносекундный и микросекундный импульсы максимально разведены между собой по времени и не взаимодействуют друг с другом (каждый лазер генерирует импульсы с периодом в 1 с).

Скорость абляции для каждого из режимов была оценена путем «сверления» сквозного отверстия в стальной пластине толщиной 1,5 мм. Для этого оценивали минимально необходимое число сдвоенных импульсов каждого из режимов для формирования сквозного отверстия в пластине. Результаты представлены в Таблица 5. За результат принимали среднее значение от 6 параллельных измерений. Наибольшее количество импульсов (минимальная скорость абляции) требовалось в случае, когда наносекундный и микросекундный импульсы максимально разнесены по времени. Самая высокая скорость абляции соответствовала такому режиму, при котором наносекундный импульс действует на переднем фронте микросекундного.

Таблица 5 – Скорость абляции при различной задержке действия наносекундного импульса относительно микросекундного импульса

Время задержки наносекундного импульса относительно переднего фронта микросекундного	Усредненное количество импульсов для создания отверстия
$\Delta t = 10$ мкс	$13,0 \pm 2,1$
$\Delta t = 100$ мкс	$14,4 \pm 2,4$
$\Delta t = 500$ мс	$16,8 \pm 1,5$

Для оценки распределения элементного состава по глубине покрытия была определена максимальная глубина анализа для различных времен задержки между наносекундным и микросекундным импульсами. Для этого в каждом из

режимов абляции были получены кратеры в 3-мм пластине из сплава Inconel 718 при действии пятидесяти сдвоенных импульсов. Были подготовлены продольные шлифы кратеров, которые были исследованы оптической микроскопией. Как видно из Рисунок 63, глубина всех кратеров сравнима для трех случаев, однако максимальная глубина кратера была получена в случае наносекундой абляции на переднем фронте микросекундного лазерного импульса ($\Delta t = 10$ мкс). В этом случае глубина кратера составила 2,85 мм.

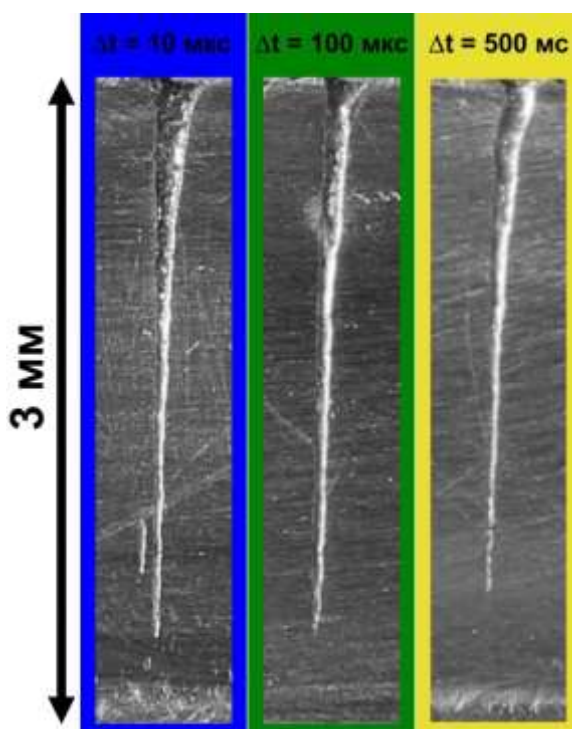


Рисунок 63 – Фотография продольного шлифа лазерных кратеров при абляции 50 сдвоенными импульсами для различных времен задержек Δt : наносекундный импульс через 10 мкс (синий фон) и 100 мкс (зеленый фон), а также 500 мс (желтый фон) после начала микросекундного

Для профилирования распределения элементов по глубине необходимо регистрировать спектры лазерной плазмы по мере рытья кратера, поэтому для каждого из вариантов сдвоенных импульсов были зарегистрированы спектры от плазмы, индуцированной наносекундным импульсом. На Рисунок 64 представлены спектры для второго (первый импульс очищает загрязнения на поверхности и снимает оксидную пленку) и пятидесятого лазерных импульсов, а

также зависимость интеграла спектральной линии Ni I 508,11 нм (основной элемент материала образца) от номера импульса при абляции в одной точке. В течение первых импульсов интенсивность свечения плазмы для сдвоенных импульсов «10 мкс» и «100 мкс» превышает интенсивность свечения плазмы при раздельном действии импульсов. По мере формирования кратера интенсивность свечения плазмы быстро падает, но для совместного действия нано- и микросекундных импульсов (10 и 100 мкс) регистрировали спектр плазмы с большей яркостью, чем для случая раздельного действия импульсов (задержка 500 мс между импульсами). В течение первых абляционных импульсов, интенсивность непрерывного фона в спектре плазмы значительно выше при одновременном действии нано- и микросекундных импульсов. По мере «сверления» кратера, интенсивность непрерывного фона также падает, и для 50-го импульса она максимальна для «сдвоенного импульса 100 мкс». Это свидетельствует о том, что по мере формирования кратера все более сильное действие на наносекундную абляцию оказывают температура внутренней поверхности конуса кратера, а также плазма, формирующаяся под действием микросекундного импульса.

