

基于远程 LIBS 技术的镍基高温合金成分分析方法的研究

王亚文^{1,2,3}, 张勇⁴, 陈雄飞^{1,2,3}, 刘英^{1,2,3}, 赵珍阳⁴, 叶明国⁵, 许玉兴⁶, 刘鹏宇^{1,2,3*}

1. 有研科技集团有限公司国家有色金属及电子材料分析测试中心, 北京 100088
2. 国合通用测试评价认证股份公司, 北京 101400
3. 北京有色金属研究总院, 北京 100088
4. 山东东仪光电仪器有限公司, 山东 烟台 264670
5. 中国科学院山东综合技术转化中心烟台中心, 山东 烟台 264003
6. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033

摘要 基于自行设计搭建的远程激光诱导击穿光谱(LIBS)系统, 完成了远程 LIBS 的聚焦特性分析, 并对远程 LIBS 技术应用于镍基高温合金成分分析的实验方法进行了研究。该 LIBS 系统具备激光发射光路和信号采集光路同轴且独立变焦的特点, 通过自动聚焦, 可实现 1~10 m 的远程分析。研究表明: 受激光聚焦焦深的影响, 等离子体光信号可探测范围随系统工作距离的增大而增大, 即系统对聚焦精确度的要求降低; 同时, 烧蚀斑点尺寸增大导致的功率密度减小及信号采集立体角的减小, 会使得谱线强度随工作距离的增大成四次方反比关系衰减。分别使用无内标的标准曲线法和有内标的标准曲线法建立了 GH4169 镍基高温合金中 Ni, Cr, Nb, Mo, Ti 和 Al 六种元素的标准曲线, 有内标的标准曲线的拟合优度 R^2 (0.999 7, 0.999 4, 0.998 7, 0.999 1, 0.998 1 和 0.999 7) 明显优于无内标的标准曲线 (0.953 2, 0.876 6, 0.897 4, 0.914 5, 0.938 4 和 0.991 6)。对比了 LIBS 和 X 射线荧光光谱(XRF)两种分析技术, 对于常量元素 Ni, Cr, Nb 和 Mo, 两种方法的相对标准偏差分别在 1.74%~3.90% 以及 0.10%~0.52%, 相对误差分别在 0.21%~0.92% 以及 0.64%~2.25%; 对于微量元素 Ti 和 Al, 两种方法的相对标准偏差分别为 5.58%, 4.15% 以及 2.39%, 5.64%, 相对误差分别为 2.75%, 2.93% 以及 4.68%, 2.39%。由于激光诱导等离子体的不稳定性、烧蚀样品量少的特点, 远程 LIBS 方法的精密度稍逊于 XRF 方法, 但 LIBS 方法通过重复多次测量, 可以有效减小测量误差, 表明 LIBS 技术应用于镍基高温合金的远程在线分析具有一定的可行性。

关键词 激光诱导击穿光谱; 远程; 焦深; 标准曲线法

中图分类号: O657.319 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)02-0603-06

引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)是 20 世纪 60 年代发展起来的一种以激光为激发源的原子发射光谱^[1]。由于激光定向发光、发散角小及高亮度的特性, LIBS 具有无需样品预处理、非接触、远程及在线分析等独特优势^[2-3], 在冶金在线分析^[4]、废旧金属回收^[5]、核材料在线检测^[6]以及地质勘探^[7]等领域有巨大应用潜力。

Gudmundsson 等^[8]使用 EA-2000 LIBS 对铝液中的微量元素进行了分析, 测得 Fe, Si, Cu, Cr, Mn, Sn, Ni, Ti, V

和 Ga 标准曲线的相关系数为 0.970~0.999, 相对误差(RE) 2.5%~5%。Sun 等^[9]使用自主研发的 LIBS 系统在冶炼现场对 2.8 m 处的熔融钢液中的 Si, Mn, Cr, Ni 和 V 进行了定量分析。Ahamer 等^[10]采用 LIBS 方法对钢渣中的 P_2O_5 进行了在线分析。有研究使用 LIBS 方法定量分析了熔融铝液中 Si, Fe, Cu, Mn 和 Ti, 相对标准偏差(RSD)在 2% 左右。

