

Сравнительная материаловедческая экспертиза химического состава латуни LIBS и XRF методами

А. А. Лискович

*Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь,
e-mail: L30041997@mail.ru*

На примере латунных сплавов проведена отработка алгоритмов и аналитических процедур сравнительной материаловедческой экспертизы LIBS и XRF методами. Сравнительный анализ состава латунных сплавов полученных LIBS и XRF методами показывает, что для меди и цинка отличия находятся в пределах десятых долей процента. Сочетание этих методов позволяет достигнуть уровня достоверности, необходимого для принятия технических решений.

Ключевые слова: материаловедческая экспертиза, концентрация химических элементов, лазерно-эмиссионная плазма, латунь, спектральная линия, градуировочный график.

Comparative materials science analysis of the chemical composition of brass using LIBS and XRF methods

A. A. Liskovich

*Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Belarus,
e-mail: L30041997@mail.ru*

Using brass alloys as an example, algorithms and analytical procedures for comparative materials analysis using LIBS and XRF methods were developed. A comparative analysis of the composition of brass alloys obtained using LIBS and XRF methods shows that differences in copper and zinc are within tenths of a percent. The combination of these methods allows for achieving the level of confidence required for technical decision-making.

Keywords: materials science expertise, concentration of chemical elements, laser emission plasma, brass, spectral line, calibration graph.

Введение

В современной материаловедческой экспертизе большое значение приобретает сравнительная экспертиза, основанная на точных, воспроизводимых и неинвазивных методах анализа. Особое место в этом контексте занимают два дополняющих друг друга спектральных метода: лазерно-эмиссионная спектроскопия (LIBS - Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) и рентгенофлуоресцентный анализ (XRF - X-Ray Fluorescence). Их комбинированное применение позволяет получать комплексную информацию о химическом составе материалов, а также о составе поверхностных слоев, что делает их незаменимыми инструментами для установления тождества, происхождения и технологического следа объектов [1–4].

Для повышения чувствительности и точности LIBS методов необходимо увеличить интенсивность спектральных линий лазерной плазмы. Достигается это путем использования временных и пространственных стробов при регистрации спектров [4], дополнительных разрядов и УФ облучения исследуемого объекта [5–7],

покрытия исследуемого объекта наночастицами [8], сдвоенных лазерных импульсов [9, 10], лазеров генерирующих в УФ диапазоне [11, 12] и др. Также следует учитывать что в плазменном факеле, по мере его остывания, синтезируются наночастицы, подобно электровзрывной плазме [13]. Показана возможность с помощью LIBS анализа идентификации вещества в малых количествах, в том числе следовых количеств химических элементов. LIBS обеспечивает высокую воспроизводимость результатов при анализе металлов, сталей и сплавов, позволяет установить распределение химических элементов в объеме изделия с разрешением до 10 мкм, что критически важно для современной микроэлектроники.

Развитие XRF-анализа привело к тому, что он стал «золотым стандартом» для быстрого, неразрушающего контроля состава вещества, особенно в случаях, где необходимо сохранить целостность предмета (ювелирные изделия, артефакты). Особенно ценным является его применение для анализа покрытий и многослойных систем: например, гальванических слоев на деталях автомобилей, нанесенных антикоррозийных покрытий или подделок золотых изделий.

Ключевым преимуществом комбинации LIBS и XRF является их взаимодополняемость. XRF эффективен для определения элементов с $Z > 11$ (натрий и выше), но его проблематично использовать для определения легких элементов (C, N, O, F), которые играют решающую роль в составе сталей, полимеров и органических веществ. В этом случае LIBS заполняет этот пробел.

1. Экспериментальная установка и методика исследований

Сравнительная материаловедческая экспертиза LIBS и XRF методами проводилась на примере в латуни. Для этого было использовано семь эталонных образцов латуни и шесть образцов латуни неизвестного состава. Элементный состав эталонных образцов латуни был известен и паспортизирован. Эталонные образцы необходимы были также для построения градуировочных графиков при проведении LIBS исследований. Поверхность всех образцов латуни шлифовалась, полировалась и обезжиривалась. Ее состояние контролировалось визуально.

