

Antoni SARZYŃSKI
Wojciech SKRZECZANOWSKI
Wojciech NAPADŁEK

ZASTOSOWANIE LASEROWO INDUKOWANEJ SPEKTROSKOPII EMISYJNEJ DO BADANIA SKŁADU CHEMICZNEGO I GRUBOŚCI POWŁOK METALICZNYCH

STRESZCZENIE *W pracy opisano zastosowanie laserowo indukowanej spektroskopii emisyjnej (LIBS) do badania składu chemicznego i grubości powłok metalicznych. Opisano metodę pomiaru i wyniki badań. Zmiany widma wraz z głębokością w próbce pozwalają mierzyć m.in. grubość powłoki metalicznej pod warunkiem dokonania kalibracji. Metoda LIBS może mieć zastosowanie do kontroli przebiegu takich procesów, jak platerowanie czy osadzanie warstw. W pracy zamieszczono wyniki pomiarów widma LIBS próbek metali i stopów (stal, mosiądz) pokrytych różnymi warstwami ochronnymi (cynk, chrom, nikiel). Wyniki badań metodą LIBS porównano z wynikami pomiarów za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej i skaningowej mikroskopii elektronowej (próbka mosiężna). Badania prowadzono w ramach projektu finansowanego przez KBN nr 120/E-410/SPB/COST/T-11/DWM726/2003-2005.*

Słowa kluczowe: *spektroskopia, plazma, laser, przebicie, powłoka metaliczna*

dr inż. Antoni SARZYŃSKI, dr inż. Wojciech SKRZECZANOWSKI
dr inż. Wojciech NAPADŁEK
e-mail: wskrzeczanowski@wat.edu.pl

Instytut Optoelektroniki
Wojskowa Akademia Techniczna
ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa
tel. 22 6837717, fax 22 666 89 50

1. WSTĘP

Laserowo indukowana spektroskopia emisyjna (w skrócie LIBS – Laser Induced Breakdown Spectroscopy) umożliwia szybkie badanie składu chemicznego różnorodnych próbek, jak metale, półprzewodniki czy dielektryki. Metoda nie wymaga specjalnego pobierania próbek, ani ich preparowania do badań oraz umożliwia wykonywanie badań in situ – w miejscu występowania badanego obiektu. Polega ona na laserowym (impuls laserowy o energii rzędu 0.1 - 1 J, natężenie promieniowania od 0.1 do 10 GW/cm²) odparowaniu niewielkiej ilości badanego materiału i wytworzeniu plazmy emitującej promieniowanie ciągłe oraz liniowe, charakterystyczne dla pierwiastków wchodzących w skład wytworzonej plazmy. Analiza widma liniowego pozwala zidentyfikować pierwiastki emitujące poszczególne linie widmowe. Pojedynczy pomiar trwa ułamki sekund. Te cechy metody LIBS umożliwiają jej wykorzystanie m.in. do badań w dziedzinie inżynierii powierzchni. W jednym strzale zdejmowana jest warstwa o grubości od 0.1 do 10 μm, z obszaru o średnicy od 0.1 do 10 mm. Oznacza to, że metoda jest w zasadzie nieniszcząca. Dzięki temu można wykonywać badania stratygraficzne analizowanej próbki, mierzyć grubość warstwy powierzchniowej i jej skład chemiczny (pomiar ilościowy po wykonaniu kalibracji za pomocą wzorców o znanych charakterystykach), śledzić zmiany składu chemicznego wraz z głębokością w próbce. Ta technika pomiarowa może być także wykorzystana do kontroli przebiegu niektórych procesów technologicznych, np. osadzanie warstw, czyszczenie powierzchni, usuwanie nawarstwień (np. rdzy, farby), pyłów itp.