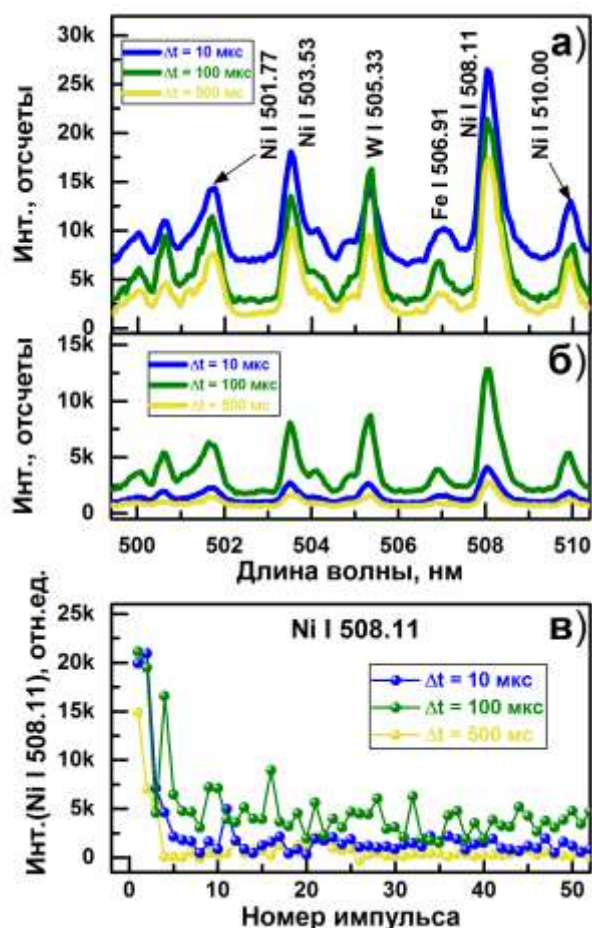


Рисунок 64 – Спектры лазерной плазмы для второго (а) и 50-го (б) сдвоенных лазерных импульсов при различной задержке между нано- и микросекундными импульсами (10 мкс – синий цвет, 100 мкс – зеленый цвет, 500 мс – желтый цвет).
(в) - Изменение интеграла спектральной линии Ni I 508,11 нм от номера сдвоенного лазерного импульса при абляции в одной точке

Были оценены возможности спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы непосредственно для профилирования распределения элементного состава для трех вариантов сдвоенных импульсов. На стальную подложку было наплавлено покрытие из никелевого сплава, а затем изготовлены поперечные шлифы покрытия, по которым определили, что его толщина составляла 1,95 мм и вариация толщины не превышала 0,2 мм. Затем в различных точках полученного покрытия для разных вариантов сдвоенных импульсов были получены лазерные кратеры, при этом по мере «сверления» кратера регистрировали спектры лазерной плазмы. Поскольку содержание железа в сплаве не превышает 0,2% масс., то по соотношению линий Fe I 495,74 и Ni I 508,11 нм можно определить момент, когда

лазерный кратер достигает глубины в 2 мм и происходит абляция материала под никелевым покрытием. На Рисунок 65 представлены результаты профилирования никелевого покрытия толщиной 2 мм. Видно, что для «10 мкс сдвоенного импульса» через 35 импульсов соотношения спектральных линий железа и вольфрама изменились скачкообразно, что свидетельствовало о достижении глубины кратера в 2 мм. Для случая «100 мкс» потребовалось дополнительно еще 20 импульсов, но фронт переходной характеристики был более пологим. В случае, когда импульсы не взаимодействовали между собой (задержка 500 мс), потребовалось около 55 импульсов, но соотношение спектральных линий прерывисто изменялось в большом диапазоне, так что надежно измерить толщину покрытия было затруднительно. В последнем случае, на дне кратера может происходить перемешивание материалов, и пробой плазмы может часто происходить на частицах внутри канала кратера, что в результате приводит к нестабильному соотношению спектральных линий железа и никеля при плавном изменении огибающей. Таким образом, применение сдвоенных импульсов позволило впервые достигнуть глубины 2 мм при элементном профилировании спектрометрией лазерно-индуцированной плазмы. При этом наилучший результат показала абляция сдвоенными импульсами, когда наносекундный импульс действует на переднем фронте микросекундного импульса. Это можно объяснить «двухимпульсным эффектом» [137], при котором ударная волна от наносекундного импульса создает благоприятные условия для «микросекундной» абляции (локальное снижение давления воздуха над точкой абляции образца, вытеснение молекул воздуха материалом лазерного факела).

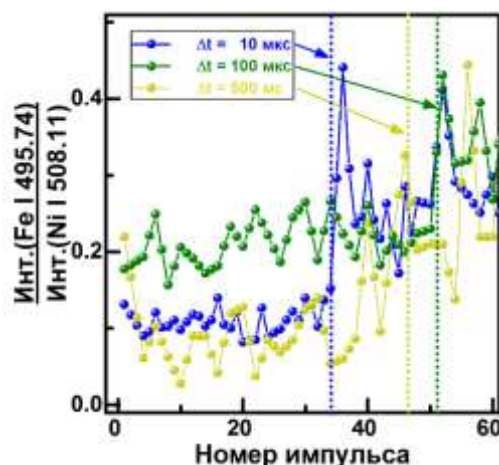


Рисунок 65 – Зависимость соотношения спектральных линий Fe I 495,74 и Ni I 508,11 нм от номера аблирующего импульса по мере формирования лазерного кратера в слое никелевого покрытия толщиной 2 мм на подложке из низколегированной стали: 10 мкс – синий цвет, 100 мкс – зеленый цвет, 500 мс – желтый цвет. Пунктирные линии отмечают точку перегиба соотношения линий Fe I 495,74 и Ni I 508,11 нм.

Для элементного профилирования по глубине необходимо сопоставить номер лазерного импульса с определенной глубиной кратера, откуда происходит лазерный пробоотбор. Для этого в пластине никелевого сплава были получены кратеры при действии различного количества аблирующих сдвоенных импульсов. Затем были подготовлены продольные шлифы кратеров, а полученные результаты представлены на Рисунок 66. Предельная глубина кратера не превышала 2,7 мм, а увеличение количества аблирующих импульсов после 50 не приводило к увеличению глубины кратера.

