

doi:10.3969/j.issn.1672-4348.2019.06.012

基于激光诱导击穿光谱的熔覆层表面性质研究

雷鹏达^{1,2},孔令华^{1,2},程圆¹,杨金伟^{1,2}

(1.福建工程学院 机械与汽车工程学院,福建 福州 350118;

2.数字福建工业制造物联网实验室,福建 福州 350118)

摘要:以激光熔覆技术为基础,采用激光诱导击穿光谱技术研究不同扫描速度下熔覆样件的硬度与光谱之间的相关性。收集不同硬度样品的光谱数据,提取其中离子与原子光谱线的光谱强度比,与样品的显微硬度做比较。研究表明,基于熔覆层的硬度、激光熔覆的工艺参数以及熔覆层成型差异,不同样品的谱线强度比不同。同一块样品中 Cr II / Cr I 的比值可以反应熔覆层不同区域的硬度关系。采用激光诱导击穿光谱技术可以评价熔覆成型质量。

关键词:激光熔覆;激光诱导击穿光谱;强度比;硬度

中图分类号:TN249

文献标志码:A

文章编号:1672-4348(2019)06-0575-05

Study on surface properties of cladding layer based on laser-induced breakdown spectroscopy

LEI Pengda^{1,2},KONG Linghua^{1,2},CHENG Yuan¹,YANG Jinwei^{1,2}

(1.School of Mechanical and Automotive Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;

2.Digital Fujian Industrial Manufacturing IoT Lab, Fuzhou 350118, China)

Abstract: Based on laser cladding technology, laser-induced breakdown spectroscopy was used to study the correlation between hardness and spectrum of cladding samples at different scanning speeds. The spectral data of samples with different hardness was collected, and the spectral intensity ratio of the ions to the atomic spectrum line was extracted to be compared with the microscopic hardness of the sample. Research results show that the spectral intensity ratios of different samples are different, which is related to the differences in the hardness, the process parameters and the formation of the cladding layer. The ratio of Cr II / Cr I in the same sample can reflect the hardness relationship of different areas of the cladding layer. The quality of cladding can be evaluated by using laser-induced breakdown spectroscopy technology.

Keywords: laser cladding; LIBS(laser-induced breakdown spectroscopy); intensity ratio; hardness

引言

激光熔覆表面改性技术应用广泛,但激光熔覆过程较为复杂,不同的工艺参数、粉末配比等都容易影响熔覆层的形貌、性能^[1]。目前主要是通过 EDX/SEM 技术、XRD 技术、硬度检测技术等手段综合评价激光熔覆层的性能,但检测周期长,需要预处理样品且无法满足全元素检测^[2]。

激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)是一种原位在线的检测技术,无需样件制备或提前处理,能够实现快速的全元素检测。已有学者采用激光诱导击穿光谱方法来测定固体表面硬度,利用光谱建立其与材料表面硬度相关性。Timur A. Labutin 等^[3]利用 Nd:YAG 激光的二次谐波研究了许多具有不同成分与表面硬度的铝-锂合金和锂-铁氧体的等离子

收稿日期:2019-10-16

基金项目:福建工程学院科研启动基金项目(GY-Z17010)

第一作者简介:雷鹏达(1995-),男,福建泉州人,硕士研究生,研究方向:激光增材制造及激光诱导击穿光谱。

通信作者:孔令华(1963-),男,加拿大人,教授,博士,研究方向:多光谱及复杂产品系统设计。

体温度。J.S. Cowpe 等^[4]分析了相同激光波长下不同成分的生物陶瓷样品。Z.A. Abdel-Salam^[5]证实了 LIBS 技术测量钙化组织的表面硬度是可能的。也有学者发现相同成分但具有不同热处理工艺的材料的表面硬度与光谱之间也有一定的联系。Osama Mostafa Khalil^[6]研究发现 LIBS 技术提取的光谱信息可能还与材料的密度相关,证明了压缩下的体积膨胀对表面硬度和离子与原子光谱线发射强度比之间的关系有影响。S. Messaoud Aberkane^[7]通过计算等离子体温度建立光谱信息与材料硬度的相关性,研究了不同热处理下相同成分 Fe-V18%-C1%合成金属合金的表面硬度与离子与原子谱线之比的关系。

