

出版机构 Publisher
星球国际资讯集团
(Global Star International Information Group)

中国执行机构 China Operator
广东星之球激光科技有限公司
(Guangdong XZQ Laser Tech Co., Ltd.)

官方网站 Official Web
www.laserfair.com

主办单位 Host

苏州大学激光加工中心
苏州大学激光制造技术研究所
江苏大学激光技术研究所
苏州工业园区激光产业创新联盟协会
江苏省激光产业技术创新战略联盟

激光制造网
laserfair.com
激光行业一站式综合门户
One-Stop Service in Laser Industry

激光增材制造过程中使用激光诱导击穿光谱学技术对多种元素进行原位分析的研究

产玉飞¹ 张敏¹ 陈长军¹ (苏州大学 机电工程学院, 江苏 苏州 215012)

摘要: 本研究首次证明了在激光增材制造过程中使用激光诱导击穿光谱 (Laser Induced Breakdown Spectroscopy-LIBS) 技术对多元素进行原位定量分析的可行性。同轴激光熔覆技术可用于生产高耐磨涂层 (碳化钨颗粒增强的镍合金), 而高质量产品的生产以及梯度元素组合浓度涂层的合成都需要利用在线监测技术对元素进行定量分析。本研究设计了一种重量轻, 结构紧凑的LIBS探头并将其安装在激光熔覆头上, 通过LIBS探头对热固化的熔覆层以及熔池表面进行取样, 但是由于表面上碳化钨颗粒的不均匀分布, 仅对熔池表面获得了有意义的分析结果。根据光学显微镜和扫描电子显微镜测量发现熔池内的LIBS采样不影响熔覆层的性能。在高耐磨涂层的合成过程中, 对关键组分 (碳和钨) 进行了在线LIBS定量分析, 分析结果与电子能量色散X射线光谱, X射线荧光光谱和燃烧红外吸收法等离线测量方法得到的结果一致。因此得到LIBS的原位定量多元素分析是一种能提高增材制造中成分分级材料的质量的具有前景的反馈和控制工具的结论。

关键词: LIBS, 原位分析, 元素成分

1 引言

增材制造 (Additive Manufacturing-AM) 技术由于可直接根据3D数字模型制造出零件而具有强大的金属零件生产能力和破损零件的修复和快速再制造能力。增材制造技术的优点主要包括材料利用率高, 可生产出使用传统机械制造方法无法制造出的具有复杂结构的零件, 具有生产所需元素成分浓度梯度的零件的可能性[1, 2]。要生产出高质量的零件需要对输入原材料、增材制造生产周期的优化工艺参数和生产线的控制有一定的了解[1, 3], 而在线监测和控制系统的开发为提高零件质量和促进AM技术在高精尖领域的应用奠定了基础, 这些高精尖领域对零件的质量要求很高, 如航空航天和医疗领域。目前已经有诸如高速成像[4, 5]、光学高温计[6]、高速X射线成像[7, 8]等测量技术已经成功应用到AM过程中的原位诊断和控制[9]。Liu等人[10]利用光谱仪对激光热丝熔覆过程进行在线监测, 在该技术中电流用于加热丝, 激光用于熔丝, 当熔覆过程失败时光谱仪会测量电弧的发射光谱。近来, 有研究者建议将光谱学与等离子体成像技术相结合对粉末床激光熔覆过程进行实时探伤[11]。然而目前为止尚未有关于对AM过程中元素成分进行原位分析的研究发表。

对通过AM制造出的金属试样进行元素分析的传统方法是离线的, 需要根据实验要求对试样进行处理[3, 12, 13]。例如X射线荧光光谱 (X-ray fluorescence spectroscopy-XRF) 不能用于高温试样且需要对试样进行如表面打磨等预处理。电子能量X射线色散 (Electron energy X-ray dispersive-EDX) 是一种传统的用于探测试样特征的工具, 但是该工具需要较高的真空条件, 这就意味着只能处理尺寸较小的试样 (几厘米)。此外, 基于X射线光谱 (XRF, EDX等) 的技术通常对轻元素的灵敏度较低, 但是这些轻元素可能是决定合成样品性能的关键元素, 例如碳元素是决定碳化钨颗粒增强的镍合金涂层高耐磨性的关键元素, 而XRF和EDX等技术是不能为这些如碳, 硅等轻元素提供准确的分析[14]。

