基于激光诱导击穿光谱的增材制造成分梯度 不锈钢样品的成分分布研究及应用

刘宗鑫^{1,2},沈学静^{1,2*},李冬玲³,赵 雷^{1,2}

1. 钢铁研究总院,北京 100081

2. 金属材料表征北京市重点实验室,北京 100081

3. 钢研纳克检测技术股份有限公司,北京 100081

摘 要 增材制造由于加工速度快,精度高,无需模具成形常用于制备复杂的金属部件,成分梯度样品的制 备更是金属增材制造中的热门,由于该技术目前尚未成熟,工件中往往存在较多缺陷,匹配的成分分布分析 方法的研究对成品质量监测具有重要意义。宏观的成分分布表征手段主要有激光诱导击穿光谱原位统计分 析技术(LIBS-OPA)和火花源原子发射光谱原位统计分布分析技术(Spark-OPA)两种, Spark-OPA 由于激发 斑点较大不适用于增材制造样品的逐层分析,LIBS-OPA 具有多元素同步定位分析、空间分辨率高、分析尺 度较大、样品损伤量小等诸多优势,可以实现金属块体材料的高精度成分分布表征。采用激光诱导击穿光谱 法对增材制造成分梯度不锈钢样品的成分分布表征方法进行了研究。通过对仪器参数和分析条件进行优化, 保证了分析的灵敏度以及信号的稳定性,确定最佳的测试条件为:激光灯电压 1.32 kV,调 Q 延时 280 µs, 样品室氩气气压 6 300 Pa, 光斑直径 200 μm, 0 次预剥蚀, 积分 15 次剥蚀, 并在该条件下绘制 Cr 298.9 nm, Ni 218.5 nm, Mn 293.3 nm, Mo 203.8 nm, Si 212.4 nm, P 178.3 nm, C 193.1 nm, Co 384.5 nm 等元素的 工作曲线,大部分元素判定系数超过 0.99。使用 LIBS-OPA 对不同的多路送粉增材制造工艺制备出的两块 成分梯度不锈钢样品进行了面扫描,得到样品沉积面上 8 种元素的成分分布信息,分析结果同火花源原子 发射光谱原位统计分布分析技术(Spark-OPA)具有良好的一致性,其定量准确性也通过火花直读光谱仪进 行了验证。该研究实现了增材制造样品的逐层分析,并通过成分分布结果对样品的制备工艺提供了指导,同 时也对两种工艺制造出的样品中重复出现沿打印方向的裂纹带的成因进行了分析,该研究对于增材制造工 艺的改进和完善具有指导意义。

关键词 激光诱导击穿光谱(LIBS);成分分布;增材制造;成分梯度不锈钢;原位统分布分析技术 中图分类号:O657.3 文献标识码:A DOI: 10. 3964/j. issn. 1000-0593(2020)07-2289-07

引 言

金属增材制造技术凭借其材料利用率高,无需模具成型,加工精度高,速度快等特点,在生产复杂工件以及小批量制造时优势显著^[1-2]。近年来以异种金属粉末为原料制备的成分梯度样品受到广泛关注,但该技术工艺目前尚不成熟,产品内部常常出现较多的缺陷导致其力学性能方面与传统工件存在差距^[3],需要配套的检测方法指导工艺的改进。目前通常使用能谱仪(EDS)、电子探针(EPMA)对该类样品

进行点或微区的成分定量分析,但对于大尺寸的样品而言, 由于检测的视场有限,无法实现全尺寸样品的成分分布表 征,因此其表征数据对于制造工艺的改进和产品的质量控制 有一定的局限性。

目前应用较多的宏观成分分布分析手段主要包括 Spark-OPA^[4-6]和 LIBS-OPA^[7-9]。Spark-OPA 所用的光源由火花放 电所产生,由于其单火花放电的随机性和扩散性,导致其空 间定位性有所不足,其激发斑点较大同时激发易受样品表面 缺陷影响,而增材制造中每层熔覆道厚度约为 0.5~1.0 mm,故 Spark-OPA 不适用于增材制造梯度材料的精细表

