

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

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

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва, 2021

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

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, исключаящий 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 спектрометрии 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 спектрометрии 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показана актуальность проблемы, сформулированы цель и задачи работы, представлены научная новизна и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** проведен анализ научно-технической литературы, в котором рассмотрены способы аддитивного производства металлических изделий, их особенностей, достоинств и недостатков. Подробно описано получение изделий и композитных покрытий с использованием технологии коаксиальной лазерной наплавки. Проанализированы методы мониторинга процессов получения изделия по аддитивной технологии.

Проведен анализ методов контроля, применяемых для аддитивных технологий. Рассмотрены возможности контроля процесса плавления с помощью различных оптических приборов, таких как высокоскоростные камеры (для визуализации ванны расплава) и пирометры (для мониторинга температуры). Изучены преимущества применения оптических и акустических датчиков контроля стабильности порошкового потока. Показано, что контроль химического состава нанесенного слоя является важным условием получения качественного изделия в аддитивных технологиях. Однако, вследствие высоких температур, потока горячих частиц и пыли в области воздействия концентрированного источника энергии, возможно применение исключительно дистанционных методов анализа, чтобы минимизировать риск повреждения оборудования.

Сделан вывод о том, что для непрерывного контроля процессов аддитивного производства одним из перспективных методов является спектрометрия лазерно-индуцированной плазмы. Метод заключается в воздействии мощного лазерного импульса на поверхность образца, при этом происходит процесс лазерной абляции: плавление и испарение материала образца, а затем индуцирование лазерной плазмы в парах. По эмиссионным спектрам атомов и ионов в лазерной плазме проводят химический анализ состава образца. Рассмотрен опыт реализации спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы для контроля состава объектов в экстремальных условиях (высокая температура, высокий радиационный фон) и показаны ее возможности (пределы обнаружения, точность) при анализе расплавов стали в конверторном процессе, для контроля качества листового проката, оценки эрозии стенок токамаков.

На основании аналитического литературного обзора поставлена задача создания системы контроля химического состава в режиме реального времени в процессе

коаксиальной лазерной наплавки композиционных износостойких покрытий на основе системы Ni-WC. Высказана новая научная идея о перспективах применения метода спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы для непрерывного контроля.

Во **второй главе** дано описание используемых в работе материалов, методик исследования и оборудования.

Синтез износостойких покрытий производили по технологии коаксиальной лазерной наплавки. Главным компонентом установки является технологическая голова, которая формирует и фокусирует поток порошковой смеси в небольшой области на поверхности подложки при помощи коаксиального сопла и защитного газа. В эту же точку фокусируют пучок мощного непрерывного лазера, который плавит частицы, формируя ванну расплава. При перемещении технологической головы относительно поверхности подложки происходит быстрое охлаждение и отверждение ванны расплава, что приводит к формированию валика нанесенного материала. Таким образом, наплавляя валик за валиком, можно получать многослойные покрытия или изготавливать конструкции сложной формы. Регулируя соотношение компонентов подаваемой порошковой смеси непосредственно в процессе нанесения покрытия, можно изменять состав и свойства изделия от валика к валику, задавая требуемый химический состав в различных частях детали.

Для наплавки износостойких покрытий использовали экспериментальный роботизированный лазерный комплекс (см. рисунок 1а), который состоит из промышленного робота-манипулятора (IRB-2400, ABB), технологической головы для коаксиальной лазерной наплавки (YC-52, Precitec), иттербиевого волоконного лазера (1070 нм, 2 кВт, YLS-5, IPG Photonics) и порошкового питателя (PF-2/2, GTV).

Для контроля химического состава покрытия в процессе его синтеза разработали зонд спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы (см. рисунок 1б). Зонд основан на компактном импульсном Nd:АИГ лазере с диодной накачкой (1064 нм, 5 нс, 130 мДж/имп., 2 Гц, $M^2=90$, масса излучателя 0,4 кг). Для создания лазерной плазмы излучение импульсного Nd:АИГ лазера сфокусировали на поверхности образца плоско-выгнутой линзой ($F=350$ мм) сквозь отверстие в алюминиевом зеркале. Излучение лазерной плазмы на диапазоне 190–700 нм собирали с помощью кварцевого волоконного кабеля и доставляли на входную щель спектрометра Shamrock 303i (Andor) для регистрации спектра стробируемым детектором (время регистрации спектра 0,1–100 мкс) на основе ПЗС-матрицы с усилителем яркости (Andor iStar).