LIBS 已成功应用于钢铁以及铝合金生产过程的在线质量控制, 但在高温合金方面的应用鲜有报道。Zhao 等^[11]使用 LIBS 系统在线分析了熔融镍基合金中的 Cr 和 Al (含量在 4%~15%), 元素含量分布范围较小。本研究将基于自行设计和搭建的 LIBS 系统对 GH4169 镍基高温合金中的六种元

收稿日期: 2021-01-06, 修订日期: 2021-02-01

基金项目: 国家新材料测试评价平台建设项目(TC170A5SU)资助

作者简介: 王亚文, 女, 1995 年生, 北京有色金属研究总院硕士研究生 e-mail: wangyawen3848@163.com

* 通讯作者 e-mail: liupengyu@cutc.net

素(含量在 0.14%~60.00%)进行远程定量分析,并结合理论分析对远程 LIBS 的聚焦特性进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器与样品

1.1.1 远程 LIBS 系统的设计与搭建

图 1 所示为设计搭建的远程 LIBS 系统的光路结构图。Nd:YAG 激光器(Beamtech Optronics Co., Ltd., Dawa-300, 波长 1064 nm, 脉冲宽度 7 ns, 光束直径 7 mm)发出的激光脉冲先经两个反射镜反射,再由伽利略扩束镜(凹透镜尺寸 25.4 mm, 焦距 -150 mm; 凸透镜尺寸 25.4 mm, 焦距 300 mm)聚焦在样品表面,烧蚀样品产生等离子体。然后用卡塞格林望远镜(入射口径 200 mm, 主镜焦距 262.4 mm, 副镜焦距 93.1 mm)收集等离子体光信号,并通过光纤耦合至三通道光纤光谱仪(Avantes, AvaSpec-ULS2048-3-USB2, 200~440 nm 的波段,分辨率约为 0.1 nm)进行分光检测。

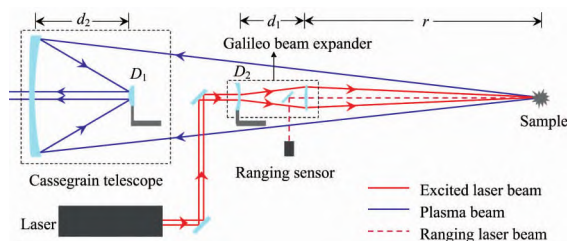


图 1 远程 LIBS 系统的光路结构示意图

Fig 1 Optical structure diagram of remote LIBS system

光路系统中,激光聚焦的凸透镜和望远镜主镜固定不动,凹透镜和副镜位于一维电动位移平台(精度 10 μm)上,位移平台可带动其沿光轴方向移动,从而实现 1~10 m 的远程分析。凹透镜和副镜在位移平台上的位置 D_1 和 D_2 可通过系统软件直接读出。系统设定,在位移平台的行程范围内,扩束镜间距 d_1 最大、望远镜间距 d_2 最小时分别为凹透镜和副镜的初始位置,即 D_1 和 D_2 分别为 0。

LIBS 系统还配备了激光测距装置,波长 638 nm 的激光经二向色镜 DM(波长小于 900 nm 的光在此处发生反射,其余波长的光通过)反射后和激光共轴,这样设计的目的有两个,一是测量工作距离 r ,二是对激光烧蚀的位置进行精确定位,可实现自动对焦功能。

1.1.2 标准物质与测试样品

采用 GH4169 镍基高温合金光谱分析用系列标准物质(北京航空材料研究院,编号 GBW010081—GBW010085)作为实验用标准物质,采用 GH4169 镍基高温合金光谱分析用单点标准样品(上海材料研究院,编号 YSBS41503—2012)作为测试样品对该方法的精密度和准确度进行评价,上述标准物质/标准样品中各元素的标准值如表 1 所示。

实验在激光能量 80 mJ、频率 4 Hz、延迟时间 1.8 μs 、积分时间 1.05 ms 的优化工作参数下进行。由于 LIBS 中激光诱导的等离子体存在一定的不稳定性^[12-13],且分析前没有进行样品预处理,故采集谱图时先对样品进行 20 次预剥蚀,

再连续激发 30 次,最终记录 30 次的累加谱图。

表 1 GH4169 光谱分析标准物质/标准样品标准值(Wt%)