作者简介: 刘宗鑫, 1994 年生, 钢铁研究总院硕士研究生 e-mail: liuzongxin0103@163.com

* 通讯联系人 e-mail: shenxuejing@ncschina.com

收稿日期: 2019-04-12,修订日期: 2019-08-20

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0702102)资助

征。相比之下 LIBS-OPA 技术以聚焦的激光为激发源,激发 的束斑可低至 100 μm,对样品损伤小,空间分辨率高,成分 分布定位更加精确。本研究以增材制造成分梯度不锈钢样品 为研究对象,优化激发条件以及仪器参数后,建立工作曲 线,对样品沉积面上 8 种主要元素的成分分布进行了表征并 验证其准确性,LIBS-OPA 凭借其较高的空间分辨率完成了 增材制造样品的逐层分析,通过对比成分分布结果对制备方 案作出选择并对两块样品重复出现的裂纹成因进行了分析, 该研究对增材制造工艺的改进起到指导作用。

1 实验部分

1.1 样品制备

以 316L/JY-Fe45A 两种不锈钢粉末(北京卓合联科贸有 限公司)作为原料,其化学成分见表 1。使用激光增材制造设 备(LSF-6000,西北工业大学),选用 30CrMnSiNi2A 航空高 强钢为底座,经其自动多路气动送粉装备自动配料送粉,实 现逐层激光熔覆。预期制备出样品底层为100%316L粉末制 成(高度5mm),中间为两种粉末混合区域(高度20mm), 由下至上316L粉末占比从100%到0%线性变化,顶层 100%JY-Fe45A粉末制成(高度5mm),最终实现样品沉积面 上各元素含量沿沉积方向呈梯度分布。共设定两种多通道送 粉程序对目标成分梯度样品进行制备,制备出1*和2*两个 成品工件。

1.2 仪器设备与硬件参数

激光诱导击穿光谱金属原位分析仪(LIBSOPA-200 钢研 纳克检测技术股份有限公司),仪器配备 Nd:YAG 泵浦固 体激光器,波长1064 nm,脉冲宽度 8 ns,罗兰圆结构分光 系统,光电倍增管 PMT 检测器,Sigma 二维平台(精度 1 μm)。激光通过透镜聚焦于样品表面产生等离子体,检测器 收集等离子体中的光谱信息后经过光栅分光得到各元素的光 谱强度,此时通过样品室中二维平台的电机位置对激发区域 进行定位,经过二维平台的不断移动最终完成样品表面成分 分布扫描。

表 1 316L/JY-Fe45A 粉末以及底座元素成分含量(%) Table 1 The element content of 316L/JY-Fe45A powder and base part (%)

					/0	P	P	- () 0)		
材料名称	Cr	Ni	Mn	Мо	Si	Fe	Со	С	Р	S
316L	16.56	10.02	1.16	2.05	0.46	余	0.23	0.015	0.033	0.018
JY-Fe45A	17.87	2.58	0.23	0.10	0.96	余	0.025	0.13	0.010	0.007
30CrMnSiNi2A 底座	1.06	1.53	1.07	/	1.10	余	/	0.30	0.014	0.005

1.3 样品分析区域和采集参数

沿成分梯度方向对样品进行切割,使用 800 目砂纸对工 件纵剖面打磨并抛光,在优化的仪器参数与激发条件下,设 置剥蚀点间距为 200 μm,对样品沉积面进行面扫描并进行 定量分析。1[#]和 2[#]样品的分析区域见图 1(a)和(b)中方框所 示区域,1[#]样品扫描面积 48 mm(X)×27.6 mm(Y),采集 14 720 个点的光谱数据,2[#]样品扫描面积 43.2 mm(X)× 28.2 mm(Y),采集 13 536 个点的光谱数据。



图 1 样品分析区域 (a):1[#]样品;(b):2[#]样品 Fig.1 Sample analysis area (a): No.1[#] sample;(b): No.2[#] sample

