СПЕКТРОМЕТРИЯ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ КАРТИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВАЛИКА ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ

П.А. Сдвиженский, *канд. техн. наук, научный сотрудник*
Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук
(Россия, г. Москва)

DOI:10.24412/2500-1000-2025-10-2-102-107

Аннотация. *Исследована возможность применения спектроскопии лазерно-индузированной плазмы (СЛИП) для элементного картирования износостойкого композитного покрытия (хромникелевый сплав, армированный частицами карбида вольфрама), полученного коаксиальной лазерной наплавкой на стальную подложку. Целью работы являлась оценка пространственного распределения ключевых элементов (W, Ni, Fe) в наплавленном одиночном валике. Эксперимент проводился на лабораторной установке СЛИП с пространственным разрешением ~50 мкм. Результаты картирования выявили неоднородность распределения карбидов вольфрама с повышенной концентрацией WC в области покрытия близкой к подложке, что коррелирует с данными сканирующей электронной микроскопии. Показано, что метод СЛИП является эффективным инструментом для экспрессного исследования распределения элементного состава в композиционных покрытиях и может быть использован для оптимизации технологических параметров их синтеза.*

Ключевые слова: *спектроскопия лазерно-индуцированной плазмы, элементное картирование, износостойкие покрытия, лазерная наплавка, карбид вольфрама.*

Повышение надежности и долговечности промышленного оборудования является одной из ключевых задач современного машиностроения. Решение этих задач неразрывно связано с разработкой эффективной защиты поверхностей деталей и инструментов от износа и коррозии. Одним из наиболее перспективных путей решения этой задачи является нанесение функциональных покрытий, которые позволяют сочетать высокую механическую прочность основы со специальными свойствами поверхности, такими как износостойкость, твердость и коррозионная стойкость [1]. Это открывает возможности не только для создания новых высокопроизводительных изделий, но и для восстановления вышедших из строя узлов, что существенно продлевает их жизненный цикл и снижает эксплуатационные затраты.

Среди множества методов нанесения защитных покрытий (например, электролитическое осаждение, магнетронное напыление, газотермическое напыление) коаксиальная лазерная наплавка выделяется рядом преимуществ, включая минимальную зону термического влияния, высокую производительность и возможность синтеза композиционных материалов с заданными свойствами. Варьирование таких параметров, как мощность лазера и скорость подачи порошка, позволяет не только создавать покрытия заданной геометрической формы на деталях сложной конфигурации, но и целенаправленно регулировать их состав в локальных объемах [2].

Для ответственных применений в условиях интенсивного абразивного износа, воздействия агрессивных сред и высоких температур широко используются покрытия на основе карбида вольфрама (WC), обладающего исключительной твердостью. Однако высокая твердость сопровождается склонностью к хрупкому разрушению. Для компенсации этого недостатка карбид вольфрама вводят в пластичную металлическую матрицу, как правило, на основе железа, никеля, хрома или кобальта. В идеальном сценарии технологического процесса частицы матрицы полностью расплавляются, в то время как тугоплавкие частицы WC остаются в твердой фазе, формируя композитную структуру. Формирование таких композиционных покрытий происходит в условиях сверхбыстрой кристаллизации, что приводит к созданию мелкодисперсных структур. Однако данный процесс сопряжен с рядом фундаментальных сложностей. Ключевой проблемой является достиже-

ние равномерного распределения карбидной фазы по объему наплавленного валика. На практике часто наблюдается градиент концентрации частиц WC по толщине покрытия, что неизбежно приводит к неоднородности механических свойств, в первую очередь, твердости и износостойкости. Более того, при определенных термических условиях возможно частичное растворение карбида вольфрама с последующим выделением вторичных фаз, что ухудшает свойства покрытия и может являться причиной трещинообразования [3].

Оптимизация состава и микроструктуры таких покрытий требует применения высокоточных методов элементного анализа, способных обеспечить необходимое пространственное разрешение. Стандартным методом для этих целей является рентгеноспектральный анализ, сопряженный со сканирующим электронным микроскопом. Однако его существенным ограничением является низкая чувствительность к легким элементам, в первую очередь, к углероду. Кроме того, для такого исследования требуются лабораторные условия, процедура подготовки образцов, вакуумная техника [4].

Перспективной альтернативой для решения данной задачи выступает спектроскопия лазерно-индуцированной плазмы (СЛИП) [5, 6]. Данный метод основан на анализе эмиссионного спектра плазмы, образующейся на поверхности образца при воздействии импульсного лазерного излучения. Важнейшими преимуществами СДИП являются экспрессность (одно измерение занимает секунды), возможность проведения многоэлементного анализа, локальный анализ с пространственным разрешением (10-50 мкм) без трудоемкой подготовки образца [7]. Это делает метод исключительно подходящим для картирования элементного состава сложных композиционных материалов.