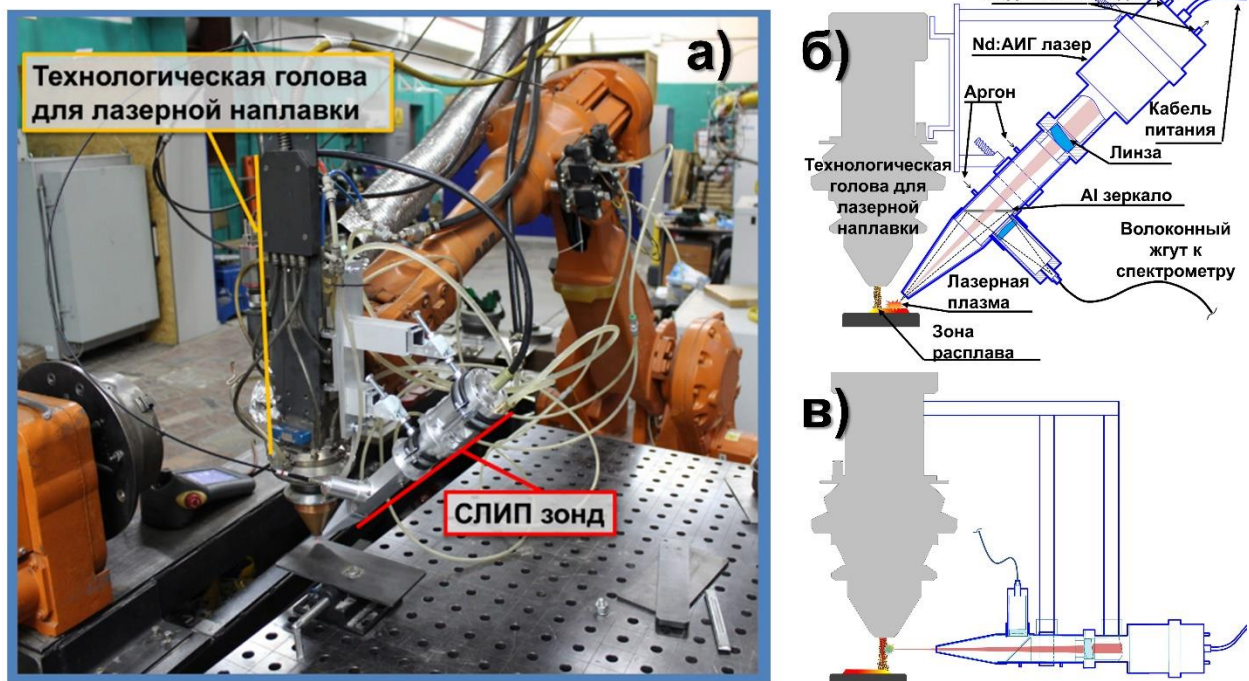


Рисунок 1 – (а) – установка коаксиальной лазерной наплавки с установленным зондом спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы (СЛИП) и схемы расположения зонда СЛИП для (б) *in situ* измерений и (в) анализа газопорошковой струи.

Для получения износостойких покрытий (частицы карбида вольфрама в никелевой матрице) использовали порошки сплава на основе Ni и карбид вольфрама производства Hognanas Inc (см. таблицу 1 и рисунок 2). С использованием таких порошков создают и восстанавливают износостойкие покрытия на поверхностях бурового оборудования, для этого используют сферические частицы с размерами от 50 до 200 мкм (см. рисунок 2). Разные порошки засыпали в различные бункеры порошкового питателя, откуда они в заданных пропорциях с транспортирующим газом поступают в технологическую голову лазерной наплавки, где происходит их смешение. Далее порошковая смесь по коаксиальной оснастке поступает в зону наплавки.

Таблица 1 – Химический состав порошков никелевого сплава и карбида вольфрама (производитель Hognanas)

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

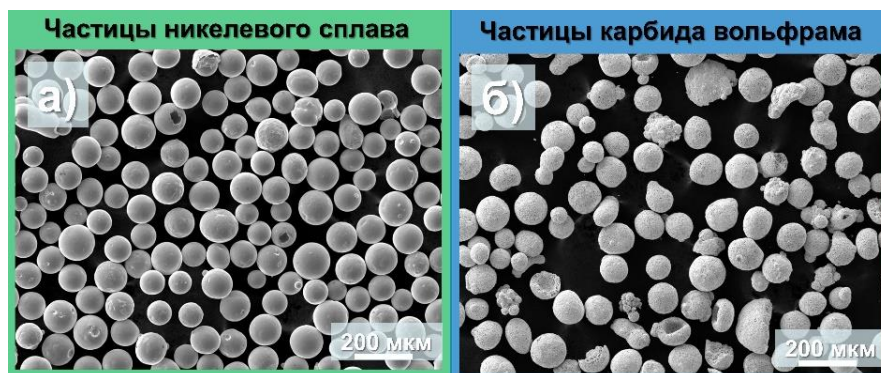


Рисунок 2 – Изображения, полученные на сканирующем электронном микроскопе, для частиц никелевого сплава (а) и карбида вольфрама (б).

Для проверки результатов химического элементного анализа, полученных с применением зонда спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы во время получения износостойких покрытий, использовали переносной рентгенофлуоресцентный спектрометр Niton XL2 (Thermo Scientific). Содержание углерода установили методом окислительного (в токе кислорода) плавления на газоанализаторе фирмы «LECO».

Для изучения распределения элементов в готовом износостойком покрытии собрали в схеме обратного рассеяния экспериментальную лазерную установку, основой которой являлся импульсный твердотельный Nd:АИГ лазер (НПО «Полус», модель ЛТИ-407, 1064 нм) с ламповой накачкой и модулятором добротности (ячейка Поккельса). Регистрация спектров лазерной плазмы проводилась на спектрометре Shamrock 303i (Andor) с ПЗС-камерой с усилителем яркости (Andor iStar).

Распределение элементного состава изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA LMH, оборудованного системой энергодисперсионного анализа Oxford Instruments AZtecEnergy для проведения рентгеноспектрального микроанализа.