2 结果与讨论

2.1 分析条件的优化

增材制造样品中含氧量略高于传统熔铸工艺制备的样品,导致激发样品得到的光谱信号降低。激光光源稳定性相 对较差,为提高分析的空间分辨率,应尽可能选择小的分析 光斑,但光斑较小时,定量分析的精确度和准确度会受到较 大影响,因此需要对仪器参数和激发条件进行优化。控制单 一变量,兼顾激光能量、光谱信号的强度以及稳定性分别对 泵浦灯电压、调Q延时、样品室气压、光斑尺寸、激光剥蚀 次数进行优化。其中样品室氩气压力与光谱信号强度以及稳 定性的关系见图 2(a)和(b),随着样品室气压升高各元素强 度先升高后降低且在强度最高时信号稳定性最好。分析认为 当气压过小时,等离子体膨胀、冷却较快导致元素特征谱线 强度降低,适当的气压可以抑制等离子体膨胀促进能量交 换,当气压过大时,等离子体内部通过碰撞释放能量增多, 发出的光谱信号减弱^[7],此外过大的氩气流量会在样品室内 形成涡流,影响信号的稳定性。其他条件的优化与此过程相 似不一一列出,最终选用激光灯电压 1.32 kV,调Q延时 280 µs,样品室氩气气压 6 300 Pa,激发光斑直径 200 µm,0 次预剥蚀,积分 15 次剥蚀作为最佳分析条件。

2.2 校准曲线与检出限

使用元素种类以及含量匹配的不锈钢标准样品 BCS/ SS. CRM 469—475(BAS 分析样品),GBW01659—01665(钢 研纳克检测技术股份有限公司)绘制 Cr 298.9 nm,Ni 218.5 nm,Mn 293.3 nm,Mo 203.8 nm,Si 212.4 nm,P 178.3 nm,C 193.1 nm,Co 384.5 nm 的校准曲线。选择光谱标准 样品纯铁 GBW01401b[NCS 010022—2017(D)]作为空白样 品,经过 800 目砂纸打磨抛光,使用优化后的条件分析,共 计采集 10 组分析数据,以背景等效浓度与 3 倍空白标准偏 差之和计算检出限,背景等效浓度与 10 倍空白标准偏差之 和计算测定下限。各元素的校准曲线信息以及检出限、测定



图 2 样品室气压对元素信号的影响

(a): 气压对信号强度影响; (b): 气压对信号稳定性影响

Fig. 2 Influence of Sample chamber pressure on element signal

(a): Influence of pressure on signal intensity; (b): Influence of pressure on signal stability

下限见表 2。可见除 P 外其他元素校准曲线的 R² 均超过 0.99, 且测定下限可以满足测试需求。

2.3 成分梯度不锈钢样品的成分分布结果

在上述条件的优化下,对两块样品纵剖面进行扫描,1*

和 2^{*} 样品纵剖面 Ni, Mn, Mo, Si, C, Co, Cr 和 P 元素成分 二维分布以及线分布(X 轴为成分梯度方向距离底座的距离, Y 轴为元素含量%)分别如图 3 和图 4 所示。



图 3 1[#] 样品中 Ni, Mn, Mo, Si, C, Co, Cr, P 的含量二维分布图和线分布图 Fig. 3 2D Content distribution and line distribution of Ni, Mn, Mo, Si, C, Co, Cr, P for No. 1 sample



图 4 2[#] 样品中 Ni, Mn, Mo, Si, C, Co, Cr, P 的含量二维分布图和线分布图 Fig. 4 2D Content distribution and line distribution of Ni, Mn, Mo, Si, C, Co, Cr, P for No. 2 sample

表 2 元素工作曲线与检出限、测定下限 Table 2 Elemental working curveand detection limit. lower limit of measurement

元素	线性关系	R^2	检出 限/%	测定下 限%
Cr	$y=0.028x^2+0.16x-0.0026$	0.999 1	0.003 4	0.007 9
Ni	$y=0.093x^2-0.033x+0.0011$	0.998 9	0.0051	0.015 5
Mn	$y=0.005 \ 3x^2+0.003 \ 5x+0.000 \ 9$	0.998 5	0.001 3	0.003 1
Mo	$y=0.005 \ 3x^2+0.001 \ 2x+0.000 \ 023$	0.995 9	0.0012	0.004 0
Si	$y=0.006 \ 9x^2+0.000 \ 65x+0.001 \ 8$	0.992 7	0.010 8	0.0318
Р	$y = -0.002\ 7x^2 + 0.003\ 9x - 0.000\ 34$	0.980 2	0.0044	0.013 8
С	$y=0.30x^2-0.037x+0.0018$	0.994 7	0.0047	0.013 3
Со	$y = -0.014x^2 + 0.022x - 0.0027$	0.998 3	0.003 0	0.0037

