

LIBS 对钛合金焊缝中成分的原位统计分布分析表征

沈学静^{1,2}, 郭飞飞², 徐鹏², 崔飞鹏², 李晓鹏², 刘佳^{1,2}

1. 钢铁研究总院, 北京 100081

2. 钢研纳克检测技术股份有限公司, 北京 100081

摘要 钛合金凭借其强度高、耐蚀性好、耐热性高等特点已经被广泛应用于航天、海洋、生物医药等诸多领域, 其中 Ti-6Al-4V(TC4)合金的耐热性、强度、塑性、韧性、成形性、可焊性、耐蚀性和生物相容性均较好, 已成为钛合金工业中的王牌合金。钛合金在激光焊接时, 加入表面活性剂可以增加焊缝熔深、提高焊接效率、改善焊缝微观组织的不均匀性, 但是可能会改变熔合区和焊缝区中元素含量及其分布状态, 从而可能会对材料的性能产生一定的影响。运用 LIBS 分析技术对 TC4 钛合金焊接试样表面进行面扫描同步获得多元素成分信息, 同时结合原位统计分布分析方法(OPA), 实现了对钛合金母材、熔合区、焊缝成分及其分布状态的快速表征, 为活性剂的选择和焊接后钛合金的材料性能提供一种新的评价手段。选取了两个使用不同活性剂进行焊接的 TC4 钛合金薄板试样, 选取焊缝纵切面方向作为分析面, 采用 320 目的氧化铝砂纸进行表面处理, 利用 LIBSOPA 系统进行成分分布统计表征。首先, 对激发光斑和剥蚀条件进行条件优化, 最终选择 200 μm 的激发光斑、10 个预剥蚀脉冲 10 个剥蚀脉冲进行实验, 并建立了钛合金中 C, Al, V, Fe, Si 和 Ti 六个元素的校准曲线(其中 Si 元素主要来自活性剂); 然后对钛合金焊接样品进行了区域扫描, 并对元素含量和分布状态进行了统计表征。同时, 在钛合金焊接样品的不同部位进行分区取样, 采用高频红外法分析 C 元素含量, 并与 LIBSOPA 结果进行比对, 两种测试方法结果吻合。元素 Al, V, Fe, Si 和 Ti 分布结果与微束 X 荧光光谱法对应性较好。运用 LIBSOPA 技术实现了对钛合金母材、熔合区、焊缝中多元素的成分分布表征, 为快速判定钛合金焊缝中成分及分布状态提供了全新的评价表征手段。

关键词 LIBS; 原位统计分布分析; 钛合金; 焊缝; 成分分布分析

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)12-3869-07

引言

钛合金虽然发展时间短, 但由于它具备耐热性、耐蚀性、弹性、抗弹性和成形加工性良好等特点^[1], 已经被应用于航天^[2]、海洋^[3-4]、生物医药^[5-6]等很多领域。焊接工作是钛合金实际应用时易发生材质失效的重要环节; 通过有目的地进行焊接工艺评定是焊接钛合金的前提。用激光焊接 TC4 钛合金样品, 选取均含有 Si 元素的两种活性剂覆盖于钛合金焊缝处进行焊接。活性剂的加入可以改善焊缝微观组织的不均匀性^[7], 但是可能会改变熔合区和焊缝区中元素含量及其分布状态, 从而可能会对材料的性能产生一定的影响。因此, 钛合金焊缝中元素含量及其分布状态的正确表征, 可以对活性剂的选择和焊接后钛合金的材料性能提供一种评价手段。目前研究元素成分分布的主要分析方法有扫描电子显微

镜能谱法、电子探针显微分析和微束 X 射线荧光分析等, 前两种方法均难以给出元素分布的定量分析结果, 微束荧光法对轻元素的定量较困难, 例如本实验中的涉及到的 C, Al 和 Si 元素。

LIBS 技术凭借其可分析较宽的波长范围, 可多元素同时快速分析, 以及较好的空间分辨能力等优势, 在钛合金分析^[8-11]和焊缝分析^[12]已有一些报道, 但还没有关于钛合金焊缝成分分析的文章。本文结合 LIBS 技术和 OPA 分析方法, 实现对钛合金母材、熔合区、焊缝的成分及其分布状态的快速表征, 为判定钛合金焊接的性能提供一种新的评价表征手段。