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

В **третьей главе** приведены результаты исследования влияния параметров наплавки (мощности волоконного лазера, линейной скорости перемещения технологической головы относительно подложки, пропорций подаваемых порошков) на распределение частиц карбида вольфрама в одиночных валиках композиционного износостойкого покрытия (см. рисунок 3). Для каждого из режимов подготовили поперечные шлифы валиков для их дальнейшего изучения на оптическом и электронном микроскопах.



Рисунок 3 – Изображения со сканирующего электронного микроскопа для одиночных валиков износостойкого покрытия, полученных на скорости технологической головы 5 мм/с и подачи 30 г/мин карбида вольфрама и 10 г/мин порошка никелевого сплава при вариации мощности лазера: (1) – 0,8 кВт, (2) – 1,0 кВт, (3) – 1,5 кВт.

Полученные при разной мощности лазера образцы покрытия испытали на сухой абразивный износ на специализированной установке в соответствии со стандартом ASTM G65. Наименьший износ получен для покрытия, полученного при мощности лазерного излучения 1,5 кВт. Для дальнейших экспериментов по непрерывному анализу состава композиционных износостойких покрытий с варьируемым содержанием карбида вольфрама в рамках одной детали выбрали режим с мощностью лазера 1,5 кВт и скоростью перемещения технологической головы 5 мм/с, так как при таких параметрах достигается равномерное распределение частиц карбида вольфрама по объему валика.

В **четвертой главе** приведены результаты экспериментов по исследованию возможностей созданной системы спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы для химического анализа газопорошковой струи в режиме реального времени в процессе наплавки износостойкого покрытия. Для проведения непрерывного химического анализа газопорошковой струи зонд спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы закрепили на технологической голове (см. рисунок 1в) так, чтобы пучок импульсного лазера был перпендикулярен потоку частиц. В такой схеме возбуждение лазерной плазмы происходило на многочисленных отдельных частицах порошка (см. рисунок 4а). Выбор подобной схемы анализа многокомпонентной газопорошковой струи 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.

Установили, что при регистрации спектров лазерной плазмы на частицах порошка (см. рисунок 4б), плотность потока порошковой струи влияет на вероятность абляции, стабильность и воспроизводимость измерений. Обнаруженная зависимость уровня

сигнала от плотности потока частиц порошка позволяет контролировать стабильность подачи порошка в зону наплавки в режиме реального времени. По изменению интенсивности спектральной линии никеля выбрали оптимальную область для проведения анализа в центре газопорошковой струи в 5 мм от выхода из коаксиального сопла.

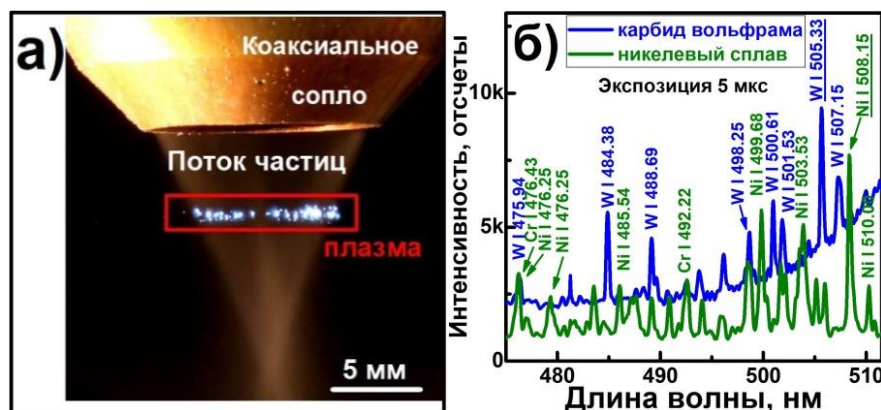


Рисунок 4 – а) – фотография газопорошковой струи на выходе из сопла и многочисленные лазерные плазмы; б) – спектры лазерной плазмы, индуцированной на частицах карбида вольфрама (синий цвет) и никелевого сплава (зеленый цвет).

Для количественного анализа никеля и вольфрама в процессе лазерной наплавки провели калибровку зонда спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы. Для этого были наплавлены отдельные валики с различным химическим составом. При этом в процессе наплавки проводили измерения спектров лазерной плазмы газопорошковой струи, а аналитический сигнал определили как интеграл спектральных линий соответствующих элементов. После охлаждения, валики были отшлифованы и проанализированы рентгеноспектральным методом анализа Niton XL2 (Thermo Scientific). На основе этих результатов для калибровки зонда построили градуировочные графики и количественно определили аналитические возможности химического анализа методом спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы (см. рисунок 5). Точность анализа оценили с помощью коэффициента среднеквадратичной ошибки с перекрестной проверкой (КСОПП). Значения КСОПП для градуировочной зависимости по никелю и вольфраму составили 3,29 масс.% и 3,10 масс.% соответственно.