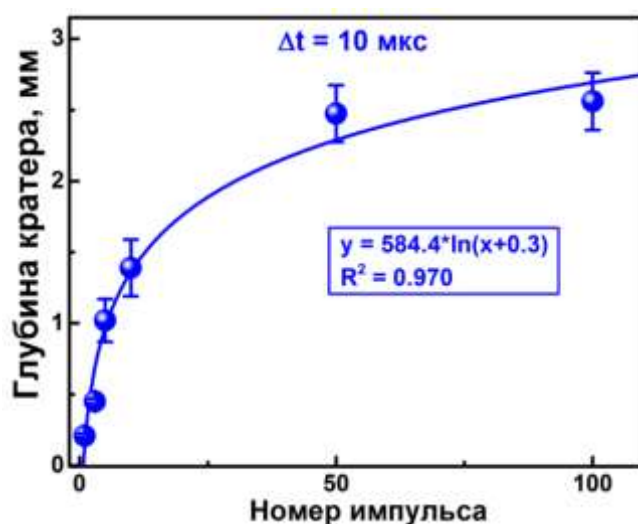


Рисунок 66 – Зависимость глубины лазерного кратера при последовательной абляции двойными нано-микросекундными импульсами ($\Delta t=10$ мкс)

Элементное профилирование по глубине металлического износостойкого покрытия проводили двойными импульсами на примере образца с неравномерным распределением зерен карбида вольфрама. Абляцию проводили на расстоянии 150–200 мкм от грани шлифа так, чтобы лазерный луч проходил параллельно плоскости шлифа (по нормали к внешней поверхности покрытия). Это позволяет сформировать кратер на расстоянии 200 мкм от плоскости шлифа, для того чтобы соотнести результаты спектральных измерений и распределение частиц, о котором судили по изображению, полученному на электронном микроскопе. На Рисунок 67 представлены результаты на примере трех различных точек зондирования. На рисунке видно хорошее совпадение между интенсивностью линии вольфрама W I 505,33 нм и расположением частиц карбида вольфрама в образце. Отметим, что подобное элементное профилирование на глубину до 2 мм может быть выполнено без какой-либо пробоподготовки, в том числе и в заводских условиях. Поскольку диаметр кратера не превышает 200 мкм, то метод спектromетрии лазерно-индуцированной плазмы может быть использован и для контроля качества готовых изделий (по технологической норме доля поверхностных трещин или рытвин не должна превышать 2% от площади покрытия).

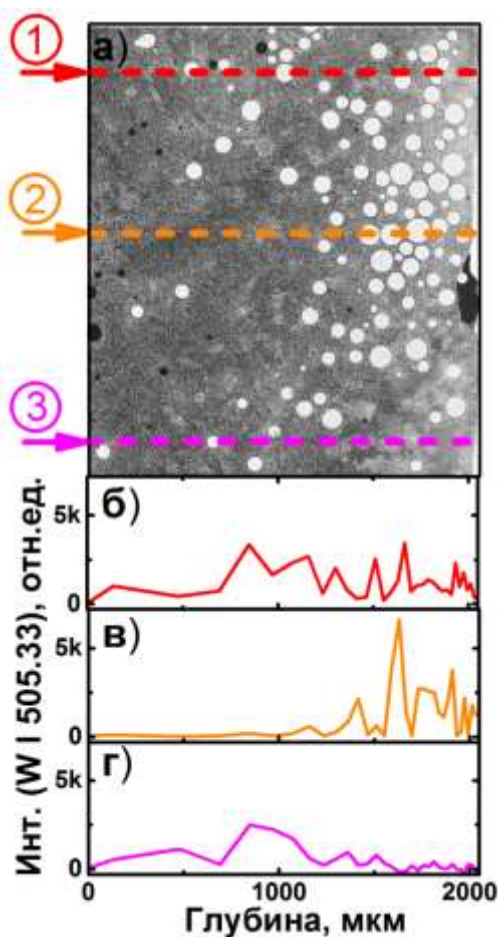


Рисунок 67 – СЛИП-профилирование элементного состава по глубине металлического износостойкого покрытия: (а) – изображение поперечного шлифа износостойкого покрытия (никелевый сплав с частицами карбида вольфрама), полученное на сканирующем электронном микроскопе. Поверхность шлифа расположена слева, основа детали – справа. Штриховыми линиями 1, 2 и 3 отмечены места профилирования элементного состава (лазерный луч идет в плоскости рисунка слева направо). (б), (в) и (г) – интенсивность линии W I 505,33 нм по глубине профилирования в трех точках зондирования (см. фото на (а)).

6.3 Выводы по главе 6

В работе продемонстрированы преимущества спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы для трехмерного картирования распределения легких элементов по сравнению с рентгеноспектральным микроанализом. Для металлических образцов получены трехмерные карты распределения элементов для глубины пробоотбора в десятки микрон.

Продemonстрирована возможность послойного элементного профилирования металлического образца на глубину до 1,5 мм при абляции сдвоенными нано- и микросекундными импульсами в сочетании со спектроскопией лазерно-индуцированной плазмы (СЛИП). Сочетание наносекундного и микросекундного импульсов позволило получать кратеры в единицы миллиметров и при этом индуцировать лазерную плазму вблизи дна кратера, по спектру которой можно анализировать состав в точке абляции. На примере износостойких покрытий никелевого сплава, армированного частицами карбида вольфрама, было показано, что по интенсивности линии вольфрама в спектре лазерно-индуцированной плазмы можно идентифицировать расположение отдельных частиц карбида вольфрама на различной глубине в износостойком покрытии, тем самым оценивая качество покрытия в течение единиц секунд без какой-либо пробоподготовки.

ВЫВОДЫ

1. Разработана система на основе спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы для проведения химического элементного анализа в режиме реального времени в процессе синтеза композитных износостойких покрытий коаксиальной лазерной наплавкой.

2. Для контроля химического состава композитного износостойкого покрытия реализован подход элементного анализа газопорошковой струи на выходе коаксиального сопла установки лазерной наплавки. Такой подход позволяет контролировать стабильность потока подаваемого порошка в зону наплавки.

3. Продемонстрирован количественный многоэлементный анализ с пробоотбором в ванне расплава износостойкого покрытия с изменяемой концентрацией частиц карбида вольфрама в процессе его получения методом коаксиальной лазерной наплавки. Разработана методика определения массовой доли вольфрама в расплаве при лазерной наплавке износостойких покрытий. Изучено влияние температуры ванны расплава на результаты количественного определения элементного состава методом спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы.

4. Представлен подход обнаружения в режиме реального времени ряда проблем, возникающих в ходе коаксиальной лазерной наплавки (повреждение защитной оптики телескопа в технологической голове, перебои подачи порошка в зону наплавки) с применением зонда спектрометрии лазерной индуцированной плазмы.

