

激光诱导击穿光谱表征熔覆层缺陷程度

雷鹏达¹, 付洪波², 易定容³, 杨金伟¹, 孔令华^{1*}

¹福建工程学院机械与汽车工程学院数字福建工业制造物联网实验室, 福建 福州 350118;

²中国科学院安徽光学精密机械研究所安徽省光子器件与材料重点实验室, 安徽 合肥 230031;

³华侨大学机电及自动化学院, 福建 厦门 361021

摘要 常用显微镜、能量色散 X 射线光谱/扫描电子显微镜等检测熔覆层的微观缺陷。使用这些方法固然能准确地观察裂纹,但是这些技术检测结果的说服力较低。通常以剖面来观察检测,但剖面局部区域并不能代表整个熔覆层的情况,随机性太大且检测区域小,对样品尺寸要求高。为了解决这些问题,利用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术检测熔覆层的微观缺陷。制备了不同含量的 TiC/Ni35 熔覆样品,熔覆后样品出现不同类型的缺陷。在 21 mm×4.2 mm 的区域内,获取样品表面的特征光谱,使用排列矩阵的方法得到了区域扫描的结果。结果表明: LIBS 技术可用于熔覆层微观缺陷的快速表征,根据评估计算得到 4 号样件缺陷最多,1 号与 5 号适中,2 号和 3 号最少。

关键词 光谱学; 激光熔覆; 缺陷程度; 区域扫描; 表面质量

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202047.0411001

Characterization of Cladding Defects via Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Lei Pengda¹, Fu Hongbo², Yi Dingrong³, Yang Jinwei¹, Kong Linghua^{1*}

¹Digital Fujian Industrial Manufacturing IoT Lab, School of Mechanical and Automotive Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou, Fujian 350118, China;

²Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

³College of Mechanical Engineering and Automation, Huaqiao University, Xiamen, Fujian 361000, China

Abstract The microscopic defects with respect to the cladding layer are often detected using a microscope, energy dispersive X-ray spectroscopy, and scanning electron microscope, etc. Even though cracks can be accurately observed using these methods, the obtained results are not convincing. The sample profile is used to observe the performance of the test sample; however, the local area of the section does not represent the entire cladding layer. The randomness is considerably large, and the detection area is small. Furthermore, the requirement of sample size is high. To solve these problems, we use laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technology to detect the microscopic defects observed with respect to the cladding layer. Subsequently, different contents were obtained with respect to the TiC/Ni35 cladding samples, and different types of defects could be observed in the samples after cladding. The characteristic spectra of the sample surface can be observed in the 21 mm×4.2 mm region, and the region scanning results are obtained using the array matrix method. The results prove that LIBS technology can be used to rapidly characterize the microscopic defects in the cladding layer. According to the evaluation, the No. 4 sample has the most defects, the No. 1 and No. 5 sample defects are moderate, and the No. 2 and No. 3 sample defects are the lowest.

Key words spectroscopy; laser cladding; degree of defect; area scanning; surface quality

OCIS codes 300.6360; 140.3440; 140.3390

收稿日期: 2019-09-16; 修回日期: 2019-10-16; 录用日期: 2019-11-19

基金项目: 福建工程学院科研基金 (GY-Z17010)

* E-mail: stephenray@foxmail.com

1 引 言

激光诱导击穿光谱 (LIBS) 技术是通过脉冲激光激发样品生成等离子体, 并通过分析其特征光谱来进行定性和定量分析的一项元素分析技术^[1-3]。LIBS 技术已被用于各种样品的分析, 包括固体^[4-5]、液体^[6-9]、气体^[10]。

LIBS 分析技术具有很强的分析能力。激光熔覆技术是一种绿色的、节约成本的先进表面增材技术。它是一种通过将粉末材料沉积在基体表面, 来实现涂层和基体材料间的冶金结合, 进而获得性能优异的熔覆层的技术^[11], 但是在熔覆过程中会出现不同的熔覆层缺陷。熔覆层缺陷是指在熔覆过程中由技术本身壁垒以及粉末物理化学性能等导致的熔覆层裂纹、气泡、上下分层, 以及性能不均等缺陷。熔覆层缺陷按尺寸可分为宏观缺陷、微观缺陷和超显微缺陷。宏观缺陷肉眼可观察, 包括熔覆层表面成型缺陷以及随机切片的剖面缺陷。微观缺陷以及超显微缺陷则包括气泡、裂纹、孔洞及熔覆层中未熔及熔化的破碎颗粒, 常需要利用一些精密设备例如显微镜、扫描电子显微镜 (SEM) 等才能检测得到。使用这些设备固然能准确地观察裂纹的形状、位置, 但是这些技术存在一些较为明显的问题: 1) 缺陷检测说服力较低。以一单道熔覆层 (长 20 mm、剖面面积约为 7 mm²、体积约为 140 mm³) 为例, 目前检测缺陷或者测试性能常观察一片剖面的组织形貌、缺陷以及性能。但是局部区域是否代表整个熔覆层, 如