2.4 分析结果的验证

2.4.1 成分分布趋势的验证

为验证 LIBS-OPA 扫描结果中的成分分布趋势,使用 Spark-OPA(钢研纳克检测技术股份有限公司制造)对 1[#]样 品进行分析,由于火花斑点较大无法分析距离样品边缘太近 的位置,因此可分析长宽均较 LIBS 小 5 mm 左右,选取 30 mm(X)×24 mm(Y)区域内主要成分梯度元素 Ni, Mn 和 Mo 进行了成分分布分析,其二维分布结果见图 5。选取相同位 置的 LIBS-OPA 与 Spark-OPA 线分布结果进行对比,对比结 果见图 6。从二维分布图中可以看出 LIBS-OPA 扫描结果的 精细度明显优于 Spark-OPA,能更精确的反映样品表面成分 变化趋势。从线分布对比中可以看出两种表征方式给出的成 分线分布趋势较为接近,但由于火花斑点较大,分辨率较 低,曲线更加平滑。

2.4.2 定量结果的验证

直读光谱激发点直径约为3 mm,LIBS激发光斑直径约 为0.2 mm,故直读光谱的激发斑点面积是LIBS激发面积的 200 倍以上。由于工件纵剖面内成分变化较快,直读光谱无 法为较小区域内提供准确的定量值与LIBS-OPA定量值进行 对比,故将2[#]样品底座切除,使用Thermo Scientific ARL-4460 火花直读光谱对工件的未经过混粉的上下表面进行定 量分析。在优化后的条件下,同样使用LIBS-OPA对2[#]样品 的上下表面进行定量分析,每组采集点数为3×3 阵列,上下 表面各激发十组,计算十组定量数据的平均值。两种定量方 法的定量值见表3,各元素的定量分析结果基本一致。

2.5 增材制造样品成分分布研究与应用

2.5.1 对增材制造样品逐层分析

从图 4 的 Ni 元素成分二维分布图中可以明显看出元素 含量的变化和分层,图 7 为 2[#] 样品分析区域中 X=8~14 mm, Y=15~20 mm处 Ni 元素成分二维分布图,从图中可 以看出 7 层不同混合比例的粉末逐层熔融、沉积的轮廓。同



图 5 1[#] 样品中 Ni, Mn 和 Mo 的含量二维分布

Fig. 5 2D Content distribution of Ni, Mn, Mo for No. 1 sample



图 6 两种方法线分布结果对比 Fig. 6 Comparison of line distribution results of two methods

	表 3	定量分	析结果	
Fable 3	Quar	ntitative	analysis	results

		上表面		下表面			
元素	LIBS-OPA 分析结果/%	火花直读光谱仪 分析结果/%	相对偏差 /%	LIBS-OPA 分析结果/%	火花直读光谱仪 分析结果/%	相对偏差 /%	
Mo	0.026	0.023	13.0	2.18	1.99	9.5	
Si	0.96	0.88	9.1	0.44	0.37	18.0	
Ni	2.51	2.69	6.7	10.21	9.93	2.8	
Mn	0.25	0.22	13.0	1.15	1.01	13.0	
Cr	17.86	18.22	2.0	16.68	16.27	2.5	
С	0.12	0.11	9.1	0.020	0.017	17.0	
Р	0.022	0.019	15.0	0.27	0.33	18.0	
Со	0.19	0.21	9.5	0.022	0.028	21.0	



图 7 2[#] 样品 Ni 元素成分二维分布图 Fig. 7 2D Content distribution of Ni for No. 2 sample

时可以看出层与层之间的元素含量呈波浪状分布,这是制造 时激光产生的熔池使制造层与前一层之间的物质和成分产生 少量交换的结果。激发光斑的直径为 200 μm,样品中成分分 层的高度约为 0.7 mm,与每层熔覆道厚度 0.5~1.0 mm 相 吻合。可见 LIBS-OPA 实现了增材制造样品的逐层分析,可 以对较大的样品表面区域内进行精细化的成分定量扫描。 2.5.2 对增材制造工艺的指导