5. Показана возможность метода спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы для построения трехмерных карт распределения основных компонентов одиночных валиков износостойкого покрытия, полученных коаксиальной лазерной наплавкой. Предложен подход для оценки распределения частиц карбида вольфрама по толщине износостойкого покрытия до 1,5 мм без пробоподготовки образцов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Murr L. E. et al. Next generation orthopaedic implants by additive manufacturing using electron beam melting // International journal of biomaterials. – 2012. – V. 2012.
2. Sames W.J. et al. The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing // International Materials Reviews. Taylor and Francis Ltd., 2016. Vol. 61, № 5. P. 315–360.
3. Смуров И. Ю., Ядройцев И.А., Мовчан И.А., Окунькова А.А., Черкасова Н.Ю. А.Г.В. Аддитивное производство с помощью лазера. Проведение экспериментальных работ // Вестник МГТУ Станкин. 2012. т. 1, № 18. С. 36–38.
4. Ding D. et al. Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests. // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2015. – т. 81. – №. 1. – p. 465-481.
5. Shamsaei N. et al. An overview of Direct Laser Deposition for additive manufacturing; Part II: Mechanical behavior, process parameter optimization and control // Addit. Manuf. Elsevier B.V., 2015. Vol. 8. P. 12–35.
6. Frazier W. E. Metal additive manufacturing: a review //Journal of Materials Engineering and performance. – 2014. – V. 23. – №. 6. – P. 1917-1928.
7. Uriondo A., Esperon-Miguez M., Perinpanayagam S. The present and future of additive manufacturing in the aerospace sector: A review of important aspects // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering. SAGE Publications Ltd, 2015. V. 229, № 11. P. 2132–2147.
8. Lee H. et al. Lasers in additive manufacturing: A review //International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology. – 2017. – v. 4. – №. 3. – P. 307-322.
9. Slotwinski J. A. et al. Characterization of metal powders used for additive manufacturing //Journal of research of the National Institute of Standards and Technology. – 2014. – V. 119. – P. 460.
10. Murr L.E. et al. Metal Fabrication by Additive Manufacturing Using Laser

and Electron Beam Melting Technologies // Journal of Materials Science and Technology. 2012. Vol. 28, № 1. p. 1–14.

11. Sames W. J. et al. The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing //International materials reviews. – 2016. – V. 61. – №. 5. – P. 315-360.

12. Lewandowski J. J., Seifi M. Metal additive manufacturing: a review of mechanical properties //Annual review of materials research. – 2016. – V. 46. – P. 151-186.

13. Frazier W.E. Metal additive manufacturing: A review // Journal of Materials Engineering and Performance. Springer New York LLC, 2014. Vol. 23, № 6. p. 1917–1928.

14. Hofmann D. C. et al. Developing gradient metal alloys through radial deposition additive manufacturing //Scientific reports. – 2014. – V. 4. – №. 1. – P. 1-8.

15. Suárez A. et al. Wire arc additive manufacturing of an aeronautic fitting with different metal alloys: From the design to the part //Journal of Manufacturing Processes. – 2021. – V. 64. – P. 188-197.

16. Travnyanov A. Y. et al. Prediction of solidification behaviour and microstructure of Ni based alloys obtained by casting and direct additive laser growth //Materials science and technology. – 2016. – V. 32. – №. 8. – P. 746-751.

17. Dhinakaran V. et al. Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM) process of nickel based superalloys–A review //Materials Today: Proceedings. – 2020. – V. 21. – P. 920-925.

18. De Oliveira U., Ocelik V., De Hosson J. T. M. Analysis of coaxial laser cladding processing conditions //Surface and Coatings Technology. – 2005. – V. 197. – №. 2-3. – P. 127-136.

19. Thompson S. M. et al. An overview of Direct Laser Deposition for additive manufacturing; Part I: Transport phenomena, modeling and diagnostics //Additive Manufacturing. – 2015. – V. 8. – P. 36-62.

20. Verwimp J. et al. Applications of laser clad WC-based wear resistant coatings //Physics procedia. – 2011. – V. 12. – P. 330-337.

21. Dubourg L. et al. Laser cladding of MMC coatings on aluminium substrate:

influence of composition and microstructure on mechanical properties //Wear. – 2005. – V. 258. – №. 11-12. – P. 1745-1754.

22. Fathi A. et al. Control of the clad height in laser powder deposition process using a PID controller // ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition. – 2006. – V. 47683. – P. 619-624.

23. Hu D., Kovacevic R. Sensing, modeling and control for laser-based additive manufacturing //International Journal of Machine Tools and Manufacture. – 2003. – V. 43. – №. 1. – P. 51-60.

24. МЕТОДЫ И ПРИМЕНЕНИЯ ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКИ [Electronic resource]. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=28126394> (accessed: 02.06.2021).

25. Hofmann D. C. et al. Compositionally graded metals: A new frontier of additive manufacturing //Journal of Materials Research. – 2014. – V. 29. – №. 17. – P. 1899-1910.

26. Левашов Е.А. et al. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез перспективных керамических материалов для технологий осаждения функциональных наноструктурных покрытий // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2010. № 495. С. 1–54.

27. Grigoriev S. et al. Investigation of the properties of Ti-TiN-(Ti, Al, Nb, Zr) N composite coating and its efficiency in increasing wear resistance of metal cutting tools //Surface and Coatings Technology. – 2021. – P. 127432.

28. Novichenko D. et al. Metal matrix composite material by direct metal deposition //Physics Procedia. – 2011. – V. 12. – P. 296-302..

29. Zhang Z., Wang Z., Liang B. Microstructure and dry-sliding wear behavior of thermal sprayed and fused Ni-based coatings with the addition of La 2O 3 // Tribol. Lett. 2010. Vol. 37, № 2. P. 141–148.

30. Wang X. et al. Microstructure and properties of laser clad TiC+ NiCrBSi+ rare earth composite coatings //Surface and Coatings Technology. – 2002. – V. 161. – №. 2-3. – P. 195-199.

31. Machio C. N. et al. Performance of WC–VC–Co thermal spray coatings in abrasion and slurry erosion tests //Wear. – 2005. – V. 258. – №. 1-4. – P. 434-442..