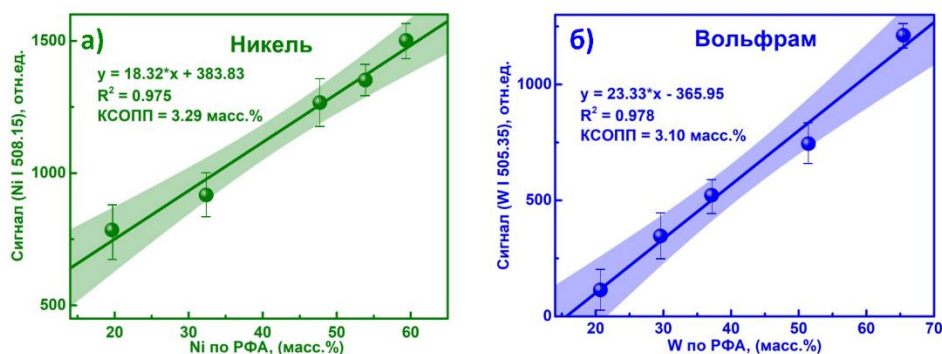


Рисунок 5 – Градуировочные графики химического анализа порошковой струи методом спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы для никеля (а) и вольфрама (б). Сигнал – интеграл спектральной линии с вычетом фона; РФА – рентгенофлуоресцентный анализ.

КСОПП – коэффициент среднеквадратичной ошибки с перекрестной проверкой.

В **пятой главе** представлено применение разработанного зонда для *in situ* химического анализа: определение элементного состава в ванне расплава в процессе синтеза композитных износостойких покрытий (никелевый сплав, упрочненный частицами карбида вольфрама) в процессе их получения методом коаксиальной лазерной наплавки.

Зонд спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы установили на технологическую голову под углом 45° к ее оси, так чтобы зондировать ванну расплава (см. рисунок 1б). Для соосной оптической схемы зонда было продемонстрировано, что регистрируемые спектры не зависят от геометрических размеров единичного валика.

На примере стандартных образцов сталей проведено систематическое исследование влияния температуры мишени на точность химического анализа методом спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы (Рисунок 6). Обнаружено увеличение интенсивности спектра лазерной плазмы при абляции расплава по сравнению с твердым материалом (см. рисунок 6а), а также увеличение электронной температуры плазмы. Такой эффект обусловлен увеличением количества испаренного вещества и повышением температуры лазерной плазмы. Обнаружено, что точность анализа незначительно ухудшается при анализе расплава, что вызвано снижением отношения сигнал-шум и ухудшением воспроизводимости измерений (см. рисунок 6б).

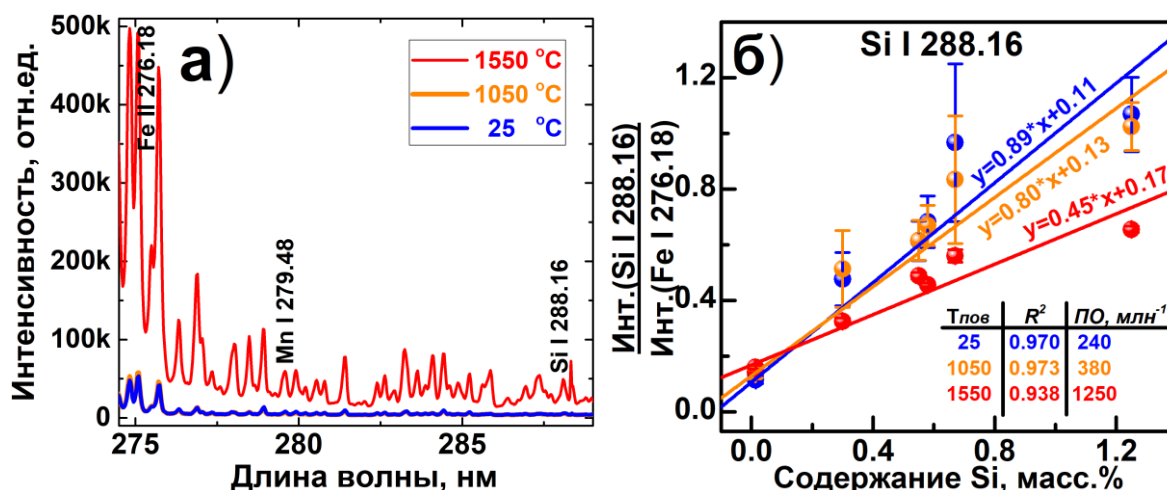


Рисунок 6 –Спектры лазерной плазмы стального образца (а) и градуировочные зависимости для кремния (б) при химическом анализе образцов с температурой поверхности от 25 до 1550 градусов.

Исследовано влияние приповерхностной плазмы, сформированной пучком мощного волоконного лазера, на лазерную абляцию ванны расплава (см. рисунок 7а). Зарегистрировано увеличение электронной температуры и электронной плотности лазерной плазмы, индуцированной импульсным лазером. Обнаружено двукратное увеличение интенсивности спектров при абляции (см. рисунок 7б) на поверхности ванны расплава в присутствии приповерхностной плазмы, что обусловлено повышением эффективности атомизации испаренного вещества образца.