В настоящей работе оценены возможности метода спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы для изучения распределения (картирования) ключевых элементов в одиночном валике износостойкого покрытия на основе карбида вольфрама, полученного методом коаксиальной лазерной наплавки. Возможность экспрессного получения данных по распределению частиц карбида вольфрама позволит на производстве оперативно оптимизировать параметры нанесения покрытий.

Эксперимент

Установка коаксиальной лазерной наплавки

Образец одиночного валика износостойкого покрытия на основе карбида вольфрама были получены методом коаксиальной лазерной наплавки. На стальную подложку нанесли частицы карбида вольфрама, диспергированные в матрице из никелевого сплава. Исходные порошки были произведены компанией Höganäs Inc. Порошки смешивались в дозаторе (PF-2/2, GTV) в среде аргона и транспортировались к коаксиальной лазерной голове (YC-52, Precitec), установленную на промышленный робот (IRB-2400, ABB). Наплавка осуществлялась с помощью волоконного иттербиевого лазера (YLS-5, IPG Photonics) с максимальной мощностью излучения 2 кВт и длиной волны излучения 1070 нм. Лазерный пучок фокусировали в пятно диаметром 2 мм на расстоянии 3 мм от подложки. Процесс наплавки проводился в атмосфере инертного газа (аргон) для предотвращения окисления.

Для проведения последующих исследований методом оптической и электронной микроскопии был изготовлен поперечный шлиф наплавленного образца. Образцы разрезали и подвергали стандартной процедуре механического полировки до получения качества поверхности с шероховатостью 1 мкм.

Экспериментальная установка спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы

Измерения методом спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы (СЛИП) выполнялись на экспериментальной лабораторной установке (рис. 1). В качестве источника возбуждения использовался импульсный твердотельный Nd:АИГ лазер с длиной волны 1064 нм, длительностью импульса 10 нс, энергией в импульсе 10 мДж и частотой следования импульсов 5 Гц (качество пучка M^2=5). Сбор излучения осуществлялся кварцевой линзой, расположенной на двойном фокусном расстоянии (F=120 мм), которая проецировала изображение плазмы на входную щель спектрографа с увеличением 1:1. Регистрация спектров осуществлялась с помощью спектрометра, снабженного ПЗС-детектором с усилителем яркости (Andor Shamrock, Andor iStar).

Лазерную плазму индуцировали в воздушной атмосфере при фокусировке лазерного излучения на поверхность образца по нормали с помощью микрообъектива (увеличение 4х, фокусное расстояние 15 мм). Выбор лазера с гауссовым профилем пучка (M^2=5) был обусловлен возможностью получения малого размера фокального пятна, что позволило повысить пространственное разрешение для картирования элементного состава.

Диаметр лазерного кратера, образованного на образце из углеродистой стали серией из 5 импульсов, составил приблизительно 50 мкм. Для осуществления элементного картирования образец одиночного валика покрытия закрепляли на моторизованном координатном столике (8MT173, Standa LTD). Синхронизацию и работу всех компонентов установки осуществляли и контролировали с помощью генератора импульсов (DG535, Stanford Research Systems).

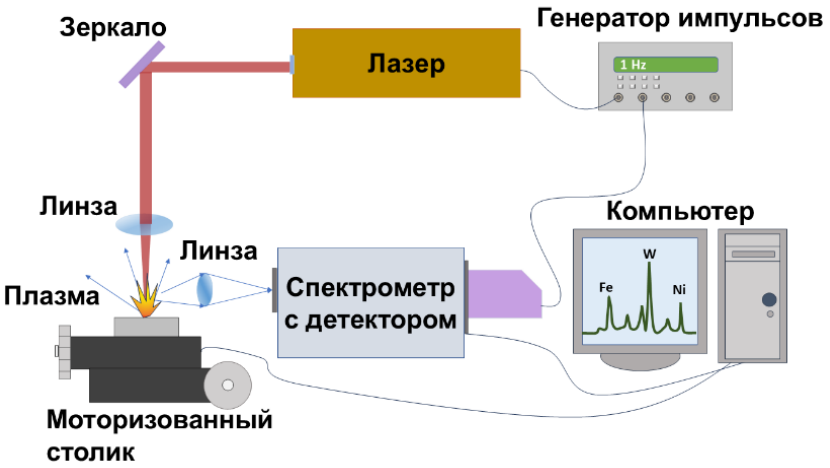

Рис. 1. Схема установки спектрометрии лазерно-индуцированной плазмы

Результаты и обсуждение

С целью оценки метода СЛИП применительно к анализу гетерогенных покрытий технологией коаксиальной лазерной наплавки на стальную подложку был синтезирован одиночный валик. В качестве материала использовалась композитная система на основе никель-хромового матричного сплава, армированного частицами карбида вольфрама (WC). Формирование валика осуществлялось за один проход технологической головы.

