

激光光谱原位统计分布分析技术测定汽车板表面线状缺陷中异常元素

屈华阳¹, 胡净宇^{*1}, 赵雷^{1,2}, 韩鹏程^{1,2}, 沈学静^{1,2}, 袁良经^{1,2}, 陈吉文^{1,2}

(1. 钢铁研究总院, 北京 100081; 2. 钢研纳克检测技术有限公司, 北京 100081)

摘要: 用激光光谱原位统计分布分析方法(LIBSOPA)获得汽车板表面线状缺陷样品元素分布的信息。运用激光光谱定量分析、深度扫描和一维表面线扫描结合的方法得到缺陷部位和非缺陷部位的元素含量信息, 然后与实际样品位置信息对应, 从而得到垂直线状缺陷方向各相关元素的分布分析数据。采用激光光谱原位统计分布分析方法获得的汽车板表面线状缺陷异常元素的数据与其他方法(扫描电镜, 辉光光谱法)的分析结果相符。该方法具有激发斑点小、微损分析、原位分析等优点, 尤其在分析镀层覆盖下的线状缺陷方面优势明显, 可以用于汽车用薄板表面线状缺陷异常元素的甄别, 为改进生产工艺提供了新的判据。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 原位统计分布分析; 汽车面板; 线缺陷; 深度分析

中图分类号: O433.5+4, O657.31 文献标识码: A

激光光谱原位统计分布分析技术是激光光谱技术^[1-6]和原位统计分布分析技术^[7-12]相结合的一种新的分析技术。该技术用聚焦后的高能激光光束作为样品激发源, 高能量短脉宽激光束通过多光子电离作用把样品表面击穿成羽, 对等离子体羽光谱信号进行高速数据采集和解析, 得到该位点的元素种类和含量信息。统计分布分析把样品表面位置同该位置含量信息相对应, 得到元素的分布情况。该技术能够满足被测样品的元素含量、成分分布、缺陷判别等分析任务, 具有准确性、原位性、无需样品前处理和对样品形貌和导电情况没有特殊要求等特点。

随着汽车工业的发展, 汽车面板的需求也日益增加^[13]。高档汽车面板生产过程中的质量控制给冶金分析工作带来了新的要求和挑战, 而高档汽车镀层板中线状缺陷的分析是传统分析方法不易完成的。这主要是因为这种线状缺陷易产生于镀层和铁基体交界处, 并且缺陷线较窄^[14]。传统的分析方法是先垂直于线缺陷方向切割, 人为

地把缺陷部位暴露在可分析的位置, 通过扫描电镜能谱观察并分析样品缺陷位点异常元素, 其样品处理较为繁琐, 分析速度慢。辉光光谱是镀层分析的有力武器, 但是辉光光源激发斑点太大, 不适合分析微小缺陷。激光光谱原位统计分布分析法具有激光光谱斑点小, 可进行逐层分析的优势, 又具有原位统计分布分析的功能, 特别适合于此类缺陷样品的分析。本文利用该技术对汽车面板中线状缺陷进行研究, 所建方法能够对表面线状缺陷中异常元素进行甄别, 为改进生产工艺提供了新的判据。

1 实验部分

1.1 仪器与参数设置

LIBSOPA-100 激光光谱原位统计分布分析仪(钢研纳克检测技术有限公司)。仪器采用美国 Continuum 公司 Nd:YAG 调 Q 脉冲激光器为诱导击穿激光源, 诱导产生的等离子体光谱信号经全息凹面光栅分光后被光电倍增管接收, 转化成

收稿日期: 2012-06-11

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2011YQ140147)