上述研究证实了建立光谱与硬度的相关性,本研究利用 LIBS 技术,以硬度为检测指标,建立激光熔覆表面硬度与光谱之间的相关性,为激光熔覆技术提供一种熔覆层性能的检测与评价方法。

1 实验

1.1 LIBS 设备搭建

试验设备包括 Nd:YAG 脉冲激光器(镭宝 Dawa 100,波长 1064nm);AvaSpec-ULS2048 四通道光纤光谱仪、样品台。实验装置如图 1 所示,透镜与样品表面的距离由三维电动平移台控制,以便在目标表面下方实现精确聚焦,避免空气中的击穿。

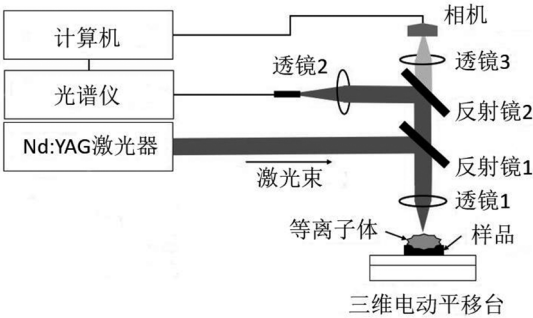


图 1 LIBS 试验设备

Fig.1 LIBS experimental setup

1.2 试验材料

激光熔覆工艺参数包括激光功率、离焦量、粉末配比以及激光扫描速度等^[8]。以激光扫描速度为变量,选取 45 钢作为基材,将 WC 粉末与

Ni60 粉末以 40% : 60% 的体积比均匀混合,利用 PVA 溶液,将粉末压制成块预置于工件上,再熔覆在 45 钢表面。45 钢、Ni60A、WC 的化学成分、工艺参数分别如表 1、表 2 所示。

表 1 45 钢/Ni60A/WC 化学成分
Tab.1 Chemical composition of 45 steel/Ni60A/WC

元素名称	质量分数/%		
	45 钢	Ni60A	WC
C	0.42~0.50	0.6	
Si	0.17~0.37	4.3	
Cr	≤0.25	16.75	
Ni	≤0.30	其余	
Fe	其余	4.43	
Mn	0.50~0.80		
Cu	≤0.25		
B		3.18	
O		<0.08	
WC			≥99.900
Al			≤0.001
AS			≤0.001
Bi			≤0.003
游离 C			≤0.003
Cd			≤0.003

1.3 硬度检测

使用电火花线切割机床(型号 DK7735,炳豊数控设备有限公司)将样件切割成 10 mm × 10 mm×6 mm 的小样快,并使用镶嵌机镶嵌成金相试件,方便后续打磨、抛光以及硬度检测。

表 2 激光熔覆工艺参数
Tab.2 Laser cladding process parameters

样品	激光功率/W	扫描速度/(mm · s ⁻¹)	离焦量/mm
1	1 000	0.8	12
2	1 000	0.9	12
3	1 000	1.0	12
4	1 000	1.1	12
5	1 000	1.2	12
6	1 000	1.3	12
7	1 000	1.4	12

分别在每个金相试件熔覆层和熔池两个区域 (如图 2) 测量显微硬度,并对每个位置进行编号,如表 3 所示。通过对每个区域的硬度测量 3 次取平均值。金相试件只需打磨抛光,不需要做其他任何预处理。脉冲激光在金相试件的对应的区域诱导等离子体,每个金相试件在相同的实验条件下,对每个区域采集 100 组光谱信息。利用 AvaSoft 软件和 NIST 数据库^①将获得的光谱进行进一步处理和分析。