Основу экспериментальной установки для LIBS исследований составлял лазерно-эмиссионный спектрометр, разработанный в институте физики НАН Беларуси [10]. Лазерное излучение длительностью ~ 15 нс генерировалось YAG:Nd³⁺ лазером, на длине волны 1,064 мкм, в режиме сдвоенных импульсов, с регулируемым межимпульсным интервалом. Энергия импульсов могла изменяться от 5 мДж до 32 мДж. Лазерное излучение фокусировалось на объект, на котором образовывался лазерно-эмиссионный плазменный факел, излучение которого направлялось в монохроматор-спектрограф MS 2004i. Регистрация эмиссионного спектра плазменного факела на выходе монохроматора-спектрографа осуществлялось с помощью регистратора на базе ПЗС-линеек. Зарегистрированные спектры обрабатывались программой Qsp Client. Для XRF исследований использовался рентгенофлуоресцентный спектрометр ElvaX (CEP-01).

2. Результаты исследования и их обсуждение

Проведено XRF исследование эталонных образцов латуни, химический состав которых был известен и приведен в табл. 1. Химический состав эталонных образцов латуни определенный XRF методом приведен в табл. 2.

Таблица 1

Химический состав эталонных образцов латуни

№ эталонного образца	Концентрация, %									
	Cu	Zn	Pb	Ni	Al	Si	Sn	Fe	Sb	Bi
151	60,08	37,930	0,767	0,409	0,364	0,166	0,116	0,159	0,0071	0,0022
152	60,81	37,053	1,07	0,239	0,387	0,203	0,147	0,081	0,0073	0,0026
153	62,91	33,903	1,92	0,308	0,288	0,320	0,254	0,090	0,0038	0,0027
154	62,19	35,083	1,41	0,634	0,193	0,210	0,199	0,074	0,0040	0,0024
155	64,90	31,993	1,88	0,518	0,195	0,121	0,229	0,157	0,0053	0,0021
156	66,37	30,59	1,85	0,305	0,217	0,180	0,346	0,133	0,0057	0,0021
157	63,63	32,028	2,9	0,446	0,291	0,339	0,232	0,128	0,0027	0,0029

Таблица 2

Химический состав эталонных образцов латуни определенный XRF методом

№ эталонного образца	Концентрация, %									
	Cu	Zn	Pb	Ni	Al	Si	Sn	Fe	Sb	Bi
151	60,28	37,883	0,776	0,414	0,2	0,165	0,115	0,158	0,007	0,002
152	61,05	36,891	1,076	0,242	0,3	0,202	0,146	0,083	0,007	0,003
153	62,98	33,889	1,94	0,318	0,2	0,320	0,255	0,091	0,004	0,003
154	62,39	34,875	1,42	0,624	0,2	0,212	0,198	0,075	0,004	0,002
155	65,00	31,901	1,86	0,525	0,2	0,120	0,230	0,157	0,005	0,002
156	66,45	30,535	1,84	0,308	0,2	0,180	0,345	0,134	0,006	0,002
157	63,75	32,053	2,85	0,442	0,2	0,340	0,231	0,128	0,003	0,003

Сравнение данных XRF исследований эталонных образцов латуни с паспортными данными на них показывает, что малые концентрации химических элементов определяются хорошо. Для химических элементов с малыми концентрациями Si, Fe, Sb, Bi и Sn отклонения в третьем знаке после запятой. Алюминий XRF видит плохо. Это обусловлено тем, что алюминий легкий элемент и его линии на рентгеновском спектре трудно идентифицируются и измеряются. Допускается большая погрешность при определении его концентрации, даже когда он находится в сплаве в большом количестве. Концентрации меди определенные XRF методом несколько завышены по сравнению с паспортными данными. Концентрации цинка несколько занижены на величины такого же порядка что и меди по сравнению с паспортными данными. В целом XRF метод позволяет определять состав латуни достаточно хорошо.