作者简介: 屈华阳, 男, 硕士, 主要研究方向为激光光谱分析; E-mail: yinhangkagy@126.com

* 通讯联系人: 胡净宇, 女, 高级工程师, 博士; E-mail: hujingyu@analysis.org.cn

电信号传输上位机存储记录, 钢研纳克 LIBSO-PA-100 软件负责工作曲线的绘制和样品分析处理。

测定元素及其分析线波长: C 193.1 nm; Si 212.4 nm; Mn 293.3 nm; P 178.3 nm; S 180.7

nm; Cr 267.7 nm; Ni 231.6 nm; Al 394.4 nm; Cu 327.4 nm; Mg 280.2 nm; Ca 393.3 nm; Ti 337.2 nm; Sr 407.7 nm; B 182.6 nm; Na 588.9 nm; K 766.4 nm。

仪器具体参数如表 1 所示。

表 1 仪器的工作条件及参数

Table 1 Operation parameters of the instrument

激光器厂商 Laser manufacturer	激光波长 Laser wavelength	脉冲频率 Laser frequency	真空光学系统 Optical system
Continuum USA	1 064 nm	1~10 Hz	帕刑-龙格架法 Paschen-Runge mounting
激光能量 Laser energy	脉冲宽度 Pulse duration	聚焦透镜焦距 Focus length	光栅参数 Grating parameter
90~900 mJ	5~8 ns	100 mm	焦距: 750 mm 分辨率: ≥ 0.01 nm 光栅刻线: 2 400 条/mm 谱线范围: 120~800 nm

1.2 标准样品

中低合金钢 GSBH40068-93 系列标准样品 GSBH40068-93-1 ~ GSBH40068-93-4, GSBH40068-93-6。

1.3 实验原理

脉冲激光经过聚焦透镜聚焦于样品表面, 样品表面的激光能量密度超过其离解阈值时, 表面原子经多光子电离被击穿进而形成高温等离子体羽。等离子体光谱被光栅分光后由光电倍增管采集并传输到工控机。根据不同元素在等离子体中的特点设计了时序控制器来控制激光脉冲发出信号和光信号检测之间的延迟时间, 达到去除连续背景光、分辨原子谱线的目的。最后, 根据光谱特征谱线波长得出所分析的元素种类, 并以相应谱线的强度表示分析元素的浓度。

原位统计分布分析技术能够有效解决材料表面大范围内元素成分分布和状态的准确定量的技术难题。通过三维移动平台的精确移动, 准确记录样品表面激发点的位置坐标 (x, y, z) 与其相对应的各元素信号(含量), 从而得到材料大尺度范围内元素成分分布的信息, 进而确定元素成分分布和状态。激光光谱原位统计分布分析技术依据激光诱导击穿光谱作为定量分析的主体手段, 结合原位统计分布分析的方法得到垂直于线缺陷方向元素的分布情况, 进而甄别缺陷部位异常元素。

1.4 实验方法与实验结果表示的探讨

实验拟采用一维线扫描的方式进行, 如图 1 所示。白色线表示汽车板表面的一条线状缺陷, 黑色斑点表示激光准备激发样品的轨迹。

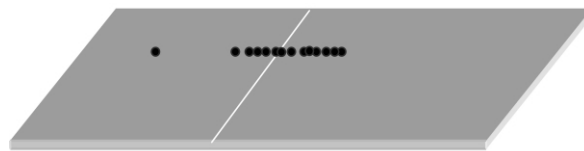


图 1 样品表面一维线扫描示意图

Fig 1 One-dimensional line scan of the sample surface

良好的实验结果表征需要解决以下 3 方面的问题: a 激光对样品表面的均匀逐层剥蚀; b 通过深度扫描实现缺陷部位所在深度对应脉冲数的准确判断; c 对缺陷部位相对应深度进行积分采集, 实现样品一维线性扫描结果的准确表征。

本实验首先对表面镀锌样品进行均匀逐层剥蚀的相关研究, 然后通过表面缺陷样品缺陷处和非缺陷处深度扫描对比, 确定深度方向积分区间, 最后在特定的积分区间上进行垂直表面缺陷带的一维线性扫描。