LIBS是一种功能强大且具有前景的分析技术, 可用于对使用AM技术制造出的零件进行在线多元素的原位定量分析。由于LIBS技术的遥感能力可以测量“光子可达”的任何目标, 因此该技术是对熔池位置的元素进行定量分析的理想选择。LIBS已经被证明是一种功能强大的原位定量分析仪器, 适用于材料分选在线分析[15, 16]、液态钢[17-25]、液态铝合金[26]、炉渣和熔融玻璃[27]的在线定量分析。样品生产过程中的在线定量分析是AM的另一个重要特征, 这是为了保证用于航空航天或具有特定元素成分梯度设计的零件能达到很高的质量要求[5, 28-31]。其中元素在线定量分析会在不久的将来成为开发AM中的复合分级材料技术的关键一步。在激光熔覆修复受损零件过程中, 由于采样面积小且需要在线监测, 因此LIBS技术可以作为该过程的监测工具。

在本研究中, 我们证明了LIBS在AM的复合样品生产过程中进行多元素原位定量分析的可行性。我们的目标是开发一种远程LIBS系统, 该系统能在利用同轴激光熔覆技术进行复合涂层的合成期间对轻元素 (碳、硅等) 和重元素 (钨、镍等) 进行定量分析。同轴激光熔覆技术是一种基于金属粉末流动并通过连续激光熔化粉末的一种AM技术[1], 该技术可以有效地用于零件修复或生产过程中功能梯度材料合成的控制。例如, 同轴激光熔覆技术已成功用于修复或生产基于碳化钨 (WC) 晶粒增强的Ni-Fe-B-Si合金高耐磨涂层[32, 33]。由于WC浓度对涂层的机械性能有很大的影响, 因此在高质量耐磨涂层的生产过程中需要对碳和钨元素进行原位在线分析。

2 材料与实验方法

2.1 同轴激光熔覆实验设置

实验使用掺钕光纤激光器 (1070nm, 5kW, YSL-5, IPG Photonics) 熔化粉末 (Ni-Fe-B-Si合金粉末和WC粉末), 粉末成分见表1。实验设置的示意图和实物图如图1所示, 通过双通道粉末进料器 (PF-2/2, GTV) 产生气溶胶, 气溶胶通过载气 (氮气, 99.99%) 将粉末输送到熔覆头, 然后两种粉末在进入熔覆头之前混合; 同轴激光熔覆头由工业机器人臂实现精确度为100 μm的移动控制 (见图1(a)); 实验所用的基材为Fe37-3FN钢板。LIBS设备安装在熔覆头上, 并通过光纤连接到光谱仪, 光谱仪与电脑连接并将实验中探测到的光谱数据传输到电脑端进行存储和后续分析。实验工艺参数为: 激光功率为1.4kW, Ni-Fe-B-Si合金粉末和WC粉末的送粉率分别为6g/s和2g/s, 熔覆头移动速度为6mm/s, 单层熔覆层的高度为1.4mm, 宽度为4mm。

除了碳、硼和硅之外, 其它的主要元素 (镍、钨等) 均通过EDX进行定量分析, 这是因为镍、钨和铁等基质元素受光谱干扰较为严重, 不适用于LIBS在线分析, 且EDX对碳、硼和硅等这些轻元素灵敏度较低[34]。

表1激光熔覆过程粉末和基材的元素组成 (wt%)

样品	Fe	Ni	Co	C	Mn	Si	B	W
Ni-Fe-B-Si	0.2	base	-	0.01	-	3.02	2.93	-
WC/Co	-	-	12.1	5.4	-	-	-	-
Fe37-3FN	base	-	-	0.14	0.45	0.2	-	base