Для проведения последующих исследований был изготовлен поперечный шлиф полученного валика, позволяющий визуализировать зону сплавления и поперечное сечение наплавленного слоя. Проведенный анализ с использованием сканирующей электронной микроскопии (рис. 2) показал отсутствие признаков разрушения или значительного растворения частиц карбида вольфрама. Микроскопия позволила выявить неоднородность пространственного распределения частиц WC: зафиксирована их повышенная концентрация в приграничной к подложке области покрытия.

Элементное картирование полученного валика проводили методом СЛИП. В связи с аппаратными ограничениями спектрометра, позволяющего регистрировать ограниченный спектральный диапазон за один цикл измерений, важно было выбрать диапазон, в котором требовалось наличие интенсивных эмиссионных линий элементов без спектрального наложения. Был выбран диапазон 475-515 нм (рис. 3), содержащий характерные линии железа (Fe), никеля (Ni) и вольфрама (W). Были оптимизированы параметры регистрации спектров. Установлено, что временная задержка 1 мкс и экспозиция детектирования 1 мкс обеспечивают оптимальное соотношение аналитический сигнал/шум.

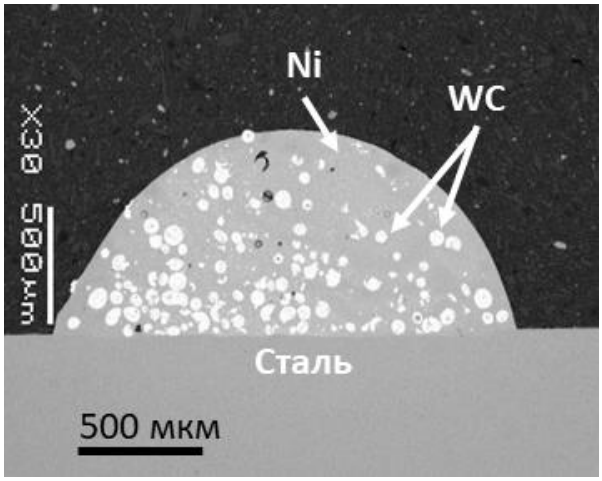

Рис. 2. Изображение поперечного шлифа одиночного валика износостойкого покрытия, полученное на электронном микроскопе

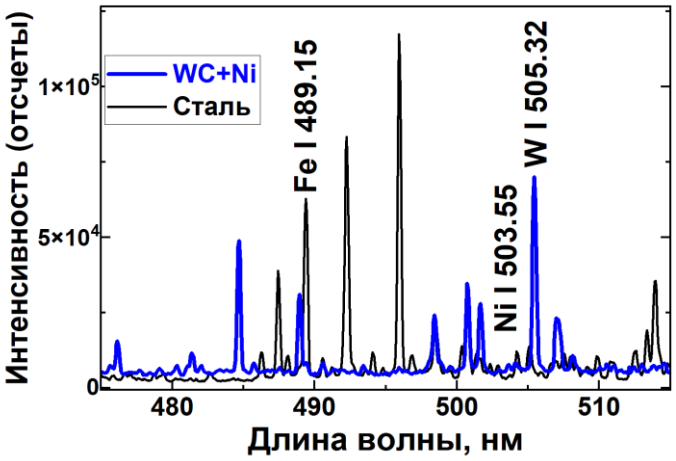

Рис. 3. Выбранный спектральный диапазон, содержащий линии железа, никеля и вольфрама

Пространственное картирование образца осуществлялось с использованием двухкоординатного моторизованного линейного транслятора (Standa) с точностью позиционирования 0,5 мкм. Образец был отсканирован с шагом 50 мкм, что соответствовало диаметру лазерного кратера. Всего было зарегистрировано 1200 спектров, каждый из которых являлся результатом накопления сигнала от пяти последовательных лазерных импульсов в одной точке.

Для обработки полученного массива спектральных данных было разработано специализированное программное обеспечение в среде LabVIEW. Алгоритм обработки включал в себя определение интегралов выбранных спектральных линий Fe, Ni и W. Рассчитанные интенсивности использовались для построения двумерных карт распределения элементов.