2 结果与讨论

2.1 热镀锌镀层样品均匀剥蚀研究

激光光谱用于缺陷样品分析, 首先要实现激光对材料的均匀剥蚀, 因为只有均匀的剥蚀材料才能够使缺陷部位被几个或者几十个脉冲集中大

量剥蚀出来。经典的纳秒激光器输出的激光能量一般是高斯分布的, 这样的激光经过聚焦后会出现锥形的剥蚀效果, 即中间被剥蚀较深, 边缘剥蚀很浅, 数个脉冲后, 样品表面的烧蚀坑呈现锥形状态。这种剥蚀效果会导致缺陷部位元素的平均化, 数个脉冲都有缺陷元素的微弱信息, 淹没在整体的信号中, 不易于辨识。基于这样的原理, 实验希望通过逐层激发, 均匀剥蚀使缺陷元素信号集中在几个或者几十个脉冲中大量剥蚀出来。通过对激光器、仪器光学系统等进行一系列改进, 最终达到了激光剥蚀基本均匀的效果。图 2 为在无缺陷热镀锌样品表面持续激发得到的锌镀层和铁基体元素的信号增减图。

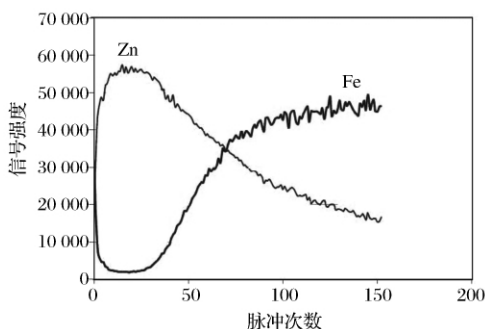


图 2 热镀锌样品元素深度分布图

Fig 2 The depth analysis of hot dip galvanized steel

由图 2 可以看出, 镀层元素 Zn 在约 30 个脉冲之内一直保持较高的信号, 且基本没有下降。基体铁元素在约 30 个脉冲内也基本没有变化, 保持在很低的水平。约 30 个脉冲之后, 镀层元素信号开始下降, 基体信号逐渐上升。图 2 开始时信号比较异常可能是实际样品表面状态洁净度的原因所致, 因为新磨样品表面没有明显的上升和下降过程。剥蚀 200 个脉冲后, 样品表面烧蚀坑在扫描电镜下的图像如图 3 所示。在这样的剥蚀效果下, 高等汽车面板表面缺陷能够大量均匀剥蚀出来, 达到较佳的实验效果。

2.2 缺陷样品表面一维直线扫描方法的建立

激光光谱原位统计分布分析方法不但可以获得汽车面板中元素的种类和含量信息, 还能得到元素分布的情况。先运用深度剥蚀观察元素在缺陷部位的深度分布, 再选择相关脉冲积分区段, 使得缺陷部位元素的信息得到大量集中反映, 最后根据选择的预燃积分条件, 建立表面缺陷样品一维直线扫描方法。

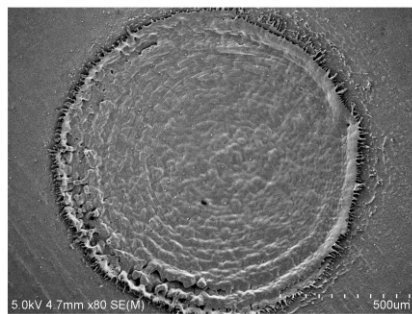


图 3 扫描电镜下样品表面烧蚀坑(剥蚀 200 个脉冲)

Fig 3 The Crater topography of the sample surface by SEM(after 200 pulse)

2.2.1 缺陷位点与正常位点的深度分析数据对比

图 4 为某线状缺陷样品实拍照片, 两边平行的粗线条是标记线, 中间白色暗线是缺陷带。在 2.1 选择的条件下对缺陷位点和非缺陷位点分别做深度分析, 其中纵坐标表示脉冲次数, 横坐标表示元素信号强度, 实验结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, 缺陷位置和非缺陷位置有明显的差别, 集中表现在第 6~20 脉冲这一深度区域, 从这一区域选择合适的积分区段, 用于样品表面深度扫描。