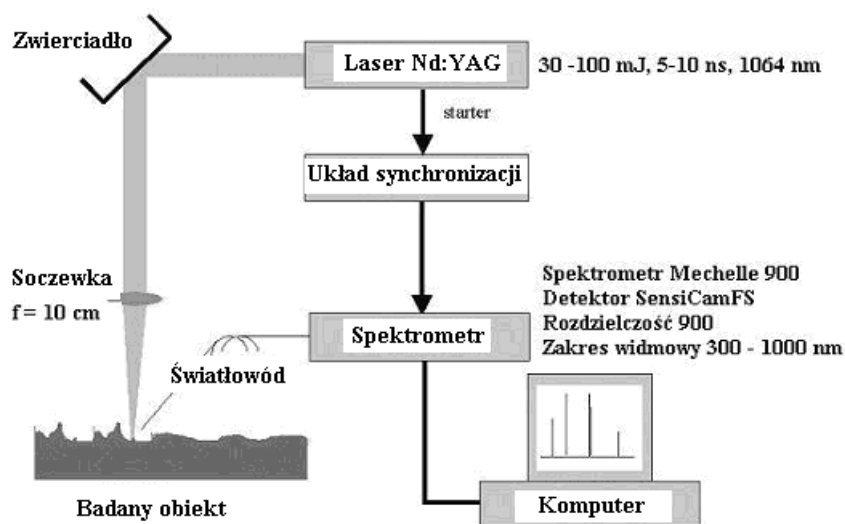
2. OPIS UKŁADU EKSPERYMENTALNEGO

Laserowo indukowana spektroskopia emisyjna jest uniwersalną metodą określania składu pierwiastkowego różnego rodzaju ciał stałych, cieczy i gazów.

Wiązka promieniowania lasera impulsowego ogniskowana jest na powierzchni analizowanej substancji. Impuls laserowy powoduje lokalne nagrzewanie, topnienie, parowanie i jonizację materiału. Z par materiału i otaczającego go atmosfery powstaje plazma o temperaturze 10³ – 10⁵ K, w której atomy i jony ulegają wzbudzeniu i spontanicznie emitują charakterystyczne dla nich promieniowanie liniowe. Promieniowanie to analizowane jest w spektrometrze i rejestrowane w kamerze CCD. Czas życia wytworzonej plazmy zależy od warunków

eksperymentu, warunków otoczenia i od samej analizowanej substancji. Typowe czasy życia plazmy mieszczą się w przedziale od 0.5 μ s do 10 μ s.

Badania prowadzono w układzie eksperymentalnym przedstawionym na rys. 1, za pomocą spektrometru Mechelle 900 z kamerą SensiCamFS (rozdzielczość $\lambda/\Delta\lambda = 900$, pomiarowy zakres widmowy 300 - 1000 nm). Budowa spektrometrów z siatką dyfrakcyjną typu echelle została szerzej opisana w pracach [1 – 3, 5]. Do wytworzenia plazmy zastosowano impulsowy laser Nd:YAG z modulacją dobroci rezonatora, pracujący na długości fali 1064 nm, emitujący impulsy o energii około 30 mJ i czasie trwania 10 ns. Szerszy opis eksperymentów można znaleźć w pracach autorów [4 – 7].



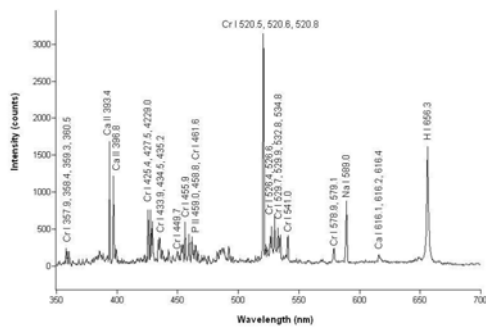
Rys. 1 Schemat układu eksperymentalnego do badań metodą LIBS

Widmo emisji rejestrowane jest w oknie czasowym o szerokości 0.5 - 10 μ s, z opóźnieniem 0.2 – 5 μ s względem momentu generacji plazmy przez impuls laserowy. Po tym czasie zanika już składowa widma o charakterze ciągłym, zakłócająca pomiar, a promieniowanie liniowe nadal ma wysokie natężenie.