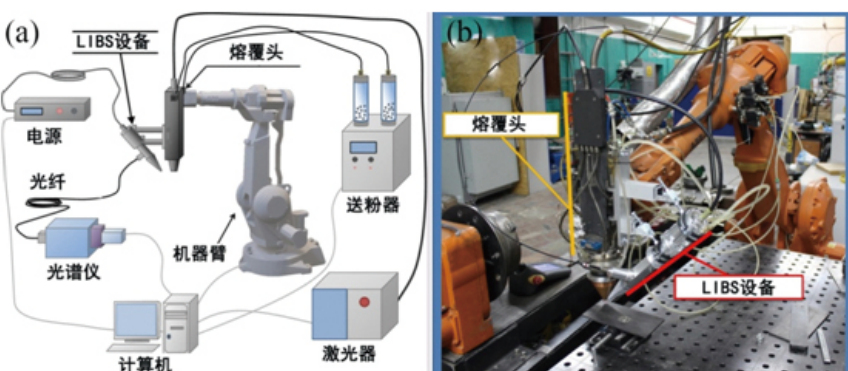


图1配备LIBS系统的同轴激光熔覆实验示意图(a)和实物图(b)

2.2 LIBS系统

开发的LIBS系统应满足以下要求: 能定量分析轻元素和重元素; LIBS探头应安装在激光熔覆头处以防止机械臂或合成部件本身可能产生的视线遮挡; 熔池和LIBS探头之间的最小可接近距离应大于30cm以防止热粉末颗粒或熔滴后向散射而造成光学损坏, 换言之即LIBS设备应尽量紧凑轻便以便在易安装在机器人臂上的基础上仍能定量分析包括轻元素在内的主要元素 (碳、钨、镍等)。LIBS系统主要由两个部分组成: 安装在熔覆头处的LIBS探头和位于安全地面五米外的设备箱, 其中设备箱包含激光电源、光谱仪和用于存储处理LIBS数据的计算机。LIBS探头的具体结构见图2, 选择具有相同光轴的180°后向散射光学方案用于激光束聚焦和光学器件聚光, 激光束通过透镜 (焦距F = 280 mm) 并穿过镀膜镜聚焦到样品表面, 光斑直径为0.5 mm。聚焦透镜离轴略微旋转, 以防止激光头被反向散射光束损坏。镀膜镜和石英透镜 (焦距F = 70mm) 收集等离子体光谱信号并将其传输到光纤输入端, 然后光纤电缆将等离子体光谱信号传输到检测器。LIBS探头将通过连续流动氦气 (6升/分钟) 以保护光学器件受到熔融液滴的影响。LIBS系统与同轴激光熔覆装置的计算机同步, 这样可以在任何期望的时刻获取LIBS测量值。

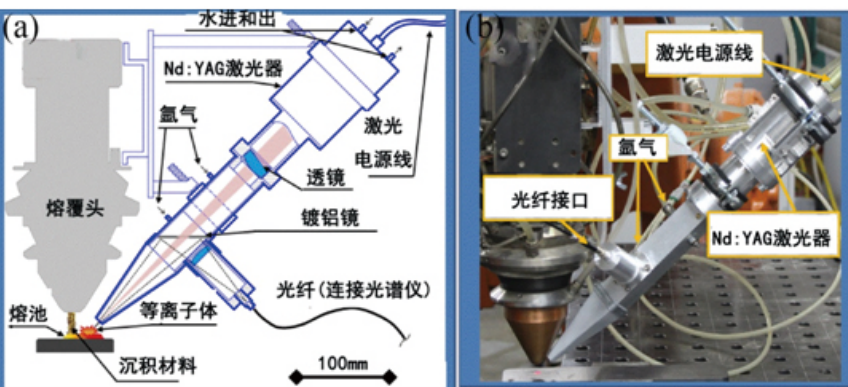


图2LIBS探头的具体结构示意图(a)和实物图(b)