32. Amado J. M. et al. Laser cladding of tungsten carbides (Spherotene®) hardfacing alloys for the mining and mineral industry //Applied Surface Science. – 2009. – V. 255. – №. 10. – P. 5553-5556..
33. Van Acker K. et al. Influence of tungsten carbide particle size and distribution on the wear resistance of laser clad WC/Ni coatings // Wear. 2005. Vol. 258, № 1-4 SPEC. ISS. P. 194–202.
34. Wittmann B., Schubert W.D., Lux B. WC grain growth and grain growth inhibition in nickel and iron binder hardmetals // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2002. Vol. 20, № 1. P. 51–60.
35. Engqvist H., Axén N., Hogmark S. Tribological properties of a binderless carbide //Wear. – 1999. – V. 232. – №. 2. – P. 157-162.
36. Human A. M., Exner H. E. Electrochemical behaviour of tungsten-carbide hardmetals //Materials Science and Engineering: A. – 1996. – V. 209. – №. 1-2. – P. 180-191.
37. Yuan Y., Li Z. Microstructure and tribology behaviors of in-situ WC/Fe carbide coating fabricated by plasma transferred arc metallurgic reaction //Applied Surface Science. – 2017. – V. 423. – P. 13-24..
38. Fernández M. R. et al. Effect of actual WC content on the reciprocating wear of a laser cladding NiCrBSi alloy reinforced with WC //Wear. – 2015. – V. 324. – P. 80-89.
39. Ortiz A. et al. WC particles distribution model in the cross-section of laser clad NiCrBSi+ WC coatings, for different wt% WC //Surface and Coatings Technology. – 2017. – V. 324. – P. 298-306.
40. Zhao M. et al. WC reinforced surface metal matrix composite produced by plasma melt injection //Surface and Coatings Technology. – 2006. – V. 201. – №. 3-4. – P. 1655-1659.
41. Zhong Y., Du X., Wu G. Effect of powder-feeding modes during plasma spray on the properties of tungsten carbide composite coatings //Journal of Materials Engineering and Performance. – 2017. – V. 26. – №. 5. – P. 2285-2292.
42. DebRoy T. et al. Additive manufacturing of metallic components—process,

structure and properties //Progress in Materials Science. – 2018. – V. 92. – P. 112-224.

43. Pinkerton A. J. Lasers in additive manufacturing //Optics & Laser Technology. – 2016. – V. 78. – P. 25-32.

44. Everton S. K. et al. Review of in-situ process monitoring and in-situ metrology for metal additive manufacturing //Materials & Design. – 2016. – V. 95. – P. 431-445.

45. Tapia G., Elwany A. A review on process monitoring and control in metal-based additive manufacturing //Journal of Manufacturing Science and Engineering. – 2014. – V. 136. – №. 6.

46. Berumen S. et al. Quality control of laser-and powder bed-based Additive Manufacturing (AM) technologies //Physics procedia. – 2010. – V. 5. – P. 617-622.

47. Bi G. et al. Development and qualification of a novel laser-cladding head with integrated sensors //International Journal of Machine Tools and Manufacture. – 2007. – V. 47. – №. 3-4. – P. 555-561.

48. Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии. Производство металлических порошков: Учебник для вузов, 2001. с. 368.

49. Hu X. D., Kong F. Z., Yao J. H. Development of monitoring and control system for laser remanufacturing //Applied Mechanics and Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2011. – V. 44. – P. 81-85.

50. Калита В.И. и др. Плазменные покрытия WC-Co из механически легированного порошка // Физика и химия обработки металлов. 2014. Т. 5. С. 22–29.

51. Григорович К.В. Фракционный газовый анализ — новое направление в контроле качества материалов // Аналитика и контроль. 2000. Т. 3. С. 244–251.

52. Whiting J., Springer A., Sciammarella F. Real-time acoustic emission monitoring of powder mass flow rate for directed energy deposition //Additive manufacturing. – 2018. – v. 23. – P. 312-318.

53. Li R., Jin M., Paquit V. C. Geometrical defect detection for additive manufacturing with machine learning models //Materials & Design. – 2021. – V. 206. –

P. 109726.

54. Qiu C., Ravi G. A., Attallah M. M. Microstructural control during direct laser deposition of a β -titanium alloy //Materials & Design. – 2015. – V. 81. – P. 21-30.

55. Золотов Ю. А. (ред.). Основы аналитической химии: В 2-х кн. – Высш. шк., 1996.

56. Бёккер Ю. Спектроскопия. Москва : Техносфера, 2009.

57. Goldstein J. (ed.). Practical scanning electron microscopy: electron and ion microprobe analysis. – Springer Science & Business Media, 2012.

58. Павлова Л. А. и др. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов // Новосибирск: ВО “Наука. – 2000.

59. Echlin P. Handbook of sample preparation for scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. – Springer Science & Business Media, 2011.

60. Becker S. Inorganic mass spectrometry: principles and applications. – John Wiley & Sons, 2008.

61. McPhail D. S. Applications of secondary ion mass spectrometry (SIMS) in materials science //Journal of materials science. – 2006. – V. 41. – №. 3. – P. 873-903.

62. Jede R. et al. Quantitative depth profile and bulk analysis with high dynamic range by electron gas sputtered neutral mass spectrometry //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1988. – V. 6. – №. 4. – P. 2271-2279.

63. Tang Z. et al. Investigation on coaxial visual characteristics of molten pool in laser-based directed energy deposition of AISI 316L steel //Journal of Materials Processing Technology. – 2021. – V. 290. – P. 116996.

64. Liu W. W. et al. A review on in-situ monitoring and adaptive control technology for laser cladding remanufacturing //Procedia Cirp. – 2017. – V. 61. – P. 235-240.

65. Zaeh M. F., Huber S. In-situ melt identification during laser beam welding //International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics. – Laser Institute of America, 2010. – V. 2010. – №. 1. – P. 1317-1322..

66. Furumoto T. et al. Monitoring of Laser Consolidation Process of Metal

Powder with High Speed Video Camera // Physics Procedia. Elsevier B.V., 2012. Vol. 39. P. 760–766.