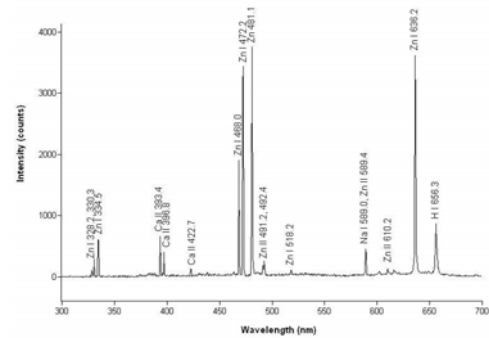
3. WYNIKI POMIARÓW

Na rysunku 2 zaprezentowano widmo LIBS chromowanej (i niklowanej, jak się potem okazało) mosiężnej kształtki hydraulicznej. Pierwszy strzał laserowy (tzw. czyszczący rys. 2a) usuwa warstwę tlenków i innych nalotów z powierzch-

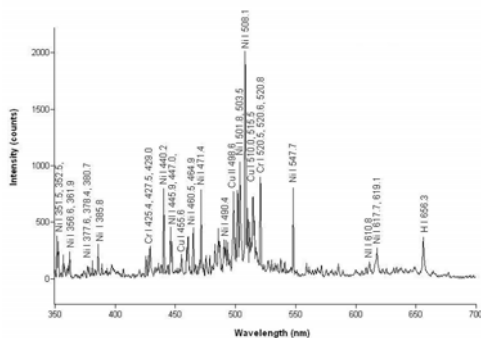
ni próbki. W widmie występują silne linie chromu, ale także wszędobylskiego sodu (Na – 589 nm) oraz wapnia. Kolejne strzały usuwają zewnętrzną warstwę chromu, potem niklu (rys.2b), a w końcu odsłaniają mosiądz (rys. 2c) i dostarczają w ten sposób informacji o składzie chemicznym coraz głębiej położonych warstw. W mosiądzu oprócz miedzi i cynku zidentyfikowano także ślady ołowiu.



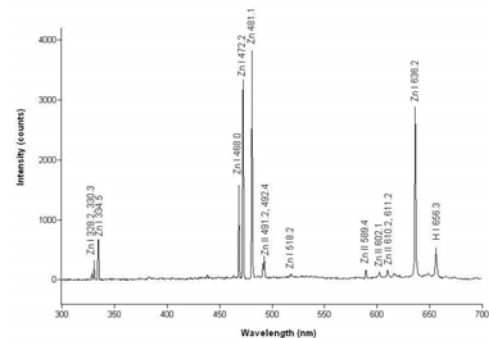
a) – pierwszy strzał laserowy, tzw. czyszczący



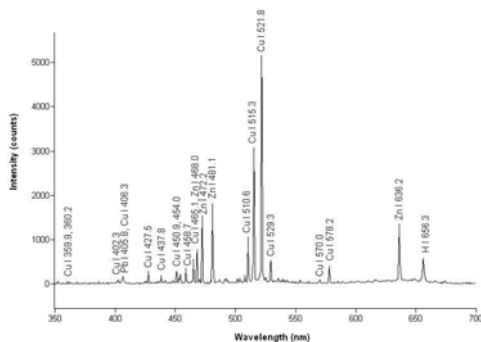
a) – pierwszy strzał laserowy, warstwa cynku



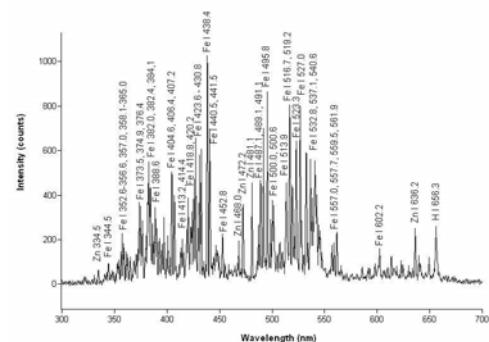
b) – po 20 strzałach lasera, warstwa niklu



b) – po 100 strzałach lasera, warstwa cynku



c) – po 1000 strzałach laserowych, mosiądz



c) – po 5000 strzałach laserowych – przeważają linie żelaza

Rys. 2. Analiza stratygraficzna kształtki mosiężnej pokrytej warstwami chromu i niklu wykonana metodą LIBS

Rys. 3. Analiza stratygraficzna ocynkowanej kształtki stalowej wykonana metodą LIBS

Podobnie przebiegał proces badania składu chemicznego ocynkowanej kształtki stalowej (rys. 3). W pierwszym strzale, oprócz cynku, zaobserwowano linie sodu i wapnia (rys. 3a). Po stu strzałach laserowych w widmie występują wyłącznie linie cynku (rys. 3b). Po 5000 strzałów odsłonięta zostaje warstwa stali (rys. 3c). Widmo oprócz linii żelaza, zawiera także linie cynku, pochodzące z zewnętrznych fragmentów krateru na obrzeżu, a więc z powierzchni próbki.