1 实验部分

1.1 仪器及参数

实验采用钢研纳克检测技术股份有限公司自主研发的

收稿日期: 2020-11-24, 修订日期: 2021-02-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB1103900)资助

作者简介: 沈学静, 女, 1974 年生, 钢铁研究总院教授级高级工程师

e-mail: shenxuejing@ncschina.com

LIBSOPA 分析仪 (LIBSOPA 200), 图 1 为 LIBSOPA 系统的原理图。主要由激光光源、分光系统、检测器、抽真空充氦气的密闭样品仓、样品控制扫描系统和光谱信号采集系统等组成。其中激光光源采用波长 1 064 nm 的 Nd:YAG 纳秒脉冲激光器, 频率 10 Hz、脉冲能量 85 mJ、曝光延时 245 μ s; 光谱分光系统采用 Paschen-Runge 光路结构, 分辨率优于 0.01 nm; 样品控制扫描系统为高精度二维移动控制台, 行程 85 mm \times 85 mm。

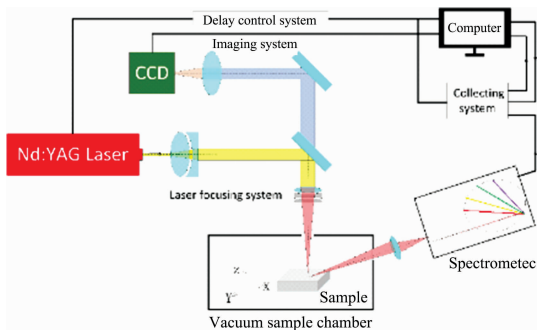


图 1 LIBSOPA 系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of LIBSOPA system

1.2 样品制备

待分析样品为 4 mm 厚的 TC4 钛合金板焊接样品, 两块钛合金板焊接交界处的上表面均匀涂抹活性剂, 然后采用激光焊手段焊接。钛合金成分参考标准 GB/T 3620.1—2007《钛及钛合金牌号和化学成分》中的 TC4。截取焊缝纵切面作为分析面, 分析焊缝深度方向的成分分布, 见图 2(a)所示。LIBSOPA 和微束 X 荧光的面扫描分析取样厚度为 13 mm, 其截面长度为 30 mm, 宽度即为钛合金板的厚度 4 mm; LIBSOPA 和微束 X 荧光的面扫描分析结束后, 按图 2(a)截取厚度为 3 mm 的样块作为高频红外法的实验样品, 然后按图 2(b)中 1—6 号分别在不同位置剪切约 0.1 g 的样品进行实验。

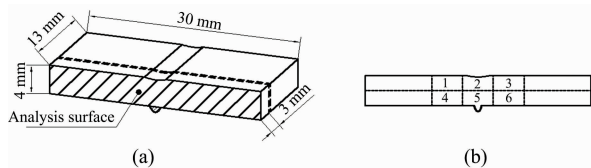


图 2 样品示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the sample

2 结果与讨论

2.1 LIBSOPA 定量表征方法的建立

测试数据的稳定性和工作曲线的线性是成分分布分析的基础, 使用 1# 钛合金焊接样品对 C, Al, V, Fe, Si 和 Ti 六种元素进行了条件优化实验。首先对激光激发的光斑和剥蚀条件进行了优化, 然后利用选定的标准样品建立了 LIBSOPA 定量表征钛合金的校准曲线。

2.1.1 激光光斑的选择

不同的激光光斑对信号的强度和稳定性均有影响, 从而

影响实验结果的准确性。通过改变机械光阑的直径改变激光光斑的大小, 最终选用 100~300 μ m 的激光光斑, 50 μ m 间隔进行实验, 每个光斑尺寸在样品不同位置激发 10 次并记录信号强度的平均值和 RSD, 结果见图 3 和图 4。由图 3 可知, 信号强度均随着光斑尺寸的增大而升高。由图 4 可知, 当光斑尺寸为 200 和 300 μ m 时, 大部分元素信号的 RSD 较小, 即稳定性最好, 但选择 300 μ m 时 C 和 Ti 的稳定性较差。并且考虑到样品测试宽度较小(约 2~3 mm), 小光斑可增加测试点数, 增加数据的测试可靠性, 因此实验最终选择 200 μ m 激光扫描光斑。