67. Craeghs T. et al. Detection of Process Failures in Layerwise Laser Melting with Optical Process Monitoring // Physics Procedia. Elsevier B.V., 2012. V. 39. P. 753–759.

68. Pavlov M., Doubenskaia M., Smurov I. Pyrometric analysis of thermal processes in SLM technology // Phys. Procedia. 2010. V. 5. P. 523–531.

69. Hua T. et al. Research on molten pool temperature in the process of laser rapid forming //journal of materials processing technology. – 2008. – V. 198. – №. 1-3. – P. 454-462.

70. Doubenskaia M. et al. Definition of brightness temperature and restoration of true temperature in laser cladding using infrared camera //Surface and Coatings Technology. – 2013. – V. 220. – P. 244-247.

71. Griffith M. L. et al. Understanding thermal behavior in the LENS process //Materials & design. – 1999. – V. 20. – №. 2-3. – P. 107-113.

72. Nassar A.R. et al. Intra-layer closed-loop control of build plan during directed energy additive manufacturing of Ti-6Al-4V //Additive Manufacturing. – 2015. – V. 6. – P. 39-52.

73. Lin J., Steen W. M. Design characteristics and development of a nozzle for coaxial laser cladding //Journal of Laser Applications. – 1998. – V. 10. – №. 2. – P. 55-63.

74. Leung C.L.A. et al. In situ X-ray imaging of defect and molten pool dynamics in laser additive manufacturing // Nature communications. – 2018. – V. 9. – №. 1. – P. 1-9.

75. Zhao C. et al. Real-time monitoring of laser powder bed fusion process using high-speed X-ray imaging and diffraction // Scientific reports. – 2017. – V. 7. – №. 1. – P. 1-11.

76. Kenel C. et al. In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction and Small Angle X-Ray Scattering Studies on Rapidly Heated and Cooled Ti-Al and Al-Cu-Mg Alloys Using Laser-Based Heating //Jom. – 2016. – V. 68. – №. 3. – P. 978-984.

77. Huber A. et al. Study of the feasibility of applying laser-induced breakdown spectroscopy for in-situ characterization of deposited layers in fusion devices // *Physica Scripta T*. 2011. V. T145. P. 014028.
78. Phipps C. R., Luke J. R. Laser space propulsion // *Laser Ablation and its Applications*. – Springer, Boston, MA, 2007. – P. 407-434.
79. Noll R. Laser-induced breakdown spectroscopy: Fundamentals and applications // *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2012. – P. 7-15.
80. Cremers D. A., Radziemski L. J. Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy. – John Wiley & Sons, 2013.
81. Matiaske A. M., Gornushkin I. B., Panne U. Double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of molten glass // *Analytical and bioanalytical chemistry*. – 2012. – V. 402. – №. 8. – P. 2597-2606.
82. Lednev V. N. et al. Laser induced breakdown spectroscopy with picosecond pulse train // *Laser Physics Letters*. – 2016. – V. 14. – №. 2. – P. 026002.
83. Леднев В.Н. Селективное испарение при лазерной абляции многокомпонентных сплавов в воздухе / Диссертация на соискание ученой степени канд. физико-математических наук. 2013. 160 с.
84. Noll R. Laser-induced breakdown spectroscopy // *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2012. – P 7-15.
85. Miziolek A., Palleschi V., Schechter I. Laser induced breakdown spectroscopy. – Cambridge university press, 2006.
86. Lednev V., Pershin S. M., Bunkin A. F. Laser beam profile influence on LIBS analytical capabilities: single vs. multimode beam // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2010. – V. 25. – №. 11. – P. 1745-1757.
87. Li C. et al. Review of LIBS application in nuclear fusion technology // *Frontiers of Physics*. – 2016. – V. 11. – №. 6. – P. 1-16.
88. Gaft M. et al. Industrial online raw materials analyzer based on laser-induced breakdown spectroscopy // *Applied spectroscopy*. – 2014. – v. 68. – №. 9. – P. 1004-1015.

89. Hubmer G., Kitzberger R. Application of LIBS to the in-line process control of liquid high-alloy steel under pressure. //Analytical and bioanalytical chemistry. – 2006. – V. 385. – №. 2. – P. 219-224.
90. Balzer H. et al. Online coating thickness measurement and depth profiling of zinc coated sheet steel by laser-induced breakdown spectroscopy // Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy. Elsevier, 2005. Vol. 60, № 7–8. P. 1172–1178.
91. Aragón C., Aguilera J.A., Campos J. Determination of Carbon Content in Molten Steel Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy // Appl. Spectrosc. OSA, 1993. V. 47, № 5. P. 606–608.
92. Carlhoff C. et al. Liquid steel analysis by laser-induced emission spectroscopy //In-Process Optical Measurements. – International Society for Optics and Photonics, 1989. – V. 1012. – P. 194-196.
93. Sturm V., Peter L., Noll R. Steel analysis with laser-induced breakdown spectrometry in the vacuum ultraviolet //Applied Spectroscopy. – 2000. – V. 54. – №. 9. – P. 1275-1278.
94. Peter L., Sturm V., Noll R. Liquid steel analysis with laser-induced breakdown spectrometry in the vacuum ultraviolet //Applied optics. – 2003. – V. 42. – №. 30. – P. 6199-6204.
95. Gruber J. et al. In situ analysis of metal melts in metallurgic vacuum devices by laser-induced breakdown spectroscopy //Applied spectroscopy. – 2004. – V. 58. – №. 4. – P. 457-462.
96. Semerok A., Grisolia C. LIBS for tokamak plasma facing components characterisation: Perspectives on in situ tritium cartography //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2013. – V. 720. – P. 31-35.
97. Philipps V. et al. Development of laser-based techniques for in situ characterization of the first wall in ITER and future fusion devices //Nuclear fusion. – 2013. – V. 53. – №. 9. – P. 093002.
98. Balzer H. et al. Online coating thickness measurement and depth profiling of zinc coated sheet steel by laser-induced breakdown spectroscopy //Spectrochimica

Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2005. – V. 60. – №. 7-8. – P. 1172-1178.

99. Gurell J. et al. Laser induced breakdown spectroscopy for fast elemental analysis and sorting of metallic scrap pieces using certified reference materials //Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2012. – V. 74. – P. 46-50.