Na rysunku 4 przedstawiono fotografie badanych próbek. Obie próbki są kształtkami hydraulicznymi wykonanymi z różnych stopów. Widoczne są kratery powstałe w wyniku oddziaływania lasera z próbkami. Rozmiary kraterów zależą od liczby strzałów laserowych oddanych w to samo miejsce na próbce. Wyniki analizy związku między liczbą strzałów lasera a rozmiarami krateru dla kształtki mosiężnej przedstawiono na rys. 5.

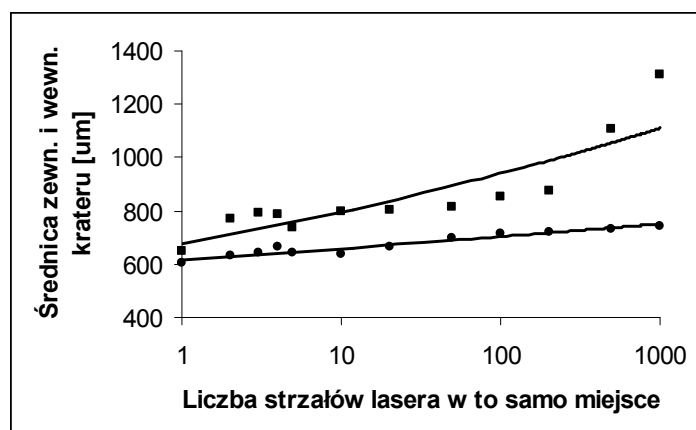
a)



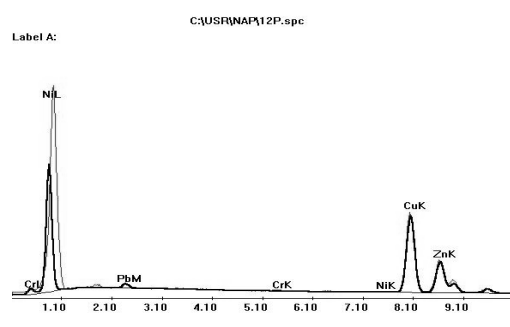
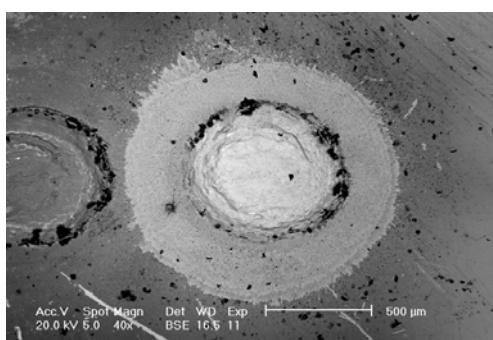
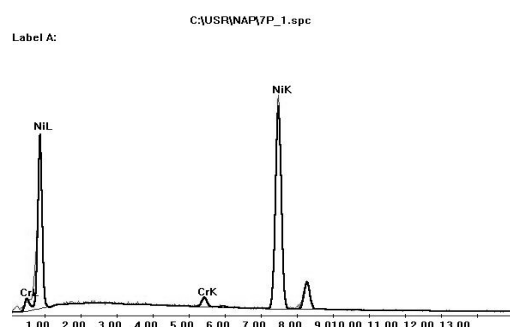
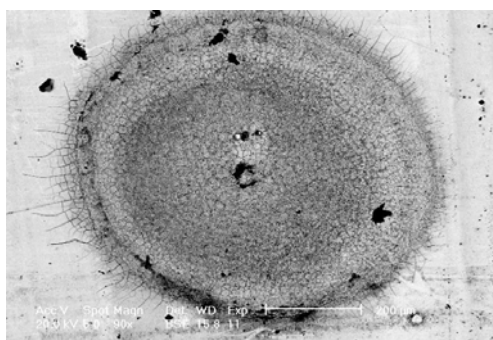
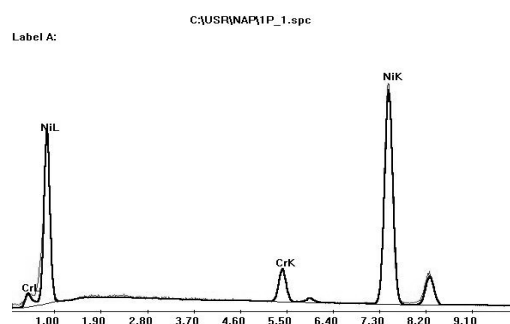
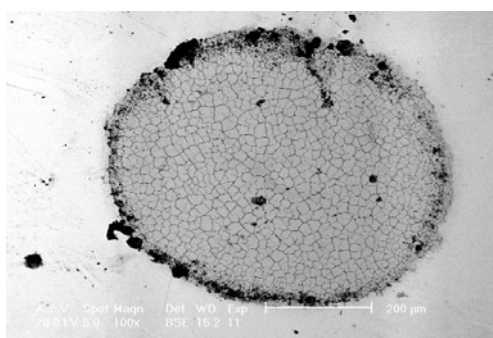
b)