Table 1 Standard values of GH4169 reference materials

Number	Ni	Cr	Mo	Nb	Al	Ti
GBW010081	43.89	22.21	4.03	6.79	0.68	1.42
GBW010082	48.60	20.14	3.57	6.06	0.62	1.21
GBW010083	52.47	18.46	3.08	5.15	0.41	0.94
GBW010084	56.67	16.86	2.70	4.51	0.31	0.75
GBW010085	60.00	14.87	2.29	3.85	0.14	0.59
YSBS41503—2012	52.27	18.56	3.28	5.15	0.635	1.03

2 结果与讨论

2.1 远程 LIBS 的聚焦特性研究

2.1.1 焦深的研究

实验以测试样品 YSBS41503—2012 为研究对象,以谱线 Ni II 221.65 nm 的强度为指标,共找到十种工作距离下凹透镜和副镜的最佳位置,并绘制图 2。由于定义 d_1 最大、 d_2 最小时分别为凹透镜和副镜的初始位置,扩束镜模型和望远镜模型呈现出相反的变化趋势。根据 D_1 、 D_2 与工作距离的函数关系可以建立自动聚焦的数学模型。由图 2 可知,工作距离较小时,其对于 D_1 和 D_2 的变化不是很敏感;工作距离较大时, D_1 和 D_2 的微小变化就能使得聚焦位置发生显著的变化。假设工作距离的不确定度为 Δr ,则 D_1 和 D_2 的不确定度随着工作距离的增大而减小。即工作距离越大,系统对聚焦的精确度要求越低。

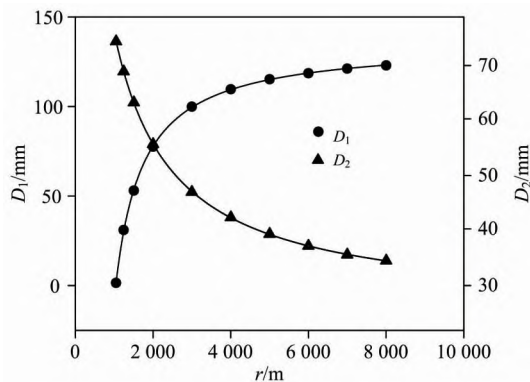


图 2 不同工作距离下最佳的 D_1 和 D_2

Fig 2 The best D_1 , D_2 at different working distances

上述现象主要因激光的衍射造成,衍射的程度可以通过焦深 DOF 体现。DOF 是指在一定的工作距离下能够探测到等离子体光信号的距离范围。实验以等离子体光信号由最强降至十分之一为阈值度量了不同工作距离下 DOF^[3]。方式如下: D_1 和 D_2 固定不动,缓慢移动样品并观察谱线强度量度的变化,在焦点位置的两端找到谱线强度由最强降至十分之一的强度临界点,二者之间的距离即为焦深。图 3 是工作距离为 5 m 时的焦深。