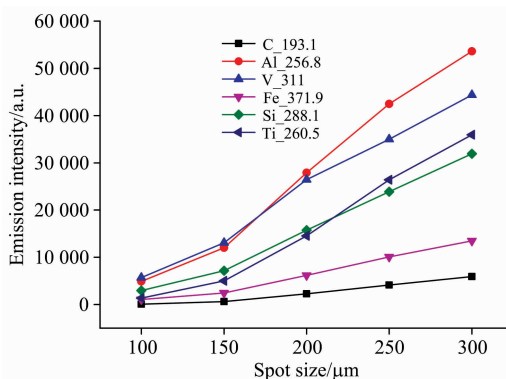


图 3 光斑直径与光谱信号强度的关系

Fig. 3 Relationship between spot size and spectral signal intensity

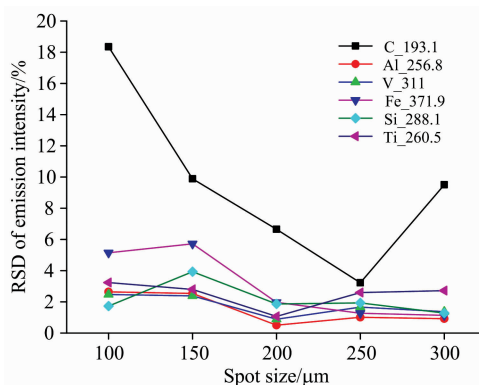


图 4 光斑直径与光谱信号稳定性的关系

Fig. 4 Relationship between spot size and spectral signal stability

2.1.2 剥蚀条件的选择

预剥蚀可以去除样品表面的污染物, 同时也会改变样品表面形貌从而降低等离子体光谱信号的收集难度。图 5 是在钛合金样品同一个位置连续激发 50 个脉冲, 分别采集每个脉冲的光谱强度信号, 建立剥蚀脉冲与光谱信号强度之间的关系, 由图可知当剥蚀次数大于 10 时, 元素信号强度趋于稳定。图 6 是对 50 个光谱信号按照激发顺序等分为 5 组, 分别平均, 并计算每组的相对标准偏差 RSD, 发现在 11—20 次剥蚀条件下强度最稳定。因此, 最终选用 10 次预剥蚀, 10 次采集剥蚀作为实验剥蚀条件。

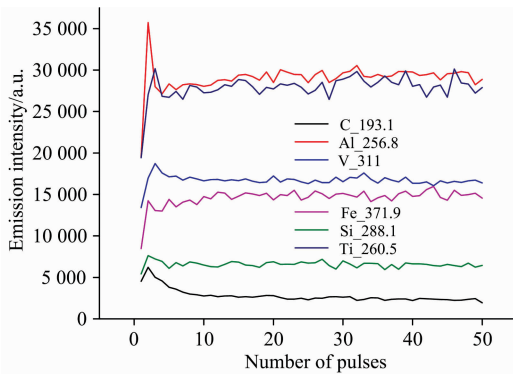


图 5 剥蚀脉冲与光谱信号强度的关系
Fig. 5 Relationship between ablation pulses and spectral signal intensity

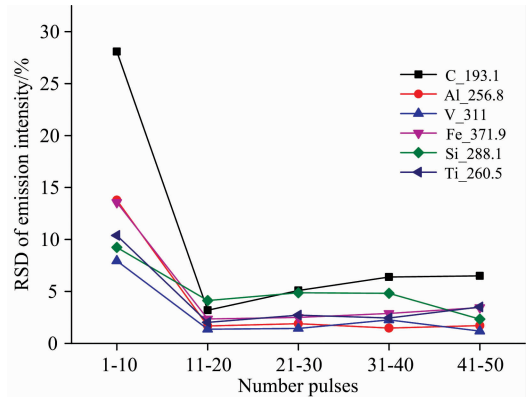


图 6 剥蚀脉冲与光谱信号稳定性的关系
Fig. 6 Relationship between ablation pulses and spectral signal stability

2.1.3 校准曲线

根据钛合金的材料特点和元素含量范围，选择标准物质 BS T-15, BS T-5A, IARM 178C, IARM261A, 101X Ti1 作为建立校准曲线的标准样品，其对应元素及含量见表 1，使用优化后的实验条件建立校准曲线，见图 7，校准曲线的线性相关系数均大于 0.98。