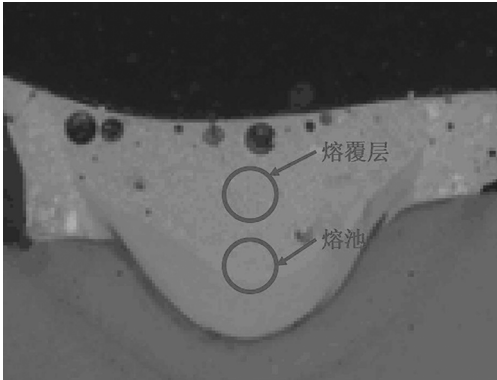


图 2 LIBS 检测区域
 Fig.2 LIBS detection area

表 3 十四个区域的硬度值

样块	区域	硬度(HRC)	扫描速度/(mm·s ⁻¹)
1	熔池 1	50.00	0.8
	熔覆层 8	64.21	
2	熔池 2	43.85	0.9
	熔覆层 9	55.80	
3	熔池 3	55.05	1.0
	熔覆层 10	60.40	
4	熔池 4	49.00	1.1
	熔覆层 11	67.06	
5	熔池 5	42.95	1.2
	熔覆层 12	66.85	
6	熔池 6	57.85	1.3
	熔覆层 13	69.93	
7	熔池 7	56.95	1.4
	熔覆层 14	65.63	

2 分析与讨论

2.1 特征谱线的选取

熔覆层中含量最多的金属元素是 Ni,其次是 W、Cr、Fe、B 等元素。熔池含量最多的金属元素是 Ni、其次是 W、Fe、Cr、B 等元素。选择合适的特征谱线能够有效提高 LIBS 检测的可靠性^[9]。为了尽量减少自吸收效应,最好避开熔覆层组织中含有较高的主要元素^[10]。查 NIST 数据库,最终选取 Cr 元素的 Cr I 425.435 和 Cr II 283.563,作为分析谱线。其相关参数如表 4 所示。

表 4 所选分析谱线参数
 Tab.4 Selected line parameters for analysis

元素	波长/ nm	跃迁几率 A_{ki}/s^{-1}	下能级 E_i/eV	上能级 E_k/eV
Cr I	425.435	3.15E+07	0	2.913 481 79
Cr II	283.563	2.00E+08	1.549 363 13	5.920 443 84

2.2 特征谱线与熔覆层性能讨论分析

分析选用同一元素离子谱线强度与原子谱线强度比与硬度建立关系,得到的关系结果如图 3 所示,因为激光熔覆参数不同,图 3 每个编号位置的强度比高低起伏难以看出具体的规律。究其原因,一是不同的参数熔覆得到的熔覆层质量差异性较大,熔覆层的硬度、致密度、残余应力等性能参数与熔覆参数密切相关;二是粉末的选择和配比不同,激光熔覆使用的粉末目前主要有自熔性合金粉末、陶瓷粉末、复合粉末 3 种^[8]。

从图 4 可见,硬度越高,强度比越低,总体呈反比趋势, R^2 值为 0.445 69。熔池的值主要集中在左上角,熔覆层区域集中在右下角。由于熔覆层可能出现气泡、裂纹微区元素分布不均等缺陷导致熔覆层密度下降。激光打在密度较低的样品上时,冲击波的速度将放缓,导致电离效率降低^[6],从而降低强度比,因此第 6 块样件熔池的强度比值与其他的样件比显示异常。

本研究使用 60% Ni 基合金粉末与 40% WC 金属陶瓷粉末配比而成的复合粉末,WC 熔点是 2 870℃,热膨胀系数为 $3.8\times10^{-6}℃^{-1}$ ^[11]; Ni 基合金粉末熔点为 1 027℃,热膨胀系数为 $18.1\times$