Результаты исследования образцов латуни неизвестного состава приведены в табл. 3. Видно, что алюминий XRF методом идентифицировать не удалось. По аналогии с результатами, приведенными в табл. 2 можно утверждать, что в неизвестных образцах содержание меди несколько завышено, а цинка занижено.

Для LIBS исследований латуни были выбраны следующие спектральные линии химических элементов входящих в состав сплава: Cu(578,213 нм), Zn(577,711 нм), Pb(569,226 нм), Ni(625,637 нм), Al(555,706 нм), Si(594,855 нм), Sn(563,171 нм), Fe(565,883 нм), Sb(573,046 нм и Bi(529,836 нм). С помощью LIBS метода были определены интенсивности этих линий для семи эталонных образцов. По семи значениям интенсивности спектральных линий каждого химического элемента были построены градуировочные графики: зависимости логарифма интенсивности от логарифма концентрации соответствующего химического элемента в эталонных образцах латуни (10 графиков). Были измерены интенсивности этих же спектральных линий у образцов латуни неизвестного состава. Зная интенсивности спектральных линий образцов латуни неизвестного состава, по градуировочным графикам, были определены концентрации химических элементов содержащихся в них. Состав тех же самых образцов латуни, которые исследовались XRF методом, но уже полученный LIBS методом, приведен в табл. 4.

Таблица 3

Химический состав неизвестных образцов латуни определенный XRF методом

№ неизвестного образца	Концентрация, %									
	Cu	Zn	Pb	Ni	Al	Si	Sn	Fe	Sb	Bi
№ 1	61,08	38,322	0,068	0,212	-	0,206	0,082	0,027	0,001	0,002
№ 2	59,24	39,965	0,042	0,416	-	0,220	0,088	0,025	0,001	0,003
№ 3	61,14	38,239	0,046	0,249	-	0,210	0,096	0,018	0,001	0,001
№ 4	58,94	40,04	0,108	0,308	-	0,321	0,182	0,134	0,001	0,002
№ 5	62,25	36,882	0,134	0,434	-	0,180	0,102	0,015	0,001	0,002
№ 6	61,37	37,676	0,152	0,318	-	0,330	0,128	0,023	0,001	0,002

Таблица 4

Химический состав неизвестных образцов латуни определенный LIBS методом

№ неизвестного образца	Концентрация, %									
	Cu	Zn	Pb	Ni	Al	Si	Sn	Fe	Sb	Bi
№ 1	63,76	34,85	1,052	0,058	0,022	0,001	0,224	0,02	0,001	0,012
№ 2	62,85	35,677	1,125	0,027	0,01	0,074	0,212	0,01	0,001	0,014
№ 3	64,04	34,64	0,956	0,032	0,016	0,057	0,228	0,01	0,001	0,021
№ 4	62,75	35,28	1,484	0,06	0,027	0,022	0,334	0,02	0,001	0,022
№ 5	65,08	33,025	1,488	0,069	0,042	0,009	0,262	0,01	0,001	0,014
№ 6	64,32	32,936	1,618	0,305	0,217	0,180	0,274	0,133	0,001	0,016

Сравнение полученных результатов определения количественного состава латунных сплавов методом XRF и LIBS (таблицы 3 и 4) показывает, что метод LIBS анализа дает завышенные результаты по меди и заниженные результаты по цинку. Результаты количественного LIBS анализа сильно зависят от флуктуаций интенсивности спектральных линий плазмы. В этой связи при LIBS анализе производится усреднение по 10 и более импульсам. На флуктуации излучения плазмы оказывает сильное влияние условия ее получения – флуктуации энергии лазерного импульса, расстояния от фокусирующей излучение линзы до исследуемого образца, а также свойства его поверхности.