表 1 标准物质成分

Table1 Reference material composition

Element	Reference Material				
	BS T-15	BS T-5A	IARM 178C	IARM261A	101X Ti1
C	0.007	0.011	0.022	0.007	0.041 7
Al	6.23	6.33	5.44	3	3.08
V	(0.01)	4.1	5.43	2.48	—
Fe	1.02	0.17	0.66	0.19	0.035
Si	0.02	0.02	0.047	0.012	0.201

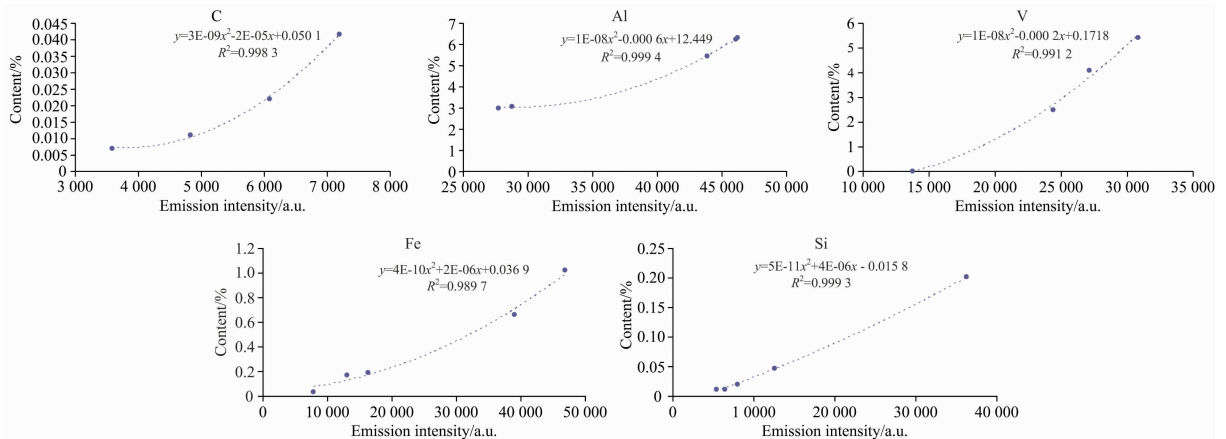


图 7 校准曲线
Fig. 7 Calibration curve

2.2 钛合金焊缝中成分的分布分析表征

采用 LIBSOPA 技术分别对 1# 和 2# 钛合金焊接样品进行面扫描，扫描区域面积为 8 mm×2 mm，如图 8 所示，完成对 C, Al, V, Fe, Si 和 Ti 的成分分布统计表征。同时，采用高频红外法对 1# 和 2# 钛合金焊接样品中的 C 元素进行分区分析；采用微束 X 荧光法作对 1# 和 2# 钛合金焊缝中 Al, V, Fe, Si 和 Ti 元素进行成分分布分析；最后，将高频红外法及微束 X 荧光法的测试结果与 LIBSOPA 测定结果进行对比分析。

2.2.1 钛合金焊缝中 C 元素的分布分析表征

采用 LIBSOPA 分别对 1# 和 2# 钛合金焊接样品中 C 元

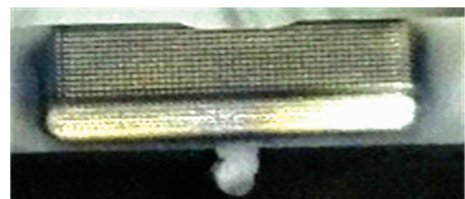


图 8 实际样品图及扫描方式
Fig. 8 Actual sample and scanning mode

素进行分布表征，二维成分分布图见图 9，图中用不同颜色标记不同的元素含量区域。由图可知钛合金中间焊缝区域 C

含量高于两侧母材区 C 含量, 焊接下端 C 含量高于焊接上端, 可能是由于焊接时 C 元素在高温作用下改变了分布状态。为了验证上述结论, 采用标准 GB/T 4698.14—2011 中推荐的高频红外法对实验用钛合金焊缝进行碳元素分析。将测试区域分为 1~6 六部分, 分别制取约 0.1 g 的试样作为高频红外法的测试样品, 见图 10。LIBSOPA 和 高频红外法对钛合金样品中不同区域 1—6 的含量分布趋势见图 11, 由图可见, 两种测试方法对 1[#] 和 2[#] 样品在 1—6 不同区域测试的 C 含量趋势相吻合, 说明可以采用 LIBSOPA 对钛合金焊接样品中 C 的分布状态进行表征。而且 LIBSOPA 相较于高频红外法可以更加直观地观察到 C 的分布状态。