果一个局部区域里没有缺陷, 是否代表熔覆层中所有区域就一定是致密无缺陷的? 2) 检测区域小。使用显微镜、扫描电镜等确实能够清晰地观察熔覆层的组织及缺陷, 但是检测区域小, 对样品尺寸要求高。对于第一条, 局部区域的检测难以代表熔覆层所有的状态, 而目前国内外关于大面积熔覆层表面缺陷检测的研究较少。陈远鹏等^[12]针对金属合金增材制造提出一种基于 LIBS 技术的实时相变监测方法, 这种方法是通过实时监控激光熔覆过程中的物相变化来控制成型后熔覆层的物相组成以及工艺参数, 进而通过物相组成来控制缺陷产生。Varela 等^[13]利用 LIBS 技术得到激光熔覆层分析结果, 并结合能量色散 X 射线光谱 (EDX) 技术为激光熔覆层分析提供了金属合金基体中碳化钨的化学组成。Lednev 等^[14]采用 LIBS 和 EDX 技术对多层碳化钨耐磨涂层进行了分析。但目前的研究都未针对大面积熔覆层提出一种有效的检测手段。本文即是利用 LIBS 技术针对大面积熔覆层表面缺陷检测这一难题提出方法。

2 实 验

2.1 样件熔覆

将 Ni35 合金粉末 (表 1) 与 TiC 粉末 (表 2) 在行星式球磨机中混合均匀, 混合粉末中 TiC 粉末的含量分别占总质量的 0%、3%、6%、9% 以及 12%, 并在干燥箱中干燥 30 min 后取出, 采用激光熔覆设备在 100 mm×100 mm×20 mm 的 45 钢板 (表 3) 表面按照同一工艺参数 (表 4) 进行多道熔覆实验。

表 1 Ni35 合金粉末元素成分和含量

Table 1 Elemental composition and content of Ni35 alloy powder

Element	Ni	C	Si	B	Cr	Fe
Mass fraction / %	Bal	0.3	3	2.2	10	≤5

表 2 TiC 粉末元素成分和含量

Table 2 Element composition and content of TiC powder

Element	TiC	C	Free C	O	Si	Na	Al
Mass fraction / %	≥99.5	19.2	≤0.2	≤0.45	≤0.08	≤0.05	≤0.015

表 3 45 钢板元素成分和含量

Table 3 Element composition and content of 45 steel plate

Element	C	Si	Mn	P	S
Mass fraction / %	0.42-0.5	0.17-0.37	0.5-0.8	≤0.035	≤0.035

表 4 熔覆工艺参数

Table 4 Cladding process parameters

Laser power / W	Carrier gas volume / min	Turntable speed / (r·min ⁻¹)	Defocus amount / mm	Protective gas	Scanning speed / (mm·s ⁻¹)	Lap rate / %
1300	6	30	16	Ar	5	30

熔覆的样件如图 1 所示。样品均为从工件上利用电火花线切割机床(DK7735, 炳豊数控设备有限公司)切割取下的试块。通过线切割机床切割下尺

寸为 60 mm×35 mm×16 mm(长×宽×高)的样件,再利 用磨削机床,将样品磨削至同一高度。切割磨削后的样件如图 2 所示。

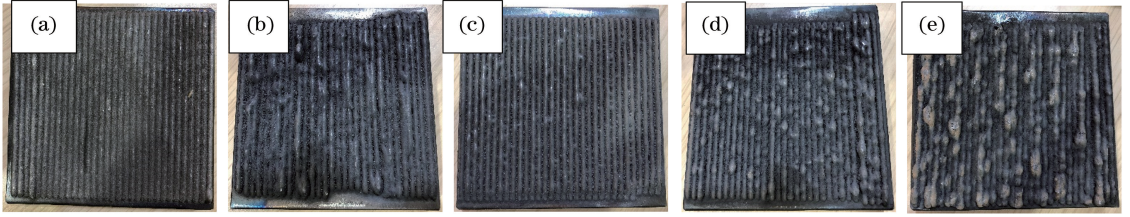


图 1 激光熔覆样件。(a) 100%Ni35; (b) 97%Ni35+3%TiC; (c) 94%Ni35+6%TiC; (d) 91%Ni35+9%TiC; (e) 88%Ni35+12%TiC