① 详见: <http://physics.nist.gov>

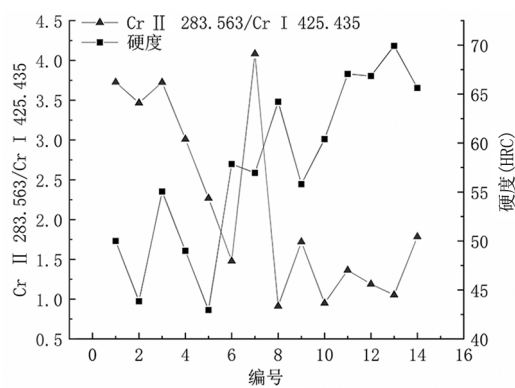


图 3 每个位置的 Cr 元素离子线与原子线强度比与硬度的变化

Fig.3 Variation of the intensity ratio and hardness of the ion line and atomic line of Cr element at each position

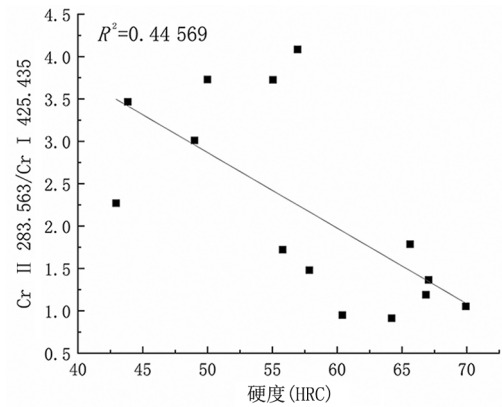
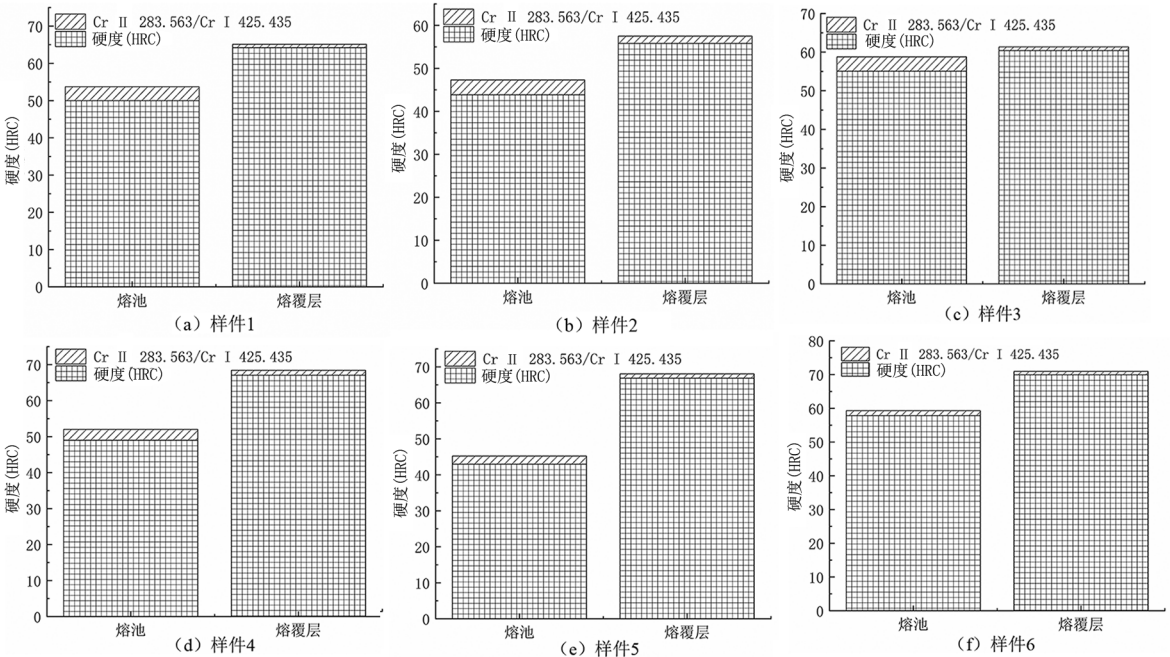