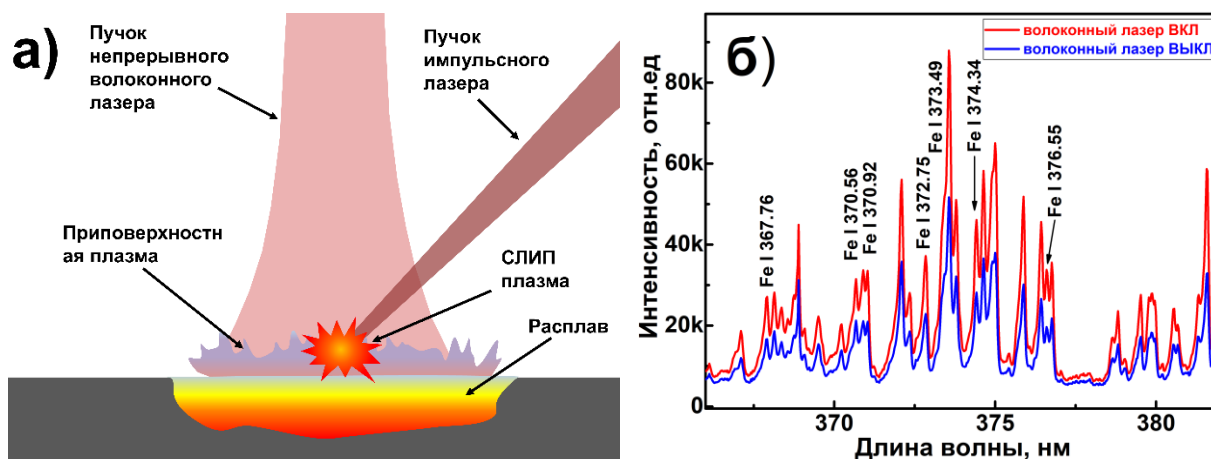


Рисунок 7 – Схема исследования влияния приповерхностной плазмы над ванной расплава на процесс лазерной абляции (а). Спектры лазерно-индуцированной плазмы при отсутствии (синий цвет) и наличии (красный цвет) приповерхностной плазмы (б).

Система спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы была откалибрована для количественного многоэлементного анализа в зоне ванны расплава при лазерной наплавке износостойкого покрытия. Для калибровки были наплавлены образцы валиков с

различным химическим составом, который был определен методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и фракционного газового анализа (ФГА), были построены градуировочные графики для вольфрама и углерода.

Была проведена проверка результатов *in situ* химического анализа системой спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы во время наплавки валика с варьируемой подачей потока частиц карбида вольфрама. Проведено сравнительное исследование и получено хорошее совпадение результатов анализа в режиме реального времени и стандартными лабораторными методами (рентгенофлуоресцентный анализ, фракционный газовый анализ), при этом расхождение результатов химического анализа составило менее 10% относительно величины содержания (см. рисунок 8). По результатам испытаний в промышленных условиях на предприятии ООО «Лероу», зонд СЛИП и методика измерения массовой доли вольфрама рекомендованы к практическому применению при наплавке износостойких покрытий.

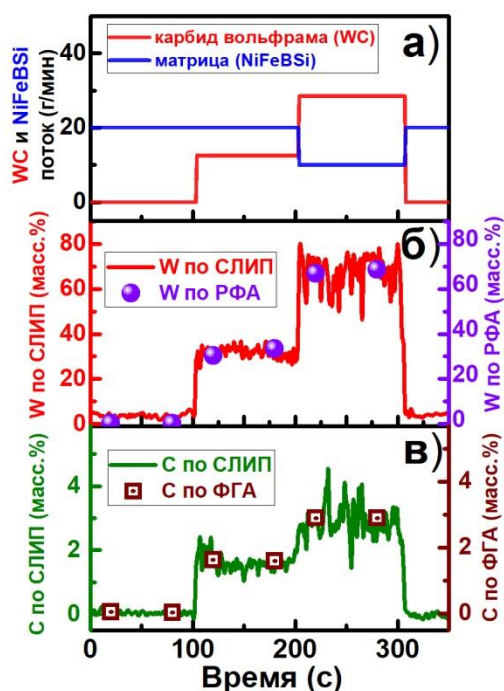


Рисунок 8 – *In situ* химический анализ в процессе лазерной наплавки износостойкого покрытия с изменяемым содержанием карбида вольфрама: (а) – программа подачи порошков для наплавки; (б), (в) – сравнение результатов *in situ* анализа вольфрама и углерода и результатов стандартными методами (РФА – рентгенофлуоресцентный анализ, ФГА – фракционный газовый анализ).

С помощью *in situ* измерений зондом СЛИП продемонстрирована возможность обнаружения непредвиденного изменения концентрации потока одного/двух компонентов порошковой смеси и искажения профиля пучка непрерывного лазера на поверхности

подложки по изменению соотношения спектральных линий подложки и основных компонентов наплавки.

В шестой главе исследованы возможности метода спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы для изучения распределения элементов по глубине и по объему готового износостойкого покрытия на базе системы Ni-WC.

Для поперечного шлифа одиночного валика композиционного износостойкого покрытия были построены карты двумерного (см. рисунок 9) и трехмерного распределения элементного состава с пространственным разрешением до 30 мкм. Проведено сравнительное исследование результатов изучения распределения элементов методами спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы и рентгеноспектрального микроанализа. Продемонстрированы преимущества спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы для картирования распределения легких элементов (углерод, кремний).