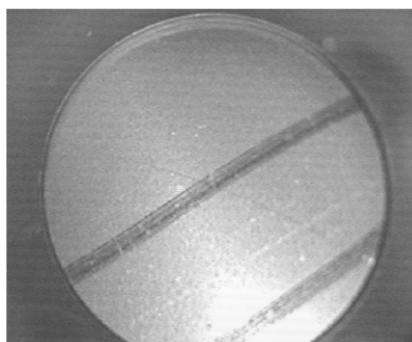


图 4 线状缺陷样品实拍照片(样品号:0609)

Fig 4 Image of linear defects sample

2.2.2 预剥蚀和积分时间的选取

在同一位点处设置预剥蚀次数为 5 次, 积分时间为 15 次的实验参数, 可以采集到第 6~20 脉冲之间的信号强度, 这一区间异常元素信号强度较高, 表征效果好。表 2 为在该深度积分平均后的非缺陷位置和缺陷位置元素强度对比($n=3$)。

表 2 中加“*”的元素为检测到的异常元素, 其中 Si、Ca、Mg 等元素强度相差 10 倍以上。Al、Na、Si、Ca、Mg 都是保护渣常见的元素, 由此可以推测该线状缺陷来自于保护渣。

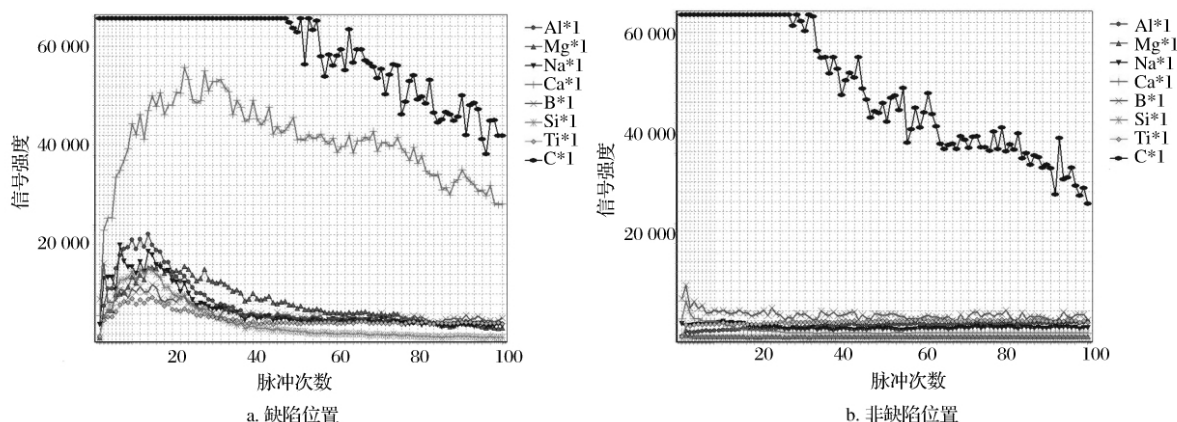


图5 缺陷位点和非缺陷位点相关元素深度分布分析图比较

Fig 5 Contrast of depth analysis of the defects and normal location

表2 非缺陷位置和缺陷位置元素强度比较 (n=3)