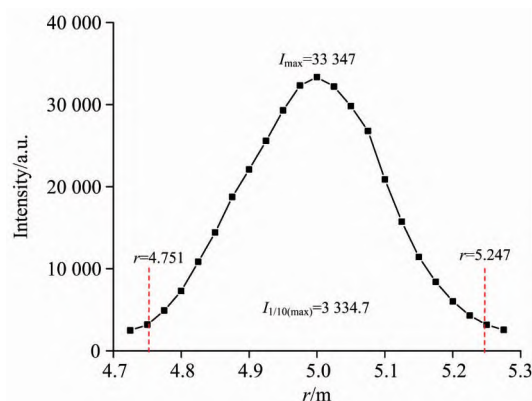


图3 工作距离为5 m时的DOF

Fig 3 DOF at 5 m working distance

DOF 随工作距离的变化如图4所示, DOF 随工作距离的增大呈二次函数关系增大。焦深越大, 则系统可检测到等离子信号的范围越大, 因此可以解释上述现象。

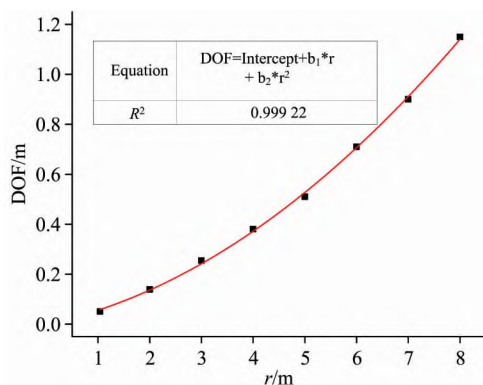


图4 DOF 随工作距离的变化

Fig 4 The Variation of DOF with working distance

2.1.2 谱线强度与工作距离的关系

实验研究了样品位于最佳焦点时谱线强度随工作距离的变化, 如图5所示。从图5可以看出, 随着工作距离的增大, 谱线强度迅速衰减。从中选出两条灵敏线 Ni II 221.65 nm 和 Cr II 267.72 nm 绘制成图6, 发现谱线强度随工作距离的增大呈四次方反比关系衰减。

这需要从激光诱导的等离子体光强和信号采集量两个方面来解释。激光诱导等离子体光强 I 取决于到达样品表面的激光功率密度^[14]

$$I \propto \frac{P}{\pi \left(\frac{w}{2} \right)^2} \quad (1)$$

式(1)中, P 为激光功率, w 为烧蚀斑点的直径。

由式(1)可见, 激光功率一定时, 激光诱导等离子体光强随烧蚀斑点尺寸的增大而减弱。如图7(a—d)所示, 实验采用扫描电子显微镜获得工作距离为2, 4, 6和8 m时的烧蚀斑点尺寸分别为496, 680, 888和1.07 mm。对其进行拟合后发现烧蚀斑点尺寸随工作距离的增大呈线性关系增大, 如图8所示。则功率密度随工作距离的增大呈平方反比的关

系减小, 即激发产生的等离子体光强 I 随工作距离的增大呈平方反比关系衰减。

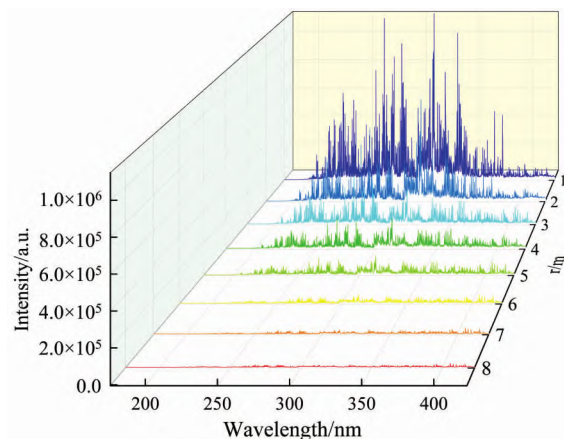


图5 不同工作距离下的LIBS谱图

Fig 5 LIBS spectra at different working distances

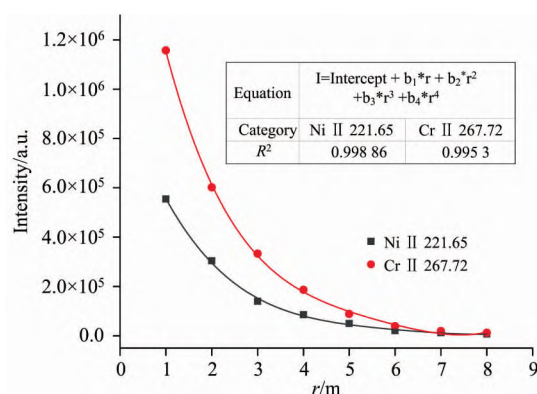


图6 谱线强度随工作距离的变化

Fig 6 Variation of spectral line intensity with working distance

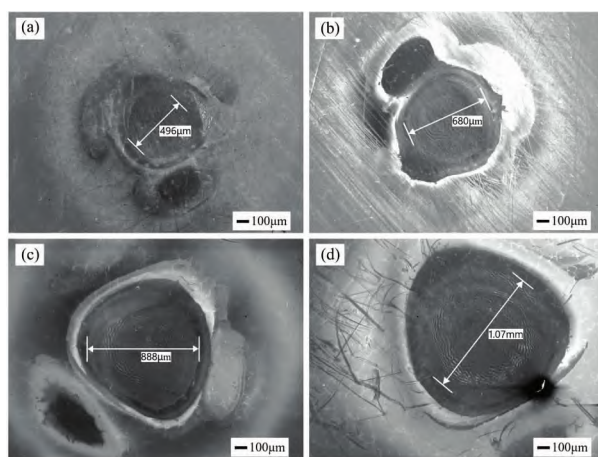


图7 工作距离为2 m(a), 4 m(b), 6 m(c), 8 m(d)时的焦斑

Fig 7 Focal spot at 2 m (a), 4 m (b), 6 m (c), 8 m (d)