Fig. 1 Laser cladding samples. (a) 100%Ni35; (b) 97%Ni35+3%TiC; (c) 94%Ni35+6%TiC; (d) 91%Ni35+9%TiC; (e) 88%Ni35+12%TiC

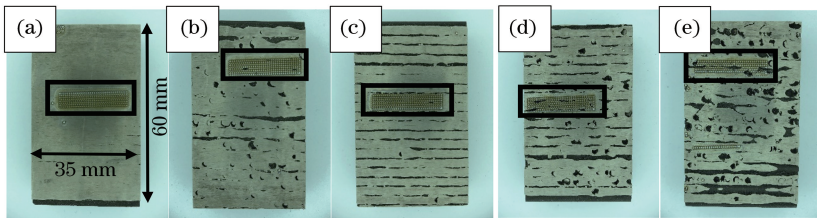


图 2 机械加工处理后的样件。(a) 100%Ni35; (b) 97%Ni35+3%TiC; (c) 94%Ni35+6%TiC; (d) 91%Ni35+9%TiC; (e) 88%Ni35+12%TiC

Fig. 2 Samples after machining. (a) 100%Ni35; (b) 97%Ni35+3%TiC; (c) 94%Ni35+6%TiC; (d) 91%Ni35+9%TiC; (e) 88%Ni35+12%TiC

2.2 LIBS 实验装置

LIBS 实验装置如图 3 所示,实验装置包括:调 Q 开关的 Nd:YAG 脉冲激光器(镭宝 Dawa 100),波长为 1064 nm,单脉冲能量为 50 mJ,脉冲宽度为 9 ns;爱万提斯四通道光纤光谱仪(AvaSpec-ULS2048);三维电动平移样品台;配备照明光源的高性能 CMOS 相机观察系统。激光经反射镜 (beam splitter 1)反射后通过石英透镜(lens 1)会聚至样品表面。样品放置于三维电动平移台(X-Y-Z electric displacement platform)上,通过电脑控制其移动,经会聚透镜(lens 3)将样品表面形貌传导至相机(camera)。等离子体发出的光经透镜(lens 2)聚焦传入光纤,由光纤传输导入四通道光纤光谱仪。光谱仪的波长覆盖范围为 230~750 nm,其平均分辨率为 0.1 nm。透镜与样品表面的距离由三维电动平移台控制,以便在目标表面下方实现精确聚焦,避免空气中的元素被激光击穿。

在上述的实验条件下,于 5 块经相同工艺处理的不同复合粉末比例的熔覆层上(编号分别为 1、2、3、4 和 5)选取 21 mm(X)×4.2 mm(Y)的区域进行面扫描分析,X、Y 两个方向的步进距离均为 600 μm,每块样品采集 288 个数据点,每个数据点

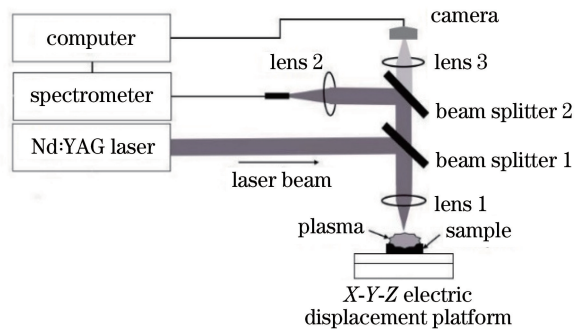


图 3 实验装置示意图

Fig. 3 Schematic of the experimental device

处采集 50 个光谱后取平均,并将这些数据点的数据按顺序排列成像素格的形式,再利用 Origin 软件绘制二维强度等高线图和激发点顺序强度图。

3 分析与讨论

相关研究^[15-17]表明,利用 LIBS 技术检测到的异常信号与钢中夹杂物 MnS 存在相关性,通过对异常信号的统计可以实现夹杂物的定量表征。基于此,本文尝试利用 LIBS 技术定性表征熔覆层缺陷。不同于表征 MnS 夹杂物,熔覆层的缺陷是一种立体的结构,如图 4 所示。