**Rys. 4:**

a) kształtka mosiężna, b) kształtka stalowa

**Rys. 5** Zależność między liczbą strzałów lasera oddanych w to samo miejsce na kształtce mosiężnej a rozmiarami krateru

Wyniki pomiarów wielkości kraterów wskazują na konieczność optymalizacji parametrów eksperymentu, a w szczególności sposobu ogniskowania lasera na próbce, w celu zminimalizowania rozmiarów kraterów. Może to okazać się istotne w badaniach obiektów unikatowych i wartościowych. Z kolei mikroskopowe zdjęcia kraterów powstałych w warstwie zewnętrznej kształtki mosiężnej po jednym, pięciu i tysiącu strzałach laserowych zamieszczono na rys. 6. Widoczne są różnice w morfologii kraterów (struktura, kształt i rozmiary). Na rysunku 7 przedstawiono odpowiadające fotografiom z rys. 6 widma rentgenowskie fragmentów próbki mosiężnej pochodzące z dna kraterów. Jak widać, wyniki badań metodą dyfraktometryczną wykazują pełną zgodność z pomiarami spektroskopowymi (patrz rys. 2) – zidentyfikowano te same pierwiastki.



Rys. 6. Kratery wytworzone na powierzchni kształtki mosiężnej przez: a) 1, b) 20 i c) 1000 strzałów laserowych

Rys. 7. Analiza rtg. składu powierzchni dna krateru próbki mosiężnej po a) 1, b) 20 i c) 1000 strzałów laserowych

4. WNIOSKI

Wykonane pomiary potwierdzają możliwość wykorzystania spektroskopii przebiecia laserowego do badania i kontroli takich procesów technologicznych jak platerowanie, nakładanie powłok antykorozyjnych czy ozdobnych. Pewnym utrudnieniem jest czasochłonność i czasami niejednoznaczna analiza widm obiektów o nieznanym składzie chemicznym. W przypadku próbek o znanym składzie metoda w czasie rzędu pojedynczych sekund pozwala uzyskać informację o grubości i składzie chemicznym warstwy powierzchniowej. Pomiar składu ilościowego oraz grubości wymaga jednak uprzedniego wykonania badań kalibracyjnych za pomocą próbek wzorcowych o ściśle określonych charakterystykach. Jednoczesne zastosowanie kilku metod badawczych pozwala znacznie zwiększyć ilość informacji i wiarygodność uzyskanych rezultatów.

Próby wykonane w laboratoriach i poza nimi pokazały, że dzięki dużej mobilności opisana aparatura może być łatwo dostarczona w dowolne miejsce, tam gdzie zachodzi potrzeba wykonania badań. Stosowane metody optyczne nie wymagają pobierania próbek ani jakiegokolwiek preparowania ich do badań. Zdolność rozdzielcza spektrometru Mechelle 900 wynosząca $\lambda/\Delta\lambda=900$ powoduje, że jednoznaczna interpretacja widm całkowicie nieznanymi próbkami wymaga dużej ostrożności i dokładnej analizy. Przyrząd ten może natomiast służyć do monitorowania stanu obiektów już zbadanych za pomocą przyrządu o wysokiej zdolności rozdzielczej.