在望远镜口径不变的前提下, 光信号采集立体角与工作距离呈线性负相关, 因此, 光信号采集量随工作距离的增大

呈平方反比的关系减少。综合上述两方面的考虑,谱线强度会随工作距离的增大呈四次方反比的关系衰减,这也是限制 LIBS 工作距离的主要因素。

2.2 镍基高温合金的远程定量分析

2.2.1 建立标准工作曲线

在 5 m 的工作距离下,依次激发编号为 GBW010081—GBW10085 的标准物质,分别采用无内标的标准曲线法(以待测元素特征谱线的积分面积为横坐标,为元素含量纵坐标)和有内标的标准曲线法(以待测元素与内标元素特征谱线的积分面积之比为横坐标,元素含量为纵坐标)建立了 Ni, Cr, Nb, Mo, Ti, Al 六种元素的标准曲线。各元素选择的分析谱线为 Ni II 221.65 nm, Cr I 359.35 nm, Nb I 319.11 nm, Mo I 379.83 nm, Ti I 334.90 nm 以及 Al I 396.15 nm, 内标元素为 Fe。由于实验采用的光谱仪波长覆盖范围较大,不同波段谱线的波动性有差别,实验共选择了两条内标谱线,分别是 Fe II 261.19 nm 以及 Fe I 371.99 nm。

图 9 所示为 Ni, Cr, Nb, Mo, Ti 和 Al 六种元素的无内标标准曲线以及有内标的标准曲线。各元素无内标标准曲线

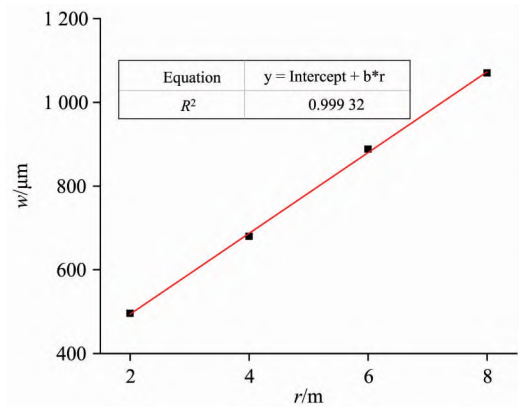


图 8 焦斑直径与工作距离的关系

Fig 8 The relationship between focal spot diameter and working distance

的拟合优度 R^2 分别为 0.953 2, 0.876 6, 0.897 4, 0.914 5, 0.938 4 和 0.991 6, 有内标的标准曲线的拟合优度 R^2 分别