1^{*}样品纵剖面中各元素含量沿沉积方向呈峰谷交错式 分布,且各元素含量变化趋势一致见图 3,与预期的元素含 量梯度不同;2^{*}样品的元素含量沿沉积方向呈线性分布见图 4,说明2^{*}样品的配料送粉工艺更适合成分梯度样品的制 造。常规分析手段表征1^{*}样品时,只能发现成分梯度异常情 况,但无法得知是制造缺陷导致局部区域成分异常还是制造 工艺不适用导致的整体成分异常。可见 LIBS-OPA 可以提供 较为详细的工件成分分布结果,便于制备工艺的对比与优 化。

2.5.3 增材制造缺陷成因的分析

1*和2*样品分别在各自扫描区域Y=12.5~17.5 mm, Y=8.0~12.0 mm产生横向裂纹带,见图8。由图3、图4中 线分布结果可知两块样品裂纹带区域各元素含量均在相似的 范围内变化,其中Ni的含量范围均在6%~8%。结合扫描 电镜能谱对裂纹区进行观察,裂纹周围区域的形貌和成分如 图9(a)和(b)所示,经过分析,认为裂纹的产生可能与该区 域为马氏体与奥氏体的过渡区有关,因此在异种金属粉末送 粉打印的设计阶段,需要注意选择性质较为匹配的金属粉末 作为原料。可见 LIBS-OPA 的成分分布结果还可以协助分析 和判断工件缺陷的成因。



图 8 样品表面裂纹带 (a):1[#]样品;(b):2[#]样品

Fig. 8 Crack band on sample surface

(a): No. 1 sample; (b): No. 2 sample



图 9 裂纹区域分析

(a):裂纹区域形貌;(b):裂纹区域成分;(c):1[#]样品裂纹区域Ni含量;(d):2[#]样品裂纹区域Ni含量

Fig. 9 Analysis of cracked area

(a): The morphology of the cracked area; (b): The composition of the cracked area;

(c): Line distribution of Ni element content for No. 1 sample; (d): Line distribution of Ni element contentfor No. 2 sample

3 结 论

将配备罗兰圆光学系统和 PMT 检测器的激光诱导击穿 光谱仪用于增材制造成分梯度不锈钢样品成分分布的表征, 经仪器参数与激发条件的优化后,通过光谱定点分析以及高 精度扫描实现了大尺度成分分布分析并获得了成分定量分析 结果。得到了不同配料送粉工艺制备出的样品沉积面中 8 种 主要元素的成分分布定量信息,分析结果同 Spark-OPA 以 及火花直读光谱仪分析结果对照一致性较好,其成分分布空 间分辨率明显优于 Spark-OPA。根据成分信息对成分梯度不 锈钢样品制备工艺进行了选择,在分布结果中可以观察到粉 末逐层熔融沉积的轮廓,成分的分层高度与熔覆道高度较为 一致,说明 LIBS-OPA 凭借较高的空间分辨率可以实现增材 制造样品的逐层分析。

两块样品分析区域中均出现横向的裂纹带,通过裂纹带 区域成分分布结果(Ni含量在6~8%),配合扫描电镜能谱 结果分析其成因可能与该区域为马氏体与奥氏体过渡区有 关,反映了在异种金属粉末送粉打印的原料选择阶段,原料 匹配的重要性。本研究对增材制造工艺以及参数的改善方面 有着重要的指导意义。

References

- [1] YAO Yan-sheng, WANG Jun, CHEN Qing-bo, et al(姚燕生,汪 俊,陈庆波,等). Laser & Optoelectronics Progress(激光与光电子学 进展), 2019, 56(10): 45.
- [2] LI Ang, LIU Xue-feng, YU Bo, et al(李 昂,刘雪峰,俞 波,等). Chinese Journal of Engineering(工程科学学报), 2019, 41(2): 159.
- [3] CHENG Jun-ting, CHANG Tian-rui(程俊廷,常天瑞). China Plant Engineering(中国设备工程), 2018, (20): 181.
- [4] LI Dong-ling, LU Yu-hua, JIN Cheng, et al(李冬玲, 卢毓华, 金 呈, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(1): 14.
- [5] SHAO Hui-qi, RUAN Qiang, LIU Yan, et al(邵慧琪, 阮 强, 刘 燕, 等). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2015, 35(4): 1.
- [6] LI Dong-ling, ZHANG Yong, WANG Hai-zhou, et al(李冬玲,张 勇,王海舟,等). Journal of The Chinese Rare Earth Society(中国稀 土学报), 2014, 32(1): 76.
- [7] LIU Zheng, JIA Yun-hai, LI Sheng(刘 正, 贾云海, 李 胜). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2016, 36(6): 1.
- [8] ZHAO Lei, JIA Yun-hai, YUAN Liang-jing, et al(赵 雷,贾云海,袁良径,等). Metallargical Analysis(冶金分析), 2013, 33(4): 1.