Literatura

1. Lindblom P., New compact Echelle spectrographs with multichannel time-resolved recording capabilities, *Analytica Chimica Acta*, 380, pp.353 – 361, 1999.
2. Bauer H.E., Leis F., Niemax K., Laser induced breakdown spectrometry with an echelle spectrometer and intensified charge coupled device detection, *Spectrochimica Acta, Part B*, 53, pp.1815 - 1825, 1998.
3. Becker-Ross H., Florek S.V., Echelle spectrometers and charge-coupled devices, *Spectrochimica Acta, Part B*, 52, pp.1367 - 1375, 1997.
4. Sarzyński A., Skrzeczanowski W., Marczak J., Zastosowanie spektrometru Mechelle 900 do badania składu piaskowca, MKM'04, XXXVI Międzyuczelniana Konferencja Metrologów, Ustroń, 21-23 czerwca, 2004.
5. Sarzyński A., Skrzeczanowski W., Marczak J., Rycyk A., Spektrometr Mechelle 900 z kamerą SensiCamFS do badań impulsowych źródeł światła, COE2004, VIII Konf. Naukowa, CZUJNIKI OPTOELEKTRONICZNE I ELEKTRONICZNE, Wrocław, czerwiec, 2004.

6. Sarzyński A., Skrzeczanowski W., Marczak J., Colorimetry, LIBS and Raman Experiments on Renaissance Green Sandstone Decoration During Laser Cleaning of King Sigismund's Chapel in Wawel Castle Cracow, Poland, LACONA VI, 6th International Congress on Lasers in the Conservation of Artworks, September 2005, Vienna, Austria
7. Skrzeczanowski W., Sarzyński A., Rycyk A., Koss A., Marczak J., Strzelec M., Ostrowski R., Preliminary LIBS and colorimetry experiments during laser renovation of King Sigismund's Chapel at Wawel Castle, COST G7, Artwork Conservation by Lasers, Xth MC Meeting, IXth Working Groups Meeting and Workshop, 7-9 October 2004, 30 (2004).

Rękopis dostarczono, dnia 31.08.2006 r.

LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY
FOR INVESTIGATIONS OF ELEMENTAL ANALYSIS
AND METALIC LAYER THICKNESS

A. SARZYŃSKI, W. SKRZECZANOWSKI,
W. NAPADŁEK

ABSTRACT *The use of Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for elemental analysis and thickness of metal cladding layers is presented in the paper. Measurement method is described and experimental results are shown. LIBS spectrum depends on both chemical composition of investigated layer and laser pulse parameters as well. Spectrum changes related to depth in the sample allow to measure the thickness of metallic coating provided that calibration has been performed first. The LIBS method may be used to control production processes such as cladding or layer deposition. Experimental results of LIBS measurements of metal and alloy samples (steel, brass) coated with zinc or chromium are presented. For brass sample LIBS results are compared with measurement results of X-ray diffractometry and scanning electron microscopy. The works were carried out in the project supported by Polish Committee for Scientific Research № 120/E-410/SPB/COST/T-11/DWM726/2003-2005.*

Dr inż. Antoni Sarzyński jest autorem lub współautorem kilkudziesięciu publikacji naukowych z dziedziny fizyki plazmy, laserowej syntezy termojądrowej, fizyki rezonatorów laserowych, układów laserowych dużej mocy, komputerowych systemów pomiarowych, fizyki wybuchu, interferometrii laserowej, spektrometrii, oddziaływania promieniowania laserowego z materią, a także współautorem monografii p.t. „Komputerowe modelowanie dynamicznych oddziaływań ciał metodą punktów swobodnych”, PWN, Warszawa, 2001. Bierze udział w programie COST G7, G8 i EUREKA. Obecnie zajmuje się komputerowym modelowaniem oddziaływania promieniowania laserowego z materią oraz spektroskopią LIBS i Ramanowską.



Dr inż. Wojciech Skrzeczanowski specjalista z dziedziny spektroskopii optycznej, metrologii laserowej i systemów zarządzania jakością. Reprezentant Polski w programie COST Action G8 (Non-destructive analysis and testing of museum objects). Kierownik projektu „Kompleksowy zestaw nieniszczących diagnostyk optoelektronicznych do badań i konserwacji obiektów muzealnych w Polsce”. Współtwórca przenośnego wzorca jednostki energii impulsowego promieniowania laserowego, nagrodzonego złotym medalem z wyróżnieniem w Brukseli na wystawie EUREKA '99. Autor i współautor ponad 100 artykułów i referatów prezentowanych w czasopismach i na konferencjach naukowych