100. Varela J. A. et al. Characterization of hard coatings produced by laser cladding using laser-induced breakdown spectroscopy technique //Applied Surface Science. – 2015. – V. 336. – P. 396-400.

101. Kim T., Lin C. T., Yoon Y. Compositional mapping by laser-induced breakdown spectroscopy //The Journal of Physical Chemistry B. – 1998. – V. 102. – №. 22. – P. 4284-4287.

102. Russo R. E. et al. Laser ablation in analytical chemistry—a review //Talanta. – 2002. – V. 57. – №. 3. – P. 425-451.

103. Yalçın Ş., Örer S., Turan R. 2-D analysis of Ge implanted SiO₂ surfaces by laser-induced breakdown spectroscopy //Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2008. – V. 63. – №. 10. – P. 1130-1138.

104. Vadillo J. M., Laserna J. J. Depth-resolved analysis of multilayered samples by laser-induced breakdown spectrometry //Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 1997. – V. 12. – №. 8. – P. 859-862.

105. Cerrato R. et al. Dealloying evidence on corroded brass by laser-induced breakdown spectroscopy mapping and depth profiling measurements //Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2017. – V. 130. – P. 1-6.

106. Siano S. et al. Spatially calibrated elemental depth profiling using LIPS and 3D digital microscopy //The European Physical Journal Plus. – 2011. – V. 126. – №. 12. – P. 1-11.

107. Agresti J., Siano S. Depth-dependent calibration for quantitative elemental depth profiling of copper alloys using laser-induced plasma spectroscopy //Applied Physics A. – 2014. – V. 117. – №. 1. – P. 217-221.

108. Kononenko T. V. et al. Dynamics of deep short pulse laser drilling: ablative stages and light propagation //LASER PHYSICS-LAWRENCE-. – 2001. – V. 11. – №. 3. – P. 343-351.

109. Klimentov S.M. et al. Laser micromachining in a gas environment at a high repetition rate of ablative pulses // *Kvantovaya Elektron.* 2004. V. 34, № 6. P. 537–541.
110. Grigoryants A. G. et al. Laser surfacing of nickel-based composite war-resistant coatings reinforced with tungsten carbide // *Welding international.* – 2017. – V. 31. – №. 1. – P. 52-57.
111. Lednev V. N. et al. Compact diode-pumped Nd: YAG laser for remote analysis of low-alloy steels by laser-induced breakdown spectroscopy // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* – 2018. – V. 33. – №. 2. – P. 294-303.
112. Sdvizhenskii P. A. et al. Online laser-induced breakdown spectroscopy for metal-particle powder flow analysis during additive manufacturing // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* – 2020. – V. 35. – №. 2. – P. 246-253.
113. Lednev V. N. et al. In situ multi-elemental analysis by laser induced breakdown spectroscopy in additive manufacturing // *additive manufacturing.* – 2019. – V. 25. – P. 64-70.
114. Lednev V. N. et al. In situ elemental analysis and failures detection during additive manufacturing process utilizing laser induced breakdown spectroscopy // *Optics express.* – 2019. – V. 27. – №. 4. – P. 4612-4628.
115. Lednev V. N. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for three-dimensional elemental mapping of composite materials synthesized by additive technologies // *Applied optics.* – 2017. – V. 56. – №. 35. – P. 9698-9705.
116. Lednev V. N. et al. Elemental profiling of laser clad multilayer coatings by laser induced breakdown spectroscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy // *Applied Surface Science.* – 2017. – V. 416. – P. 302-307.
117. Lednev V. N., Sdvizhenskii P. A., Filippov M. N., Grishin M. Ya, Staverty A. Ya., Tretyakov R. S., Asyutin R. D. P.S.M. Interlayer Dilution Zone Elemental Profiling and Microhardness Measurements for Individual Laser Clads // *Phys. Met. Metallogr.* 2020. V. 121, № 14. P. 1473–1477.
118. A.Kramida et al. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.8), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2021, October 7]. [Electronic resource]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD., 2020.

119. Lednev V. N. et al. Investigation of the feasibility of online laser-induced breakdown spectroscopy for elemental analysis of compositionally graded alloy parts during their fabrication //Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2021. – V. 36. – №. 3. – P 540-547.
120. Sdvizhenskii P. A. et al. Laser-Induced Breakdown Spectrometry for Analyzing the Composition of the Products during Coaxial Laser Cladding //Moscow University Chemistry Bulletin. – 2020. – V. 75. – P. 77-81.
121. Eschlböck-Fuchs S. et al. Influence of sample temperature on the expansion dynamics and the optical emission of laser-induced plasma //Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2013. – V. 87. – P. 36-42.
122. Runge E. F., Bonfiglio S., Bryan F. R. Spectrochemical analysis of molten metal using a pulsed laser source //Spectrochimica Acta. – 1966. – V. 22. – №. 9. – P. 1678-1680.
123. Eschlböck-Fuchs S. et al. Influence of sample temperature on the expansion dynamics and the optical emission of laser-induced plasma //Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2013. – V. 87. – P. 36-42.
124. Palanco S. et al. Infrared laser ablation and atomic emission spectrometry of stainless steel at high temperatures //Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 1999. – V. 14. – №. 12. – P. 1883-1887.
125. Tavassoli S.H., Khalaji M. Laser ablation of preheated copper samples // J. Appl. Phys. 2008. V. 103, № 8.
126. Lednev V. N. et al. Sample temperature effect on laser ablation and analytical capabilities of laser induced breakdown spectroscopy //Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2019. – V. 34. – №. 3. – P. 607-615.
127. Aragón C., Aguilera J. A. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods //Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2008. – V. 63. – №. 9. – P. 893-916.
128. Lednev V. N. et al. Surface plasma influence on nanosecond laser ablation //Applied optics. – 2019. – V. 58. – №. 6. – P. 1496-1501.
129. Lednev V. N. et al. Surface plasma influence on nanosecond laser ablation

//Applied optics. – 2019. – V. 58. – №. 6. – P. 1496-1501.