3 结果与讨论

LIBS最佳分析光谱的选择取决于包括探测器灵敏度、线强度和光谱干扰等多种因素的影响, 由于强烈的光谱干扰, 要在含铁材料中选择进行碳分析的谱线是极为困难的。如紫外 (C I 247.86nm) 和红外区域 (C I 833.51nm) 的碳谱线受铁和钨谱线的强烈干扰[35], 在本研究中, 碳和钨是研究的重点, 选择深紫外范围进行分析, 这是因为C I 193.09nm谱线不受主要元素 (W, Ni, Co, Fe, Cr, Si) 谱线的干扰且同时存在于189-210nm的波长范围内。

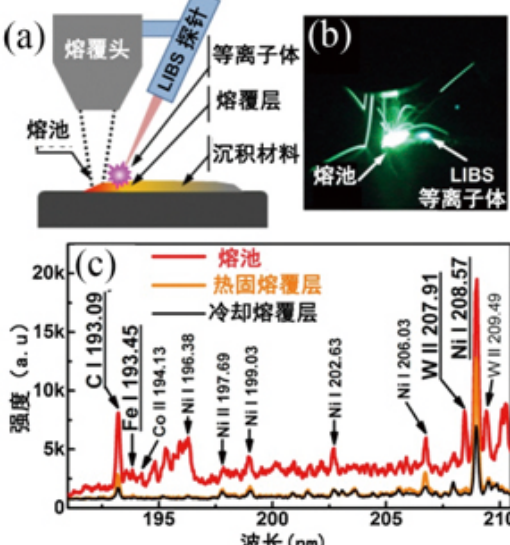


图3(a)采样区域示意图; (b)LIBS期间拍摄的照片; (c)不同采样区域的LIBS光谱: 熔池 (红色)、热凝固熔覆层表面 (橙色)、冷却至室温的熔覆层 (黑色)

熔池形状为椭圆形 (约为3mm×4mm), 因此可以通过调整LIBS探针 (0.3mm×0.5mm) 位置测量任意熔覆层区域。熔池、热凝固熔覆层表面和冷却至室温的熔覆层的LIBS测量光谱结果对比见图3, 结果表明样品表面温度越高, 则等离子体光谱强度越强, 这为碳分析 (C I 193.03nm) 提供了有利的条件。

我们已经研究了采样点位置对等离子体特性和LIBS信号强度的影响, 熔池表面以及热凝固熔覆层表面的温度梯度会影响激光烧蚀过程并因此影响LIBS等离子体性质。为了进一步证明熔覆层温度对等离子体光谱强度的影响, 需要测量熔覆层的表面温度和对应的等离子体光谱强度, 实验选择的元素谱线为Ni I 361.93nm, 表面温度由配备有CMOS相机的高温计测量得到, 实验示意图和结果见图4, 观察图4(b)和(c)可以发现熔池中心的高温处与发射光谱强度较强的区域具有很强的一致性, 表明熔池中心处的LIBS取样具有更大的原子发射强度, 从而进一步证明了表面温度越高, 等离子体光谱的强度越强。通常来说, 熔池表面温度在熔覆过程中是相当不稳定[37, 38], 这在一定程度上说明采样区域温度波动会降低LIBS测量的重复性和精确度。