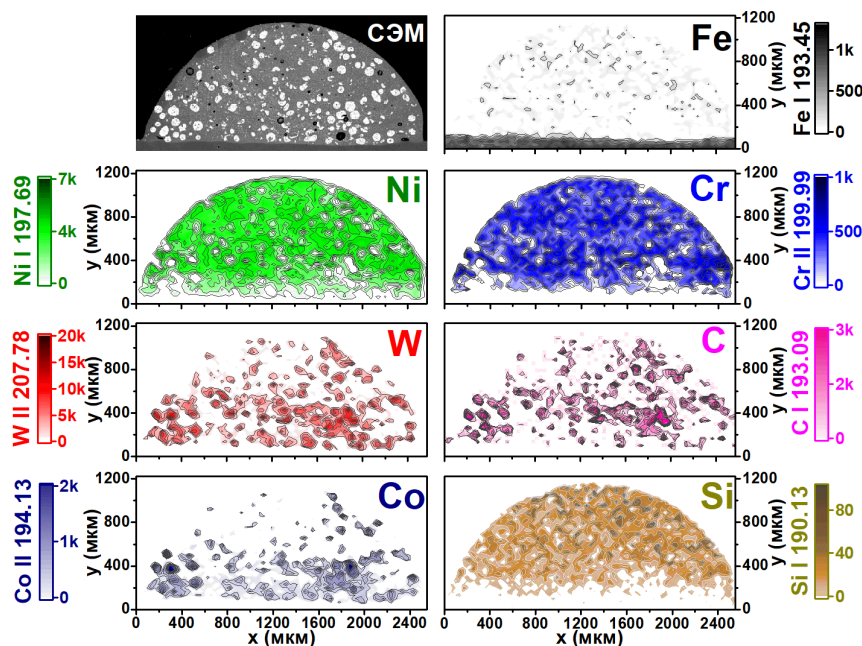


Рисунок 9 – СЭМ-изображение шлифа валика и карты распределения элементов по результатам анализа методом спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы.

Разработан способ профилирования элементов по глубине композиционного покрытия на глубины до 1,5-2,0 мм в течение десятка секунд. Комбинация импульсов микро- и наносекундной длительности позволила эффективно «сверлить» образец, при этом индуцируя лазерную плазму на дне кратера. Показано, что результаты профилирования по глубине соотносятся с распределением частиц карбида вольфрама

(см. рисунок 10). Такой способ позволяет изучать распределение частиц карбида вольфрама по толщине готового износостойкого покрытия на глубины до 1,5 мм без процедуры предварительной пробоподготовки. С помощью такой оценки можно предсказать скорость и характер износа детали в процессе будущей эксплуатации и скорректировать режимы синтеза непосредственно в условиях производства.

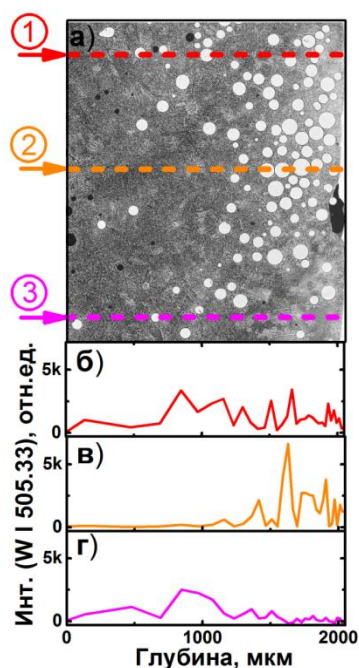


Рисунок 10 – Профилирование элементного состава по глубине металлического износостойкого покрытия (а) в трех точках (штриховые линии). (б), (в) и (г) изменения интенсивности линии W I 505,33 нм по глубине покрытия соответствующих областей.

Основные выводы и результаты работы

1. Разработан программно-аппаратный комплекс на базе установки коаксиальной лазерной наплавки с зондом спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы для исследования возможности проведения непрерывного химического анализа в режиме реального времени в процессе коаксиальной лазерной наплавки композиционных износостойких покрытий.

2. Установлена перспективность применения метода спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы для непрерывного контроля химического состава и стабильности потока газопорошковой струи в процессе лазерной наплавки и достигнута точность определения содержания вольфрама в 3,1 масс.% при продолжительности анализа не более 10 секунд.

3. Предложен способ *in situ* контроля химического состава композиционных износостойких покрытий с варьируемым содержанием карбида вольфрама в никелевом сплаве в процессе коаксиальной лазерной наплавки.

4. Установлены закономерности влияния приповерхностной плазмы, сформированной пучком непрерывного лазера, и температуры ванны расплава, проявляющиеся в снижении точности определения его элементного состава методом спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы за счет уменьшения соотношения сигнал-шум в спектрах.

5. Разработана методика определения массовой доли вольфрама при лазерной наплавке износостойких покрытий с точностью не менее 10% относительно ее величины.

6. Предложен способ оценки распределения вольфрама по глубине до 1,5 мм в покрытии при абляции сдвоенными нано- и микросекундными импульсами в сочетании со спектроскопией лазерно-индуцированной плазмы. Показаны преимущества спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы для картирования распределения легких элементов в сравнении с рентгеноспектральным микроанализом.

7. Проведены испытания зонда спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы и разработанной методики определения вольфрама в расплаве в ООО «Лероу» при наплавке износостойких покрытий с различным содержанием карбида вольфрама в матричном сплаве NiCrBSi и показано соответствие результатов, полученных в процессе наплавки с помощью зонда и методики, с результатами последующего рентгенофлуоресцентного анализа остывших образцов. На основании результатов сделан вывод о том, что методика и зонд могут быть рекомендованы к практическому применению при наплавке износостойких покрытий.