130. Wiggins D.L., Raynor C.T., Johnson J.A. Evidence of inverse bremsstrahlung in laser enhanced laser-induced plasma // Phys. Plasmas. American Institute of Physics, 2010. V. 17, № 10. P. 103303.

131. Lednev V. N. et al. Effect of Surface Plasma on Nanosecond Laser Ablation //Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2018. –V. 45. – №. 12. – P. 399-403.

132. Zhong M. et al. High-power laser cladding Stellite 6+ WC with various volume rates //Journal of Laser Applications. – 2001. – V. 13. – №. 6. – P. 247-251.

133. Klimentov S. M. et al. The role of plasma in ablation of materials by ultrashort laser pulses //Quantum Electronics. – 2001. – V. 31. – №. 5. – P. 378.


134. Klimentov S. M. et al. Laser microprocessing in a gas environment at a high repetition rate of ablative pulses //Quantum Electronics. – 2004. – V. 34. – №. 6. – P. 537.

135. Agresti J., Siano S. Depth-dependent calibration for quantitative elemental depth profiling of copper alloys using laser-induced plasma spectroscopy //Applied Physics A. – 2014. – V. 117. – №. 1. – P. 217-221.

136. Sdvizhenskii P. A. et al. Deep ablation and LIBS depth elemental profiling by combining nano-and microsecond laser pulses //Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2021. – V. 177. – P. 106054.

137. Arumov G. P. et al. Effect of the surface irradiation regime on the spectrum of laser plasma luminescence //Pisma v Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki. – 1987. – V. 13. – №. 14. – P. 870-873.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

	НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»			ПРОЕКТ
	Выпуск 1	Изменение 0	Экземпляр № 1	Лист 1/13

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям

д-р техн. наук, профессор



 М.Р. Филонов

« 28 » апреля 2021 г.

М.П.

МАССОВАЯ ДОЛЯ ВОЛЬФРАМА В РАСПЛАВЕ ПРИ
ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ
МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ МЕТОДОМ СПЕКТРОМЕТРИИ
ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ПЛАЗМЫ

*Документ не подлежит передаче, воспроизведению и
копированию без разрешения руководства НИТУ «МИСиС»*

Москва, 2021

ПРИЛОЖЕНИЕ Б



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе подготовки диссертационной работы аспиранта Сдвиженского Павла Александровича:

***Способ лазерного определения стабильности
подачи порошка в зону наплавки в процессе
аддитивного производства***

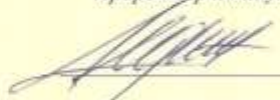
Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: Сдвиженский Павел Александрович

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»
№ 5-006-2021 ОИС от «20» апреля 2021 г.



Проректор по науке и инновациям

 /М.Р. Филонов/

ПРИЛОЖЕНИЕ В



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе подготовки диссертационной работы аспиранта Сдвиженского Павла Александровича:

**Способ экспрессного измерения
распределения частиц карбида вольфрама в
композитных износостойких
металлических покрытиях**

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: Сдвиженский Павел Александрович

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»
№ 4-006-2021 ОИС от « 20 » апреля 2021 г



Проректор по науке и инновациям

 (М.Р. Филонов)

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Общество с ограниченной ответственностью

«Лероу»

Юридический адрес:
105005, город Москва, улица Радио, дом
24, корпус 1, эт.3, п. VI, ком.7 №301, к. 6
E-mail: lerou.buh@gmail.com
Тел: (905) 571-56-58

ИНН/КПП 9709002283/770901001
ОГРН 1177746532578
Р/с 40702810000000042517
К/с 30101810200000000700
В АО "Райффайзенбанк", г. Москва
БИК 044525700

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ООО «Лероу»



/ А.Я. Ставертий

«23» июля 2021 г.

Акт

об опробовании зонда спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы и методики определения массовой доли вольфрама в процессе коаксиальной лазерной наплавки износостойких покрытий

Настоящий акт составлен о том, что в период с 28.06.2021 по 23.07.2021 на производственной площадке ООО «Лероу» были проведены испытания зонда спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы для контроля химического состава наплавляемых покрытий непосредственно в процессе их нанесения в режиме реального времени. Зонд был закреплен на установке коаксиальной лазерной наплавки, включающей в себя робот манипулятор Fanuc M-710, технологическую голову YC-52 Precitec, порошковый питатель PF 2/2, волоконный лазер YLS-4 IPG Photonics. Сравнительные испытания были проведены путем наплавки образцов покрытия с различным содержанием карбида вольфрама в матричном сплаве NiCrBSi. Было проведено сравнение результатов химического анализа содержания вольфрама в режиме реального времени с данными, полученными рентгенофлуоресцентным анализатором Thermo Scientific Niton XL2 для покрытий, остывших до комнатной температуры.

Сравнение результатов измерений содержания вольфрама в режиме реального времени, полученных в процессе наплавки с помощью зонда и методики, с результатами последующего анализа остывших образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнение измерений концентрации вольфрама в образцах износостойких покрытий

Режим наплавки	Образец	Результаты измерений в режиме реального времени (массовая доля вольфрама, %) с помощью зонда	Результаты измерений после остывания образца покрытия (массовая доля вольфрама, %)
1	1.2	$38,8 \pm 2,7$	$38,1 \pm 1,4$
	1.3	$39,6 \pm 2,8$	$38,4 \pm 1,7$
	1.4	$36,4 \pm 1,9$	$35,7 \pm 1,4$
2	2.1	$64,5 \pm 3,1$	$63,7 \pm 2,3$
	2.2	$69,8 \pm 5,3$	$66,2 \pm 1,6$
	2.3	$68,5 \pm 4,4$	$64,7 \pm 1,8$
3	3.1	$44,5 \pm 3,5$	$42,1 \pm 1,5$
	3.2	$44,8 \pm 2,1$	$43,6 \pm 2,0$
	3.3	$47,2 \pm 3,4$	$44,7 \pm 1,5$

По результатам опробования можно рекомендовать зонд, реализующий спектрометрию лазерно-индуцированной плазмы, и методики измерения массовой доли вольфрама в расплаве к практическому применению при нанесении износостойких покрытий.

Технический директор:



/ Асютин Р.Д.