- [9] LI Dong-ling, CHENG Hai-ming, SI Hong, et al(李冬玲, 程海明, 司 红, 等). Metallurgical Analysis Metal Anal(冶金分析), 2012, 32(10): 37.
- [10] LI Lei, NIU Hong-fei, LIN Jing-jun, et al(李 磊,牛鸿飞,林京君,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(9): 2951.

Study on the Element Distribution of Gradient Stainless Steel Samples Prepared by Additive Manufacturing and Its Application Based on Laser Induced Breakdown Spectroscopy

LIU Zong-xin^{1,2} , SHEN Xue-jing^{1,2\,*} , LI Dong-ling^3 , ZHAO Lei^{1,2}

1. Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China

2. Beijing Key Laboratory of Metallic Materials Characterization, Beijing 100081, China

3. The NCS Testing Technology Co., Ltd., Beijing 100081, China

Abstract Additive manufacturing technology is often used to prepare complex metal parts due to its high processing speed, high precision, and there is no need for molding for shaping. The preparation of component gradient samples is more popular in the manufacture of metal additives, Since the technology is not yet mature. There are often many defects in the workpiece. It is very important for the quality monitoring of additive manufacturing products to make the study of component distribution characterization method, which is suitable for additive manufacturing samples. The macroscopic component distribution characterization methods are mainly composed of Laser-induced breakdown spectroscopy combined with original position statistical distribution analysis (LIBS-OPA) and Spark source atomic emission spectroscopy combined with original position statistical distribution analysis (Spark-OPA), due to the large excitation spot, Spark- OPA is not suitable for layer-by-layer analysis of additive manufacturing samples. LIBS-OPA has gradually been used to characterize the element distribution of metal block samples with the advantages of multi-element synchronous positioning analysis, high spatial resolution, large optional analysis area, small sample damage, This method can achieve high-precision composition distribution characterization of metal workpieces. In this paper, the composition distribution of gradient stainless steel samples prepared by additive manufacturing technology was studied by laser induced breakdown spectroscopy. By optimizing the instrument parameters and analysis conditions, the analytical sensitivity and signal stability was ensured. The optimum test conditions were selected as follows; laser lamp voltage 1.32 kV, Q-switching delay 280 µs, sample chamber argon pressure 6 300 Pa, spot diameter 200 µm, 0 pre-denudation, integration of 15 denudations. Under this condition, the calibration curves of Cr with spectrum line of 298.9 nm, Ni with spectrum line of 218.5 nm, Mo with spectrum line of 203.8 nm, Si with spectrum line of 212.4 nm, P with spectrum line of 178.3 nm, C with spectrum line of 193.1 nm, Co with spectrum line of 384.5 nm, and Mn with a spectrum line of 293.3 nm was plotted. Most element determination coefficients exceed 0.99, Two gradient stainless steel samples prepared with different multi-pass powder feeding processes were scanned by LIBS-OPA. The distribution information of eight elements in the deposition surface of the samples was obtained. The quantitative distribution results had good agreement with Spark-OPA, and the quantitative accuracy has been verified by spark direct reading spectrometer. The study achieved a layer-by-layer analysis of additive manufacturing samples and selected the sample preparation process by composition distribution results. At the same time, the causes of cracks in the samples were also discussed through the characterization results of composition distribution. This research can play a guiding role in the improvement and perfection of the manufacturing process.

Keywords Laser induced breakdown spectroscopy; Composition distribution; Additive manufacturing; Composition gradient stainless steel; Original position statistic distribution analysis

(Received Apr. 12, 2019; accepted Aug. 20, 2019)

^{*} Corresponding author