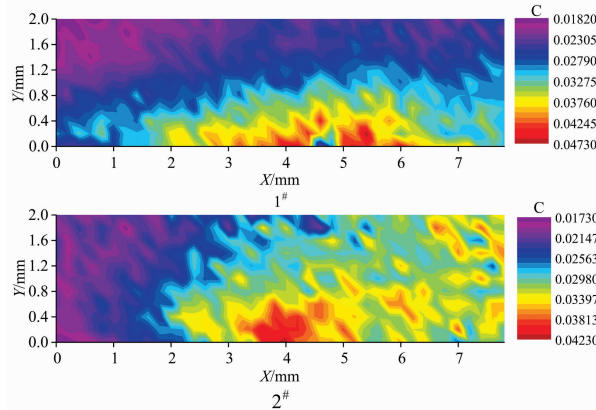


图 9 C 二维成分分布图-LIBSOPA

Fig. 9 Two-dimensional component distribution map of carbon-LIBSOPA

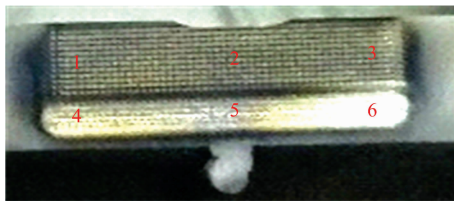


图 10 高频红外法取样示意图

Fig. 10 Schematic diagram of sampling for HF-IR absorption method

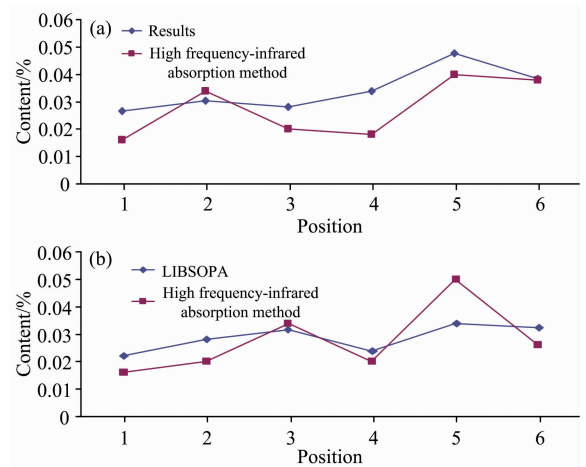


图 11 两种测试方法对 C 元素不同区域浓度对比
Fig. 11 Comparison of the carbon content in different regions with two test methods

2.2.2 钛合金焊缝中 Al, V, Fe, Si, Ti 元素的分布分析表征

图 12 为 LIBSOPA 对 1[#] 和 2[#] 钛合金焊接样品中 Al, V, Fe, Si 和 Ti 元素表征的二维成分分布图。由图可知 1[#] 样品元素 Al, Fe 和 Si 在焊缝处有明显偏析(即分布不均匀), 2[#] 样品元素 Al, Fe, Si 和 Ti 在焊缝处有明显偏析, 由于含 Si 活性剂的加入, Si 元素在焊缝处为正偏析, 其他元素由于受 Si 的影响表现为负偏析。而且两个样品中元素 Si 可明显观察到母材、熔合区、焊缝区元素分布的不同。表 2 为各元素含量范围及统计偏析度, 根据国标 GB/T 24213—2009 规定, 统计偏析度越大, 偏析越严重。由表 2 可知 1[#] 和 2[#] 样品中 Al 和 V 元素基本一致, 2[#] 样品中 Si 元素的含量范围和统计偏析度要远远大于 1[#] 样品, 表明 2[#] 样品使用的活性剂对焊接后钛合金焊接材料的成分分布影响更大。Si 元素的分布状态也导致 2[#] 样品中 Fe 和 Ti 元素在焊缝处的含量范围和统计偏析度大于 1[#] 样品, 从而可能导致钛合金焊接后性能有所差异。