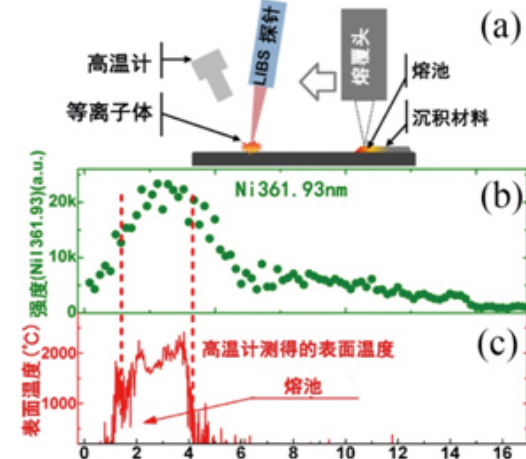


图4(a)LIBS采样位置示意图; (b)Ni I 361.93nm完成一层熔覆时的谱线强度变化; (c)穿过熔池中心时的熔覆层表面温度

要使高耐磨涂层达到最佳质量需要镍合金颗粒在熔池中完全熔化的条件下WC颗粒不被熔化 (防止形成低硬度的二次碳化物), 这需要通过选择合理的熔覆条件实现, WC具有更高的熔点 (WC熔点为2870°C, Ni熔点为1455°C) 和更小的粒径 (WC和Ni粒径分别为70和120 μm)。撞击在固化层表面的WC颗粒优先分散, 同时熔化的镍合金附着在固化层表面, 这会导致熔覆层上表面 (10-50 μm) 具有镍富集且更深层的熔覆层中WC颗粒会分布得更均匀。基于这个特点, 除非样品表面经过抛光, 否则这个特点将是在线分析和离线分析的潜在问题。幸运的是, LIBS技术可以测量熔池内部, 而熔池内部中强大的材料流动会使WC颗粒分布均匀[38]。

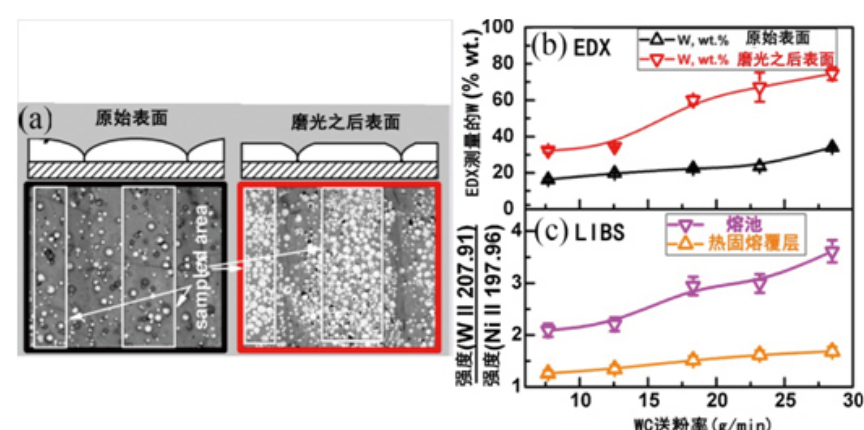


图5(a)SEM图片; (b)EDX分析结果 (黑线为表层, 红线为深层) (c)LIBS分析结果 (橙线为热固层, 紫线为熔池内部)

为了估计熔覆层上表面镍富集对LIBS分析的影响, 在熔池内和熔覆层表面使用LIBS测量一系列具有不同WC送粉率的样品, 待样品冷却之后对其进行打磨以去除熔覆层 (约深200 μm), 打磨前后的熔覆层表面见图5(a), 根据获得的SEM图片可以发现与更深层次相比, 熔覆层上表面具有较低的WC颗粒浓度。选择EDX作为离线分析的参考, 观察图5(b)可以清楚地看到上表面的WC颗粒浓度 (黑色) 不及深层WC颗粒浓度 (红色) 的一半。观察图5(c)可以发现LIBS测量分析得到的谱线强度比结果与EDX测量结果一致, 这说明可以将LIBS作为定量分析W和C元素的工具。使用LIBS对熔池进行采样的另一个问题是不确定激光烧蚀是否会影响到熔覆层的特性 (尺寸和WC颗粒分布), 为了进一步确定这一点, 比较有无LIBS测量的熔覆层横截面轮廓, 根据光学显微镜和SEM可以得到图6, 观察图6可以发现不论尺寸还是WC颗粒分布, LIBS测量均未对熔覆层特性产生影响。