Table 2 Comparison of element intensity in defects and normal location

项目 Item	Fe	Al	Mg	Na	Ca	B	Si	Ti	Sr
非缺陷强度 1	24 762.3	1 390.6	1 014	5 243.8	4 763.3	6 519.5	732.2	3 456.9	8 171.2
非缺陷强度 2	25 224.3	1 424	964.3	5 305.6	4 226.6	6 398.6	727.5	3 645.7	8 159.6
非缺陷强度 3	2 471 4.1	1 344.7	937.1	5 186.9	3 812.1	6 015	686	3 619	8 138.6
缺陷强度 4	21 675	7 564.6	14 935.2	10 932.2	48 128.7	10 301.6	9 930.1	7 130.6	12 107.4
缺陷强度 5	19 908.6	11 096.4	17 108.3	14 345.4	53 052.9	11 428.7	13 996.4	9 205.9	13 462.5
缺陷强度 6	18 591.8	12 562.1	17 658.9	19 481.8	49 244	12 782.7	16 407.7	10 257.9	13 818.3
非缺陷强度平均值	24 900.2	1 386.4	971.8	5 245.4	4 267.3	6 311.0	715.2	3 573.9	8 156.5
缺陷强度平均值	20 058.5	10 407.7	16 567.5	14 919.8	50 141.9	11 504.3	13 444.7	8 864.8	13 129.4
缺陷/非缺陷	0.806	7.507	17.048	2.844	11.750	1.823	18.798	2.480	1.610
异常元素	Fe	Al*	Mg*	Na*	Ca*	B*	Si*	Ti*	Sr*

以上表面缺陷样品深度扫描结果可以说明,通过均匀剥蚀和深度扫描建立实验方法,能够准确地表征缺陷部位和非缺陷部位的差异,结合一维表面线扫描的方法就能得到垂直线状缺陷方向各相关元素的分布分析数据。

2.3 实际样品分析与讨论

用建立的表面一维线扫描的方法对带缺陷汽车板样品(样品号:8801)进行了实测,如图6所示。样品表面有三条平行的缺陷线,激光烧蚀斑点按照垂直该线的方向,其中第3,4,5三个激发斑点分别落在三条平行的缺陷线上。激光原位垂直表面缺陷一维线扫描结果如图7所示。

由图7可以看出,Si、Ca、Mg、Na、C、S等元素在缺陷位点含量异常,Al元素含量未见明显异常,判断该线状缺陷可能来自于保护渣夹杂。辉光光谱以及扫描电镜能谱缺陷-非缺陷结果对比

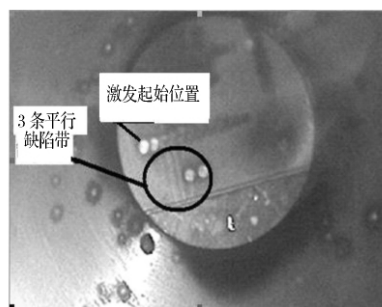


图6 某汽车板表面带缺陷样品(样品号:8801)

Fig 6 Automobile body sheets sample with linear defects

如图8、图9所示。

辉光光谱结果表明,缺陷位点C、Si元素含量明显偏高,与激光光谱测定结果相符。扫描电镜可以看到缺陷部位有明显的夹杂,该夹杂位点能谱分析结果显示,Si、Ca、Mg、C、S、Cr元素含量