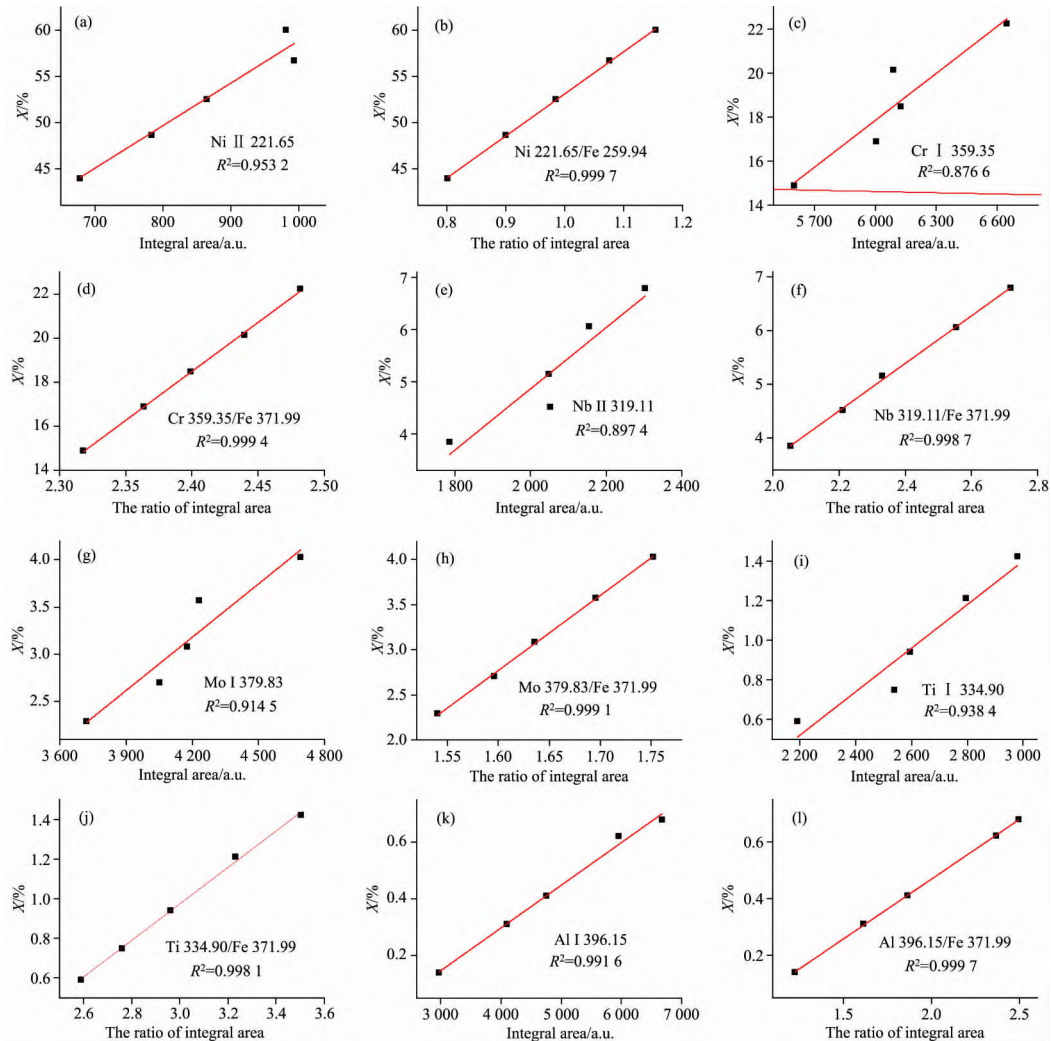


图 9 Ni(a, b), Cr(c, d), Nb(e, f), Mo(g, h), Ti(h, i) 以及 Al(j, k) 的标准曲线

Fig 9 The standard curves of Ni (a, b), Cr (c, d), Nb (e, f), Mo (g, h), Ti (h, i) and Al (j, k)

为 0.999 7, 0.999 4, 0.998 7, 0.999 1, 0.998 1 和 0.999 7。实验结果表明, 有内标标准曲线的拟合优度明显优于无内标标准曲线, 内标法可以在一定程度上校正基体效应, 也能有效地补偿等离子体形貌及温度波动对光谱信号精密度的影响。

2.2.2 LIBS 方法与 XRF 方法的比较

实验采用 2.2.1 小节中的有内标标准曲线测定了样品

YSBS41503—2012 中各元素的含量, 并与 XRF 的分析结果进行比对, 如表 2 所示。对于常量元素 Ni, Cr, Nb, Mo, LIBS 和 XRF 方法的 RSD 分别在 1.74%~3.90% 以及 0.10%~0.52%, RE 分别在 0.21%~0.92% 以及 0.64%~2.25%; 对于微量元素 Ti 和 Al, 两种方法的 RSD 分别为 5.58%, 4.15% 以及 2.39%, 5.02%, RE 分别为 2.75%, 2.93% 以及 4.68%, 2.39%。