Публикации автора по теме диссертации

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящие в базы данных Web of Science и Scopus:

1. **Sdvizhenskii P. A.**, Lednev V. N., Grishin M. Y. A., & Pershin S. M. 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. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.106054>
2. Lednev V. N., **Sdvizhenskii P. A.**, Asyutin R. D., Perestoronin A. V. 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.
<https://doi.org/10.1039/D0JA00437E>

3. Lednev V. N., **Sdvizhenskii P. A.**, Filippov M. N., Grishin M. Ya, Staverty A. Ya., Tretyakov R. S., Asyutin R. D., Pershin S. M. Interlayer Dilution Zone Elemental Profiling and Microhardness Measurements for Individual Laser Clads //Physics of Metals and Metallography. – 2020. – v. 121. – №. 14. – p. 1473-1477.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X20130098>

4. **П. А. Сдвиженский**, В. Н. Леднев, Р. Д. Асютин, М. Я. Гришин, С. М. Першин. Спектрометрия лазерно-индуцированной плазмы для анализа состава изделий в процессе коаксиальной лазерной наплавки // Вестник Московского Университета. – 2020. – т. 61. – №. 2. – с. 95-101

5. **Sdvizhenskii P. A.**, Lednev V. N., Asyutin R. D., Grishin M. Y., Tretyakov R. S., Pershin S. M. 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. <https://doi.org/10.1039/C9JA00343F>

6. Lednev V. N., **Sdvizhenskii P. A.**, Asyutin R. D., Tretyakov R. S., Grishin M. Y., Staverty A. Y., Pershin S. M. 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. <https://doi.org/10.1364/OE.27.004612>

7. Lednev V. N., Grishin M. Y., **Sdvizhenskii P. A.**, Asyutin R. D., Tretyakov R. S., Staverty A. Y., Pershin S. M. 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. <https://doi.org/10.1039/C8JA00348C>

8. Lednev V. N., **Sdvizhenskii P. A.**, Asyutin R. D., Tretyakov R. S., Grishin M. Y., Staverty A. Y., Pershin S. M. In situ multi-elemental analysis by laser induced breakdown spectroscopy in additive manufacturing //Additive Manufacturing. – 2019. – v. 25. – p. 64-70.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.10.043>

9. Lednev V. N., **Sdvizhenskii P. A.**, Asyutin R. D., Grishin M. Y., Tretyakov R. S., Pershin S. M. Surface plasma influence on nanosecond laser ablation //Applied Optics. – 2019. – v. 58. – №. 6. – p. 1496-1501. <https://doi.org/10.1364/AO.58.001496>

10. В. Н. Леднев, **П. А. Сдвиженский**, Р. Д. Асютин, М. Я. Гришин, Р. С. Третьяков, С. М. Першин. Влияние приповерхностной плазмы на лазерную абляцию наносекундными импульсами //Краткие сообщения по физике Физического института им.

ПН Лебедева Российской Академии Наук. – 2018. – т. 45. – №. 12.
<https://doi.org/10.3103/S1068335618120084>

11. Lednev V. N., Dormidonov A. E., **Sdvizhenskii P. A.**, Grishin M. Y., Fedorov A. N., Savvin A. D., Pershin S. M. 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. <https://doi.org/10.1039/C7JA00319F>

12. Lednev V. N., **Sdvizhenskii P. A.**, Grishin M. Y., Cheverikin V. V., Stavertiy A. Y., Tretyakov R. S., Pershin S. M. 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. <https://doi.org/10.1364/AO.56.009698>

13. Lednev V. N., **Sdvizhenskii P. A.**, Filippov M. N., Grishin M. Y., Filichkina V. A., Stavertiy A. Y., Pershin S. M. 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. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.108>

14. Lednev V. N., Pershin S. M., **Sdvizhenskii P. A.**, Grishin M. Y., Davydov M. A., Stavertiy A. Y., & Tretyakov R. S. Laser induced breakdown spectroscopy with picosecond pulse train //Laser Physics Letters. – 2016. – v. 14. – №. 2. – p. 026002. <https://doi.org/10.1088/1612-202X/aa4fc0>

Свидетельства «Ноу-Хау»:

15. **П.А. Сдвиженский.** Способ лазерного определения стабильности подачи порошка в зону наплавки в процессе аддитивного производства. Свидетельство о регистрации секрета производства (ноу-хау) №5-006-2021 ОИС от 20 апреля 2021 г. Депозитарий ноу-хау НИТУ «МИСиС».

16. **П.А. Сдвиженский.** Способ экспрессного измерения распределения частиц карбида вольфрама в композитных износостойких покрытиях. Свидетельство о регистрации секрета производства (ноу-хау) №4-006-2021 ОИС от 20 апреля 2021 г. Депозитарий ноу-хау НИТУ «МИСиС».

Публикации в материалах научно-технических конференций:

17. **Sdvizhenskii P.A.**, Lednev V.N., Asytin R.D., Grishin M.Ya., Pershin S.M., Online laser induced breakdown spectrometry for metal particle powder flow analysis during additive manufacturing // 11th International conference on laser induced breakdown spectroscopy (LIBS 2020), September 20-25, Kyoto (Online), Japan, Book of abstracts, P. 3-3.