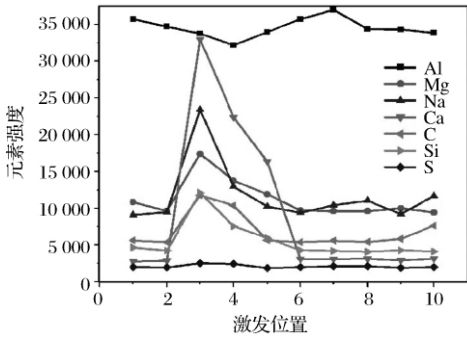


图7 激光原位垂直表面缺陷一维线扫描结果

Fig 7 The result of one-dimensional scanning by LIBSOPA

异常, 相邻同等深度位置没有发现异常元素。辉光光谱以及扫描电镜能谱分析结果与激光光谱原位统计分布分析的结果一致。

3 结论

激光光谱原位统计分布分析技术对汽车面板

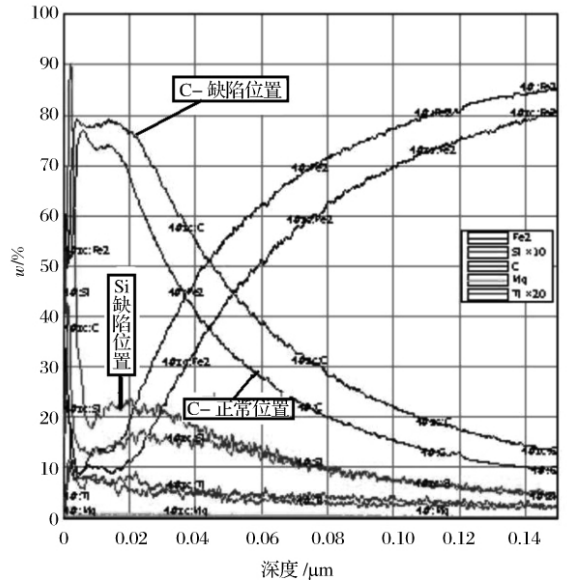


图8 辉光光谱缺陷一非缺陷结果叠图对比

Fig 8 The comparison of the defects and normal location by GDS

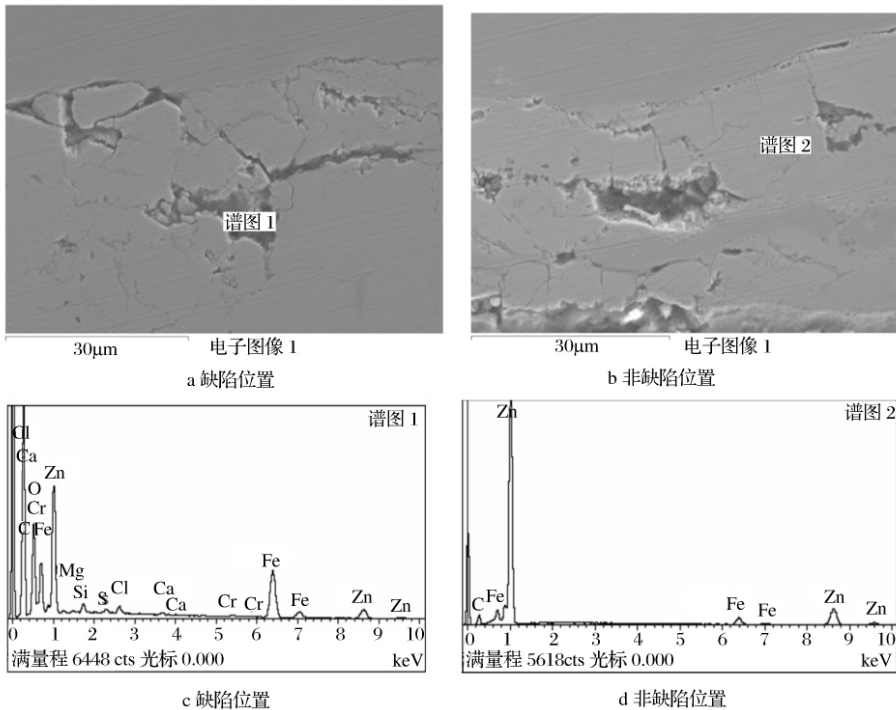


图9 扫描电镜能谱分析数据对比

Fig 9 The comparison of the defects and normal location by SEM-EDX

a, c 为缺陷位点的形貌及能谱分析结果; b, d 为相邻非缺陷位置的形貌及能谱分析结果。

线状缺陷进行垂直于缺陷方向的线性扫描, 在选择条件下可以判断缺陷和非缺陷部位元素含量的明显差异。该方法具有激发斑点小、微损分析、原位分析等优点, 在分析镀层覆盖下的线状缺陷

方面优势明显。对材料缺陷进行激光光谱原位统计分布分析, 由这些元素含量的异常或者若干元素综合变化趋势可以判断出缺陷来源, 这能够为生产工艺的改进提供新的判据。

参考文献:

- [1] David A. Cremers, Leon J. Radziemski. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy[M]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [2] 路同兴, 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, 2006.
- [3] Grubera J, Heitza J, Strasser H, et al. Rapid in-situ analysis of liquid steel by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2001, 56: 685-693.
- [4] Tereza Ctvrtnickova, Luisa M. Cabalin, Javier Laserna, et al. Comparison of double-pulse and single-pulse laser-induced breakdown spectroscopy techniques in the analysis of powdered samples of silicate raw materials for the brick-and-tile industry [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2008, 63: 42-50.
- [5] Aguilera J A, Aragon C, Penalba F, et al. Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis [J]. Applied Surface Science, 1998, 127-129: 309-314.
- [6] Santagata A, Spera D, Albano G, et al. Orthogonal fs/ns double-pulse libs for copper-based-alloy analysis [J]. Appl. Phys. A, 2008, 93: 929-934.

- [7] 王海舟. 原位统计分布分析——材料研究及质量判断的新技术[J]. 中国科学(B辑 化学)(Scientia Sinica Chimica), 2002, 53(6): 481-485, 577-578.
- [8] 陈吉文, 王海舟. 低合金钢连铸方坯的原位统计分布分析研究(英文) [J]. 冶金分析(Metallurgical Analysis), 2007, 27(9): 1-6.
- [9] 杨志军, 王海舟. 不同结晶态低合金钢方坯的原位分析[J]. 钢铁(Iron & Steel), 2003, 60(9): 67-71.
- [10] 袁良经, 胡畔, 石小溪, 等. 火花源原位统计分布分析技术研究船板钢坯断口样品中碳元素的偏析[J]. 冶金分析(Metallurgical Analysis), 2010, 30(7): 1-5.
- [11] 张秀鑫, 贾云海, 陈吉文, 等. 钢中铝夹杂物粒径的原位统计分布分析[J]. 冶金分析(Metallurgical Analysis), 2009, 29(4): 1-6.
- [12] 赵雷, 贾云海, 刘庆斌, 等. 单次放电数字解析技术分析钢铁中夹杂锰的含量[J]. 冶金分析(Metallurgical Analysis), 2006, 26(2): 1-5.
- [13] 王利, 陆匠心. 宝钢高强度汽车板技术进展[J]. 宝钢技术(Baosteel Technology), 2009, 31(7): 36-40.
- [14] KONDO Hiroyuki, AIMOTO Michihiro, YAMAMURA Hideaki, et al. 激光诱导击穿光谱技术对钢中缺陷的快速表征[J]. 冶金分析(Metallurgical Analysis), 2009, 29(1): 13-16.

Determination of abnormal elements of linear defects of automobile body sheets by laser induced breakdown spectroscopy-original position statistic distribution analysis technique

QU Hua-yang¹, HU Jing-yu^{*1}, ZHAO Lei^{1,2}, HAN Peng-cheng^{1,2},
SHEN Xue-jing^{1,2}, YUAN Liang-jing^{1,2}, CHEN Ji-wen^{1,2}

(1. Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China;

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

Abstract: Laser-induced breakdown spectroscopy original position statistic distribution analysis technique (LIBSOPA) was used to obtain the element distribution of linear defects of automotive body sheets. The element content of defective and non-defective part was obtained by integrating laser spectroscopy quantitative analysis, in-depth scan and one-dimensional line scanning. The distribution analysis data of all elements of vertical linear defective direction was obtained by comparing the results with the actual position of sample. The data obtained by LIBSOPA conformed to the analysis results of other methods (scanning electron microscopy and glow discharge optical emission spectrometry (GDOES)). The method was featured with small excitation spot, microscopic damage analysis and in situ analysis advantages. The method has outstanding advantages for analyzing the linear defects covered by analysis coating in particular. It can be used to screen the abnormal elements of linear defects on the automotive sheet surface in order to provide new criteria basis for improving production process.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy; original position statistic distribution analysis; automobile body sheets; linear defects; in-depth analysis