表 2 远程 LIBS 与 XRF 分析结果的比较

Table 2 Comparison of analysis results between remote LIBS and XRF

Elements	Methods	$w/\%$	Average/%	RE/%	RSD/%
Ni	LIBS	51.06, 52.67, 52.47, 52.17, 53.23, 50.96	52.09	0.34	1.74
	XRF	51.07, 51.10, 51.01, 51.16, 51.13, 51.09	51.09	2.25	0.10
Cr	LIBS	17.95, 18.46, 17.78, 18.51, 19.28, 18.36	18.39	0.92	2.85
	XRF	18.45, 18.52, 18.49, 18.37, 18.35, 18.34	18.42	0.76	0.43
Nb	LIBS	5.46, 4.96, 5.03, 5.24, 5.06, 5.21	5.16	0.21	3.51
	XRF	5.12, 5.07, 5.15, 5.11, 5.12, 5.10	5.11	0.72	0.49
Mo	LIBS	3.16, 3.34, 3.07, 3.34, 3.41, 3.23	3.26	0.68	3.90
	XRF	3.27, 3.24, 3.27, 3.24, 3.27, 3.27	3.26	0.64	0.52
Ti	LIBS	1.09, 0.93, 0.96, 1.03, 0.98, 1.02	1.00	2.75	5.58
	XRF	0.97, 0.99, 1.01, 0.96, 0.96, 1.00	0.98	4.68	2.39
Al	LIBS	0.59, 0.64, 0.58, 0.62, 0.64, 0.63	0.62	2.93	4.15
	XRF	0.63, 0.59, 0.61, 0.65, 0.58, 0.66	0.62	2.39	5.02

从上述数据可以看出, 远程 LIBS 分析的精密度略低于 XRF。这主要是由两方面的因素造成, 其一是由于 LIBS 激光脉冲的间断性激发形成瞬态等离子体, 会使等离子体信号的稳定性降低; 其次, 测试样品 YSBS41503—2012 的均匀性检验通过火花源原子发射光谱(Spark-OES)完成, Spark-OES

的烧蚀斑点远大于 LIBS 方法; 因此, 对于 LIBS, 样品的不均匀性更容易体现出来。虽然 LIBS 的精密度不及 XRF, 但通过重复多次测量, 可以有效减小测量误差, 如图 10 所示, LIBS 测量误差随测量次数的增加而减小。

3 结 论

远程分析是 LIBS 的独特优势, 随着工作距离的增大, 一方面, 焦深随之增大, 导致 LIBS 对聚焦精确度的要求降低; 另一方面, 烧蚀斑点尺寸增大引起的激发能力减弱和光信号采集立体角较小, 导致谱线强度随工作距离成四次方反比关系衰减, 这是限制远程 LIBS 工作距离的主要因素。LIBS 方法在 5 m 的工作距离下得到 GH4169 镍基高温合金中 Ni, Cr, Nb, Mo, Ti 和 Al 六种元素的有内标标准曲线的 R^2 为 0.998 1~0.999 7, RSD 在 1.74%~5.58%, RE 在 0.21%~2.93%。虽然远程 LIBS 方法的精密度稍逊于 XRF 方法, 但 LIBS 方法通过重复多次测量, 可以有效减小测量误差。相比于 XRF, LIBS 方法还能检测如 H, Li, Be 和 C 等轻质量元素。相信在不久的将来, LIBS 将会在高温合金生产过程的在线分析中发挥巨大的作用。

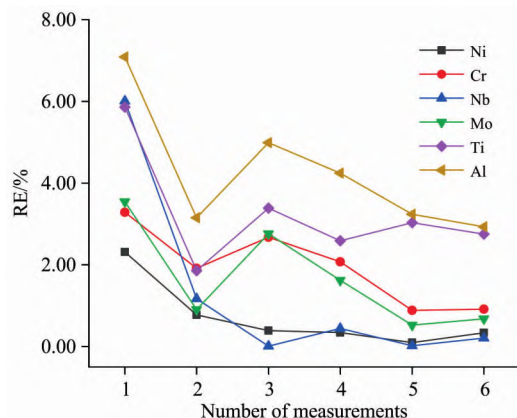


图 10 LIBS 测试结果误差与测试次数的关系

Fig 10 The relationship between LIBS test result error and test times

References

- [1] DUAN Yi-xiang, LIN Qing-yu(段忆翔, 林庆宇). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Analysis Technology and Its Application(激光诱导击穿光谱分析技术及其应用). Beijing: China Science Publishing & Media Group Ltd. (北京: 科学出版社), 2016. 87.
- [2] Sallé B, Mauchien P, Maurice S. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007, 62(8): 739.
- [3] Cremers D A, Radziemski L J. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. John Wiley & Sons Ltd., 2013. 268.
- [4] Noll R, Fricke-Begemann C, Connemann S, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2018, 33(6): 945.