实验采用微束 X 荧光技术对 1[#] 和 2[#] 钛合金焊接样品中 Al, V, Fe, Si 和 Ti 元素进行二维扫描, 元素的二维成分分布图见图 13, 发现 1[#] 样品未观察到偏析, 2[#] 样品中 Al, Si 和 Ti 在焊缝处存在偏析。

表 2 各元素含量范围及统计偏析度

Table 2 Content range and statistical segregation degree of each element(%)

Element	1 [#]		2 [#]	
	Content range	Statistic segregation	Content range	Statistic segregation
Al	5.548~6.276	0.017	5.738~6.388	0.017
V	3.552~4.298	0.030	3.720~4.390	0.030
Fe	0.045~0.083	0.082	0.038~0.114	0.136
Si	0.008~0.093	1.883	0.010~1.610	25.84
Ti	89.44~90.58	0.002	87.85~90.35	0.004

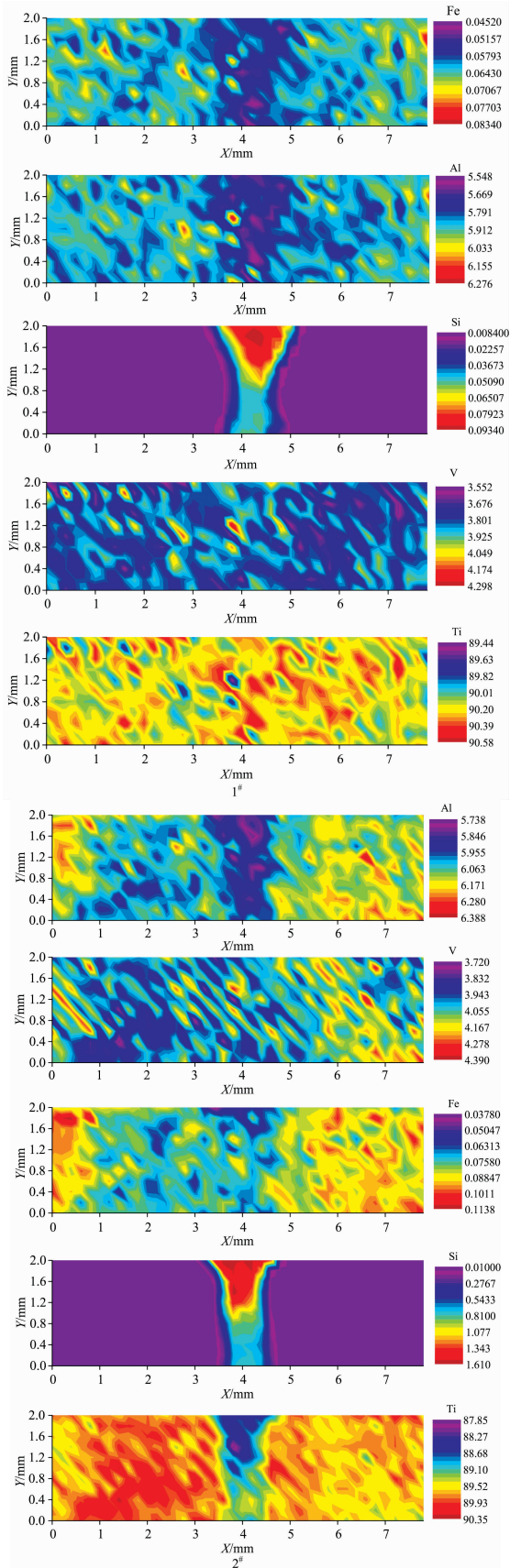


图 12 二维成分分布图-LIBSOPA

Fig. 12 Two-dimensional component distribution maps-LIBSOPA

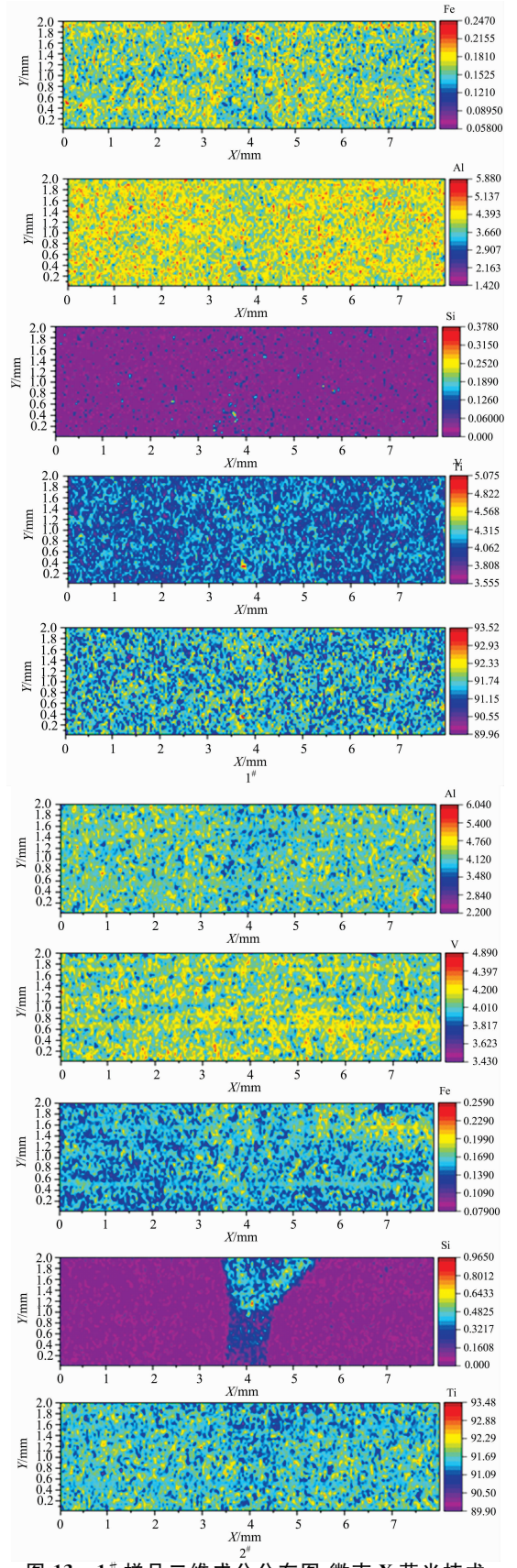


图 13 1# 样品二维成分分布图-微束 X 荧光技术