图 4 随着硬度的增加 Cr 元素离子线与原子线强度比的变化趋势

Fig.4 Trend of intensity ratio of the ion line to atomic line of Cr with increasing hardness



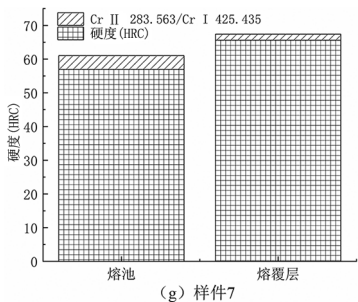


图 5 7 块工件的熔池与熔覆层的硬度与强度比之间的关系

Fig.5 Relationship between hardness and strength ratio of molten pool and cladding layer of seven work pieces

参考文献：

[1] 董冬梅, 陈菊芳, 雷卫宁. 激光熔覆的研究现状[J]. 热加工工艺, 2017, 46(16): 9-13.

[2] LEDNEV V N, SDVIZHENSII P A, FILIPPOV M N, et al. Elemental profiling of laser clad multilayer coatings by laser induced breakdown spectroscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy[J]. Applied Surface Science, 2017, 416: 302-307.

[3] LABUTIN T A, POPOV A M, LEDNEV V N, et al. Correlation between properties of a solid sample and laser-induced plasma parameters[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009, 64(10): 938-949.

[4] COWPE J S, MOOREHEAD R D, MOSER D, et al. Hardness determination of bio-ceramics using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2011, 66(3-4): 290-294.

[5] ABDEL-SALAM Z A, GALMED A H, TOGNONI E, et al. Estimation of calcified tissues hardness via calcium and magnesium ionic to atomic line intensity ratio in laser induced breakdown spectra[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007, 62(12): 1343-1347.

[6] KHALIL O M, MINGAREEV I, BONHOFF T, et al. Studying the effect of zeolite inclusion in aluminum alloy on measurement of its surface hardness using laser-induced breakdown spectroscopy technique[J]. Optical Engineering, 2014, 53(1): 014106.

[7] MESSAOUD ABERKANE S, BENDIB A, YAHIAOUI K, et al. Effect of laser wavelength on the correlation between plasma temperature and surface hardness of Fe-V-C metallic alloys[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2015, 113: 147-151.

[8] 姜波, 李金朋. 激光熔覆技术研究现状与发展[J]. 科技创新导报, 2018, 15(32): 53-54.

[9] 李俊彦. 不同机械性能的锅炉受热面材料激光诱导击穿光谱研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.

[10] 陆同兴, 路轶群. 激光光谱技术原理及应用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2009.

[11] 李祖来, 蒋业华, 周荣. 碳化钨颗粒增强钢基表层复合材料的热物理特性[J]. 材料研究学报, 2014(8): 621-626.

[12] 常明, 易铁, 周建军. 等离子喷焊工艺参数的快速计算方法研究[J]. 粉末冶金技术, 2017, 35(3): 228-233.

[13] 吴新伟, 曾晓雁, 朱蓓蒂, 等. 镍基碳化钨金属陶瓷激光熔覆层开裂性的研究[J]. 中国激光, 1997, 24(6): 570-576.

[14] TSUYUKI K, MIURA S, IDRIS N, et al. Measurement of concrete strength using the emission intensity ratio between Ca(II) 396.8 nm and Ca(I) 422.6 nm in a Nd: YAG laser-induced plasma[J]. Applied Spectroscopy, 2006, 60(1): 61-64.

(责任编辑：方素华)

3 结论

- 1) LIBS 可以大致评估激光熔覆硬度,随着硬度增加强度比减少,总体呈反比趋势。
- 2) 由于激光熔覆技术的特殊性、熔覆层组成的差异性,Cr II / Cr I 的比值与目标材料硬度成反比,该结果与涂层的致密度有关。
- 3) 利用 LIBS 技术的微区检测能力,可以很好地区分熔覆层与基体。