Картирование вольфрама (рис. 4) визуализирует распределение частиц карбида вольфрама и подтверждает вывод, сделанный микроскопией о значительной пространственной неоднородности. Наблюдается четко выраженная зона повышенной концентрации WC в нижней части наплавленного валика. Это согласуется с физикой процесса наплавки, в ходе которой более тяжелые частицы карбида вольфрама осаждаются в придонной области расплава. Карта распределения никеля (рис. 4), являющегося основным компонентом матрицы, антикоррелирует с распределением вольфрама. Результаты картирования железа (рис. 4) указывают на его локализацию исключительно в области стальной подложки. Полученные данные свидетельствуют об отсутствии переноса железа из подложки в наплавленное покрытие.

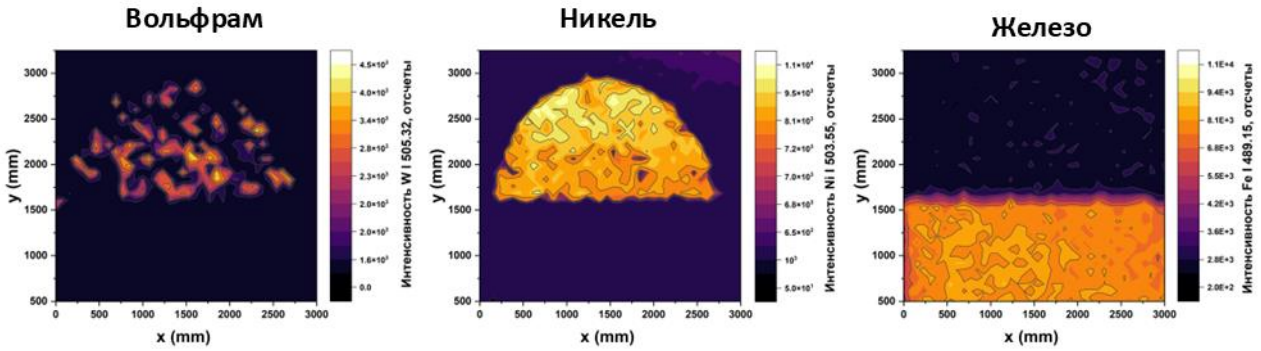

Рис. 4. Изображение поперечного шлифа одиночного валика износостойкого покрытия, полученное на электронном микроскопе

Заключение

Сравнительный анализ карт распределения элементов, полученных методом СЛИП с изображением со сканирующего электронного микроскопа, демонстрирует их хорошую качественную корреляцию, что подтверждает адекватность применения СЛИП для анализа подобных систем.

Выявленная неоднородность распределения упрочняющей карбидной фазы в матрице может негативно влиять на функциональные свойства покрытия, такие как износостойкость и долговечность. Для повышения информативности метода СЛИП и детального исследования, в частности, зоны перемешивания материалов на границе раздела, необходима дальнейшая работа по увеличению пространственного разрешения методики, что подразумевает минимизацию размеров лазерного кратера.

Библиографический список

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. Бёккер Ю. Спектроскопия. – Москва: Техносфера, 2009.

5. Cremers D.A., Radziemski L.J. Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy. – John Wiley & Sons, 2013.

6. Miziolek A., Palleschi V., Schechter I. Laser induced breakdown spectroscopy. – Cambridge university press, 2006.

7. Lednev V.N. et al. Laser induced breakdown spectroscopy for in-situ multielemental analysis during additive manufacturing process // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2018. – Т. 1109. – № 1. – P. 012050.

LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY FOR ELEMENTAL MAPPING OF A SINGLE TRACK OF WEAR-RESISTANT COATING

P.A. Sdvizhenskii, *Candidate of Technical Sciences, Researcher*
Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences
(Russia, Moscow)

Abstract. *This study investigates the application of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the elemental mapping of a wear-resistant composite coating based on tungsten carbide (WC), deposited onto a steel substrate via coaxial laser cladding. The work aimed to assess the spatial distribution of key elements (W, Ni, Fe) within the cladded track. The experiment was performed using a laboratory LIBS setup with a spatial resolution of approximately 50 μm. The mapping results revealed significant inhomogeneity in the distribution of the carbide phase, with an increased concentration of WC particles in the bottom region of the coating, which is consistent with scanning electron microscopy data. It is demonstrated that LIBS is an effective tool for the rapid elemental mapping in composite coatings and can be utilized for optimizing their synthesis parameters.*

Keywords: *laser induced breakdown spectroscopy, elemental mapping, wear-resistant coatings, laser cladding, tungsten carbide.*