Fig. 13 Two-dimensional component distribution maps-

microbeam X-ray fluorescence spectrometry

LIBSOPA 技术和微束 X 荧光技术对 2# 样品的元素 Al, Si 和 Ti 的分布分析结果一致, 都可观察到母材和焊缝区的元素分布变化, 验证了 LIBSOPA 方法的可靠性, 但 LIBSOPA 的二维成分分布图对钛合金母材、熔合区和焊缝区的差异区分更加明显。而微束荧光获得的 1# 样品的元素分布图观察不到变化, 母材和焊缝中的成分差异没有体现出来, 而用 LIBSOPA 进行扫描分析时, 1# 样品可看到明显的元素分布变化, 母材和焊材之间的差异很清晰的展现。这是由于微束荧光对轻元素(如 Al 和 Si)的检测灵敏度较低, 当元素成分含量较低且相差不大时, 则无法体现二者含量之间的差异。因而, LIBSOPA 技术在分析灵敏度方面具有显著的优

势, 更加适合于对钛合金焊接样品的成分分布分析的特征。

3 结 论

采用 LIBSOPA 技术对钛合金中 C, Al, V, Fe, Si 和 Ti 六个元素的激发条件进行了优化, 并建立了校准曲线。同时对钛合金焊接样品的母材、熔合区及焊缝区进行区域扫描并对各元素成分分布状态进行了表征, C 元素的分布结果与高频红外法结果吻合。Al, V, Fe, Si 和 Ti 元素的分布结果与微束 X 荧光技术基本吻合。研究表明, LIBSOPA 技术可以为快速判定激光焊接时使用的活性剂种类和钛合金焊缝中的成分及分布状态提供全新的思路和表征手段。