18. **P.A. Sdvizhenskii**, V.N. Lednev, R.D. Asyutin, M.Ya. Grishin, A.N. Fedorov, S.M. Pershin, Laser induced breakdown spectroscopy for online analysis of metal particles feedstock during laser metal deposition process // Additive Manufacturing Conference Turkey (AMCTURKEY 2019), 17-18th October 2019, Istanbul, Turkey, <https://2019.amcturkey.org/assets/program.pdf>
19. **П.А. Сдвиженский**, В.Н. Леднев, Р.Д. Асютин, Р.С. Третьяков, М.Я. Гришин, С.М. Першин, Laser induced breakdown spectroscopy for in-situ online multielemental analysis of wear resistant coatings during its treatment by coaxial laser cladding // Международная конференция «Сварка в России 2019: Современное состояние и перспективы», г. Томск, Россия, Сентябрь 3-7, 2019, Сборник докладов конференции, с.222 (постер)
20. В.Н. Леднев, **П.А. Сдвиженский**, Р.Д. Асютин, М.Я. Гришин, С.М. Першин, «Спектрометрия лазерно-индуцированной плазмы для in-situ многоэлементного анализа состава металлического изделия в процессе его выращивания методом аддитивной технологии» // 3-я Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием, Туапсе, Краснодар, Сентябрь 29 - Октябрь 5, 2019, Тезисы конференции, с. 31
21. **Pavel A. Sdvizhenskii**, Vasily N. Lednev, Roman D. Asyutin, Mikhail Ya. Grishin, Sergey M. Pershin. Laser induced breakdown spectrometry for online multielement analysis of metal powder jet during coaxial laser cladding // 10th Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, 8 – 13th September 2019, Brno, Czech Republic, Book of abstracts, <https://emslibs.com/wp-content/uploads/2019/08/program.pdf>
22. Lednev V.N., **Sdvizhenskii P.A.**, Asyutin R.D., Tretyakov R.S., Grishin M.Ya., Stavertiy A.Ya., Fedorov A.N., Pershin S.M., Laser induced breakdown spectroscopy for in-situ multielemental analysis during metal additive manufacturing // 10th Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, 8 – 13th September 2019, Brno, Czech Republic, Book of abstracts, P. 86, <https://emslibs.com/wp-content/uploads/2019/08/program.pdf>
23. **Sdvizhenskii P.A.**, Lednev V.N., Asyutin R.D., Grishin M.Ya., Pershin S.M. Laser induced breakdown spectrometry for online multielemental analysis of wear resistant coatings during its synthesis by coaxial laser cladding // The 3rd Asian Symposium on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (ASLIBS 2019) Южная Корея, 27.08.2019 – 30.08.2019);
24. **Сдвиженский П.А.**, Асютин Р.Д., Гришин М.Я. Спектрометрия лазерно-индуцированной плазмы для анализа состава изделий в процессе коаксиальной лазерной наплавки // Ломоносов 2019, Москва, Россия, 08.04.2019-12.04.2019;

25. Леднев В.Н.; **Сдвиженский П.А.**; Третьяков Р.С.; Асютин Р.Д.; Гришин М.Я.; Першин С.М. Спектрометрия лазерно-индуцированной плазмы для многоэлементного анализа состава изделия в процессе его выращивания методом коаксиальной лазерной наплавки // V Международная конференция «Аддитивные технологии: настоящее и будущее», Москва, Россия, 22.03.2019, Сборник трудов с.237;
26. **Pavel Sdvizhenskii**, Vasiliy Lednev, Michael Grishin, Vladimir Cheverikin, Roman Tretyakov, Roman Asyutin, Anton Stavertiy, Sergey Pershin, Laser induced breakdown spectrometry for elemental mapping of wear resistant coatings synthesized by additive manufacturing // 22nd Internatinal Symposium on High Power Laser Systems and Applications, HPLS&A, Фраскати, Италия, 09.10.2018-12.10.2018;
27. **P. A. Sdvizhenskii**, V. N. Lednev, M. Ya. Grishin, V. V. Cheverikin, R. S. Tretyakov, R. D. Asyutin, A. Ya. Stavertiy, S. M. Pershin, Laser induced breakdown spectrometry for elemental mapping of wear resistant coatings synthesized by laser cladding // Beam Technologies and Laser Applications, Санкт – Петербург, Россия, 17.09.2018;
28. Леднев В.Н.; Третьяков Р.С.; **Сдвиженский П.А.**; Асютин Р.Д.; Гришин М.Я.; Першин С.М, Спектрометрия лазерно-индуцированной плазмы для анализа состава изделий в процессе коаксиальной лазерной наплавки // IV Международная конференция «Аддитивные технологии: настоящее и будущее», Москва, Россия, 30.03.2018;
29. **P.A. Sdvizhenskii**, V.N. Lednev, M.Ya. Grishin, S.M. Pershin, M.N. Filippov, A.N. Fedorov, M.A. Davidov, R.S. Tretyakov, A.Ya. Staverty, Laser induced breakdown spectrometry for elemental analysis of high wear resistant coating produced by laser cladding // 2016 International Conference Nonlinear Optics/Laser Application and Technology (ICON/LAT), Минск, Беларусь, 26.09.2016-30.09.2016.