- [5] Castro J P, Pereira-Filho E R. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(10): 2005.
- [6] Maddaluno G, Almaviva S, Caneve L, et al. *Nuclear Materials & Energy*, 2019, 18: 208.
- [7] Harmon R S, Lawley C J M, Watts J, et al. *Minerals*, 2019, 9(12): 718.
- [8] Gudmundsson S H, Matthiasson J, Björnsson B M, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 158: 105646.
- [9] Sun L X, Yu H B, Cong Z B, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 112: 40.
- [10] Ahamer C M, Eschlböck-Fuchs S, Kolmhofer P J, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2016, 122: 157.
- [11] Zhao T Z, Fan Z W, Lian F Q, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2017, 137: 64.
- [12] Fu Y T, Hou Z Y, Li T Q, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 155: 67.
- [13] Syvilay D, Guezenc J, Bousquet B. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 161: 105696.
- [14] Gaona I, Moros J, Laserna J J. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(11): 1750.

Quantitative Analysis of Nickel-Based Superalloys Based on a Remote LIBS System

WANG Ya-wen^{1,2,3}, ZHANG Yong⁴, CHEN Xiong-fei^{1,2,3}, LIU Ying^{1,2,3}, ZHAO Zhen-yang⁴, YE Ming-guo⁵, XU Yu-xing⁶,
LIU Peng-yu^{1,2,3*}

1. National Analysis and Testing Center of Nonferrous Metals and Electronic Materials, Beijing 100088, China
2. China United Test & Certification Co., Ltd., Beijing 101400, China
3. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China
4. Shandong Dongyi Photoelectric Instruments Co., Ltd., Yantai 264670, China
5. Shandong Technology Transfer Center, CAS, Yantai 264003, China
6. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China

Abstract Based on the self-designed remote laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) system, the focusing characteristics of remote LIBS were analyzed, and the experimental method of quantitative analysis of nickel-base superalloy by remote LIBS was studied. In this LIBS system, the laser focusing and the plasma optical signal acquisition optical paths are coaxial and independently focused. Through automatic focusing, the remote analysis of 1~10 m can be achieved. The results show that affected by the depth of focus, the detectable range of plasma optical signal increases with the increase of working distance. That is, the requirement of the LIBS system for focusing accuracy decreases. At the same time, the decrease of power density caused by the increase of ablation spot size and the decrease of signal acquisition solid angle make the spectral line intensity attenuate in inverse proportion to the fourth power as the working distance increases. In this paper, the standard curves of Ni, Cr, Nb, Mo, Ti and Al in GH4169 nickel-based superalloy were established using the standard curve method without internal standard with internal standard. The goodness of fit of the standard curve with internal standard (0.999 7, 0.999 4, 0.999 87, 0.999 1, 0.998 1 and 0.999 7) was significantly better than that of the standard curve without internal standard (0.953 2, 0.876 6, 0.897 4, 0.914 5, 0.938 4 and 0.991 6). Finally, LIBS and XRF were compared. For major elements Ni, Cr, Nb and Mo, the relative standard deviations of the two methods were 1.75%~3.90% and 0.10%~0.52%, and the relative errors were 0.48%~0.92% and 0.64%~2.25%, respectively; for trace elements Ti and Al, the relative standard deviations of the two methods were 5.58%, 5.86% and 2.39%, 5.64%, the relative error is 2.75%, 3.14% and 4.68%, 2.39% respectively. Due to the instability of plasma, the precision of the remote LIBS method is slightly lower than that of the XRF method. However, LIBS method can effectively reduce the measurement error through repeated measurements, which indicates that LIBS technology is feasible for remote on-line analysis of nickel-based superalloys.

Keywords Laser-induced breakdown spectroscopy; Remote; Depth of focus; Standard curve method

(Received Jan. 6, 2021; accepted Feb. 1, 2021)

* Corresponding author