References

- [1] JIN He-xi, WEI Ke-xiang, LI Jian-ming, et al(金和喜, 魏克湘, 李建明, 等). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2015, 25(2): 280.
- [2] LI Yi, ZHAO Yong-qing, ZENG Wei-dong(李毅, 赵永庆, 曾卫东). Materials Reports(材料导报), 2020, 34(S1): 280.
- [3] LIN Jun-hui, DAN Zhen-hua, LU Jia-fei, et al(林俊辉, 谈振华, 陆嘉飞, 等). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程), 2020, 49(3): 1090.
- [4] CHEN Jun, WANG Ting-xun, ZHOU Wei, et al(陈军, 王廷询, 周伟, 等). Titanium Industry Progress(钛工业进展), 2015, 32(6): 8.
- [5] Sever Gabriel Racz, Radu Eugen Breaz, Melania Tera, et al. Metals, 2018, 8(626): 1.
- [6] Zhang Laichang, Chen Liangyu. Advanced Engineering Materials, 2019, 21(1801215): 1.
- [7] HOU Ji-jun, DONG Jun-hui, BAI Xue-yu, et al(侯继军, 董俊慧, 白雪宇, 等). Transactions of the China Welding Institution(焊接学报), 2019, 40(10): 67.
- [8] LEI Tian-yu, ZHANG Yong, LIU Ying, et al(雷天宇, 张勇, 刘英, 等). Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属), 2018, 42(2): 199.
- [9] GAO Jun, LIU Ying, ZHANG Yong(高军, 刘英, 张勇). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 2016, 35(10): 1222.
- [10] LIU Zheng, JIA Yun-hai(刘正, 贾云海). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2017, 37(3): 1.
- [11] LIU Zheng, JIA Yun-hai, LI Sheng(刘正, 贾云海, 李胜). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2016, 36(6): 1.
- [12] Doraciak P, Bunting A, Lampke T. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 480(1): 1.

Original Position Statistic Distribution Analysis (OPA) and Characterization of Components in Titanium Alloy Welding Sample by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

SHEN Xue-jing^{1, 2}, GUO Fei-fei², XU Peng², CUI Fei-peng², LI Xiao-peng², LIU Jia^{1, 2}

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

2. NCS Testing Technology Co., Ltd., Beijing 100081, China

Abstract Titanium alloys have been used in many fields such as aerospace, marine, biomedicine, etc. due to their high strength, good corrosion resistance, and high heat resistance. Due to the heat resistance, strength, plasticity, toughness, formability, weldability, corrosion resistance and biological phase of Ti-6Al-4V (TC4) alloy. It has become the best alloy in the titanium alloy industry. When titanium alloy is welded by laser, when a surfactant is added, weld penetration can be increased, welding efficiency is improved, and the unevenness of the weld microstructure is improved, but the content and distribution of elements in the fusion zone and weld zone may be changed. So the performance of the material may be affected. In this paper, laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) analysis technology is used to scan the surface of TC4 titanium alloy welding specimens to obtain multi-element composition information simultaneously. At the same time, combined with the original position statistic distribution analysis method (OPA), the composition and its distribution state of base material, fusion zone, weld composition of titanium alloy can be quickly characterized, and a new evaluation method will be provided for the selection of the active agent and the material properties of titanium alloy after welding. In this paper, two different active agents are selected to weld the TC4 titanium alloy sheet. The longitudinal section of the weld is used as the analysis surface, 320 mesh alumina sandpaper is used for surface treatment LIBSOPA system is used for composition distribution analysis. Firstly, the condition optimization experiment was carried out on the excitation spot and ablation conditions. Finally, the 200 μm excitation spot, 10 pre-ablation pulses and 10 ablation pulses were selected for the experiment; secondly, the calibration curves of C, Al, V, Fe, Si, Ti six elements were established (Si element mainly comes from the active agent), and then the area scanning of the titanium alloy welding samples was finished, and the element content and distribution state were characterized. Samples were taken from different parts of the titanium alloy welding samples, and the high-frequency infrared method was used to analyze the C element content, which verified the correctness of the LIBSOPA technology analysis C results. The distribution results of the elements Al, V, Fe, Si and Ti correspond to the microbeam X-ray fluorescence spectrometry. In this paper, LIBSOPA technology is used to characterize the composition distribution of multiple elements in the titanium alloy base metal, fusion zone and weld, which provides a new evaluation and characterization method for quickly determining the composition and distribution status titanium alloy weld.

Keywords Laser-induced breakdown spectroscopy; Original position statistic distribution analysis; Titanium alloy; Weld; Components distribution

(Received Nov. 24, 2020; accepted Feb. 15, 2021)