Заключение

Сравнительная материаловедческая экспертиза с использованием LIBS и XRF это новый подход к химическому анализу материалов. Она объединяет глубину анализа, неуничтожаемость образцов, высокую точность и возможность автоматизации. Можно утверждать, что сочетание этих методов позволяет достигнуть уровня достоверности, необходимого для принятия технических решений. Дальнейшее развитие этих методов связано с внедрением искусственного интеллекта для анализа спектров, созданием облачных баз данных по спектрам эталонных образцов материалов и внедрение международных стандартов.

Библиографические ссылки

1. Кремерс, Д. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия / Д. Кремерс, Л. Радиемски. М. : Техносфера, 2009. 370 с.
2. Ревенко, А. Г. Рентгенофлуоресцентный анализ: современное состояние и перспективы развития / Ревенко А. Г., Пашкова Г. В. // Журнал аналит. химии. 2023. Т. 78, № 11. С. 980–1001.
3. Исследование микроэлементного химического состава строительного песка методами спектрального анализа / С. С. Ануфрик [и др.] // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. 2016. Т. 6, № 2. С. 57–63.
4. Попов, А. М. Использование лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии для анализа конструкционных материалов и объектов окружающей среды / А. М. Попов, Т. А. Лабутич, Н. Б. Зоров // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2009. Т. 50, № 6. С. 453–467.
5. Зноско, К. Ф. Коаксиальные ХеСІ-эксилампы барьерного и емкостного разрядов / К. Ф. Зноско, В. Ч. Белаш // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. 2019. Т. 9, № 3. С. 74–85.
6. Зноско, К. Ф. Системы высокочастотного возбуждения ХеСІ-эксиламп барьерного и емкостного разрядов / К. Ф. Зноско, В. Ч. Белаш // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 6. Тэхніка. 2019. Т. 9, № 1. С. 28–39.
7. Volodenkov, A. Modeling of emission characteristics of XeCl excilamps in pulse-periodic mode of work / A. Volodenkov, S. Anufrik, K. Znosko // High Temperature Material Processes. 2014. Vol. 18, No. 3. P. 181–196.
8. Enhancement of Analytical Signal of Laser Induced Breakdown Spectroscopy by Deposition of Gold Nanoparticles on Analyzed Sample / V. V. Kiris [et al.] // Journal of Applied Spectroscopy. 2019. Vol. 86. P. 900–907.
9. Курьян, Н. Н. Временная динамика свечения лазерно-эмиссионного факела глины / Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско, В. В. Григуть // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. 2018. Т. 8, № 2. С. 101–110.
10. Зноско, К. Ф. Механизмы усиления интенсивности спектральных линий плазмы и роста выноса материала из эрозионного кратера при двухимпульсной лазерной абляции / К. Ф. Зноско // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. 2023. Т. 13, № 1. С. 116–132.
11. Anufrik, S. Simulation of active medium of XeCl lasers / S. Anufrik, A. Volodenkov, K. Znosko // Advanced Lasers and Systems 2007 : proceedings of the Int. conf. on lasers, applications, and technologies, Minsk, Belarus, May 28 – June 1, 2007 / Eds.: V. A. Orlovich, V. Panchenko, I. A. Scherbakov. – Minsk : Society of Photo Optical, 2007. – Art. 673106. (Proceedings of SPIE ; vol. 6731)
12. Anufrik, S. S. Kinetic model for XeCl-lasers / S. S. Anufrik, A. P. Volodenkov, K. F. Znosko // LFNM 2006 : proceedings of the 8th Int. conference on laser and fiber-optical networks modeling, Kharkiv, Ukraine, June 29 – July 1, 2006 / Kharkiv State University of Radio Electronics, ed. by I. A. Sukhoivanov. – [S. l.] : IEEE, 2006. P. 80–83.
13. Зноско, К. Ф. Размерные характеристики наночастиц, синтезированных в плазме электро-взрывного разряда / К. Ф. Зноско // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. 2024. Т. 14, № 1. С. 81–92.