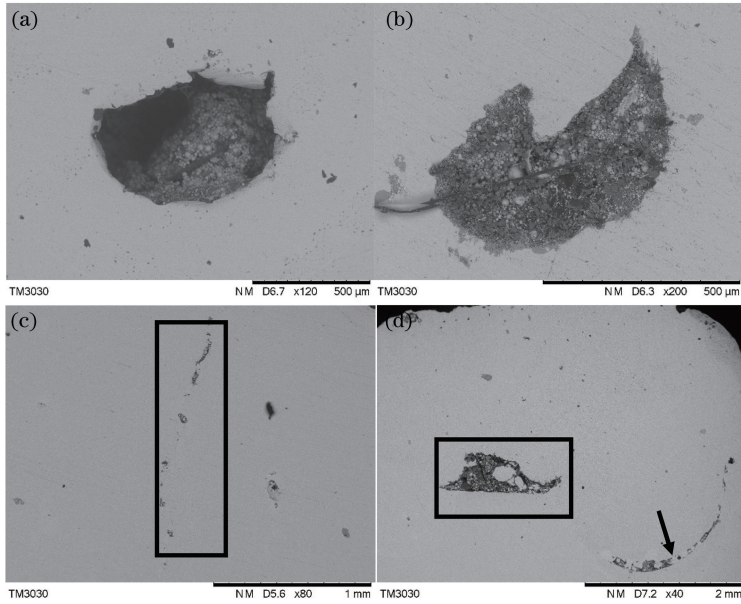


图 4 熔覆层典型缺陷示意图。(a)气泡;(b)粉末团聚未溶解;(c)裂纹;(d)裂纹、粉末未溶解、气泡
Fig. 4 Schematics of typical defects of the cladding layer. (a) Bubble; (b) powder agglomeration undissolved; (c) crack; (d) crack, powder agglomeration undissolved, bubble

提取 Fe I 297.109 nm 的特征谱线绘制信号强度的二维等高线图,如图 5 所示,图中样品的二维强度等高线图表明了熔覆样件表面元素的分布状态,色度条由上到下表示信号的强度依次减弱。异常信号会受缺陷尺寸影响,具体表现为异常信号强度高可低,但总的来说都会较大于或小于整个区域的平均值。其原因在于熔覆层缺陷是一种立体的结构,激光在缺陷处激发等离子体时会受到空间约束的影响,空间约束会提高等离子体发射光强度。当缺陷的尺寸较小时,约束与其对信号的影响是正相关的,即在一定尺寸范围内,冲击波在缺陷位置传播过程中受到空间约束时会发生冲击波折回,从而提高了等离子体中粒子碰撞概率,进而使信号增强。而当尺寸过大时,存在两种情况:一是深度较浅,但是缺陷面积较大,此时信号收集受到影响,得到的信号强度偏低;二是深度较深,空间约束仍然存在,但光谱仪难以收集到缺陷内层等离子体信号的存在,从而导致得到的信号变弱。

对比样件的宏观形貌和信号强度二维分布图可以发现缺陷以外的区域同样也存在着异常信号。在本次实验中提取的是 Fe I 297.109 nm 谱线,不同于检测钢中夹杂物 MnS。钢铁夹杂物中 Mn 与 S 元素是个别的存在,存在夹杂物的区域其强度远高于其他不存在夹杂物的区域,故而可以明显判断夹杂物的位置、尺寸。而 Fe 元素普遍存在于熔覆层表面,但是熔覆技术的缺点导致了部分区域会存在某

几种元素的聚集、第二相析出、氧化情况,即熔覆层微区元素分布不均匀。

第二相析出能够达到强化熔覆层的目的。析出相的颗粒细小且弥散分布,则熔覆层的强度和硬度可得到增强;若析出颗粒尺寸粗大则会恶化材料性能。本研究中使用 TiC 与 Ni35 混合粉末熔覆于 45 钢基体。在激光熔覆的过程中存在第二相析出,但是第二相析出这一部分含量较少,其原因在于 TiC 的含量较少,最高只有 12%,且其他粉末材料中的 C 含量(包括基体中 C 含量)极少,成分含量可见表 1。

针对这一点,对熔覆层硬度进行多次测试,结果如表 5 所示。由表 5 标准差可见,基体材料硬度十分均匀,但是熔覆层的硬度标准差较大,且成型质量因 TiC 含量不同而存在偏差较大的问题。结果说明第二相析出颗粒粗大(颗粒粗大等问题可由图 4 中的缺陷观察出)、元素分布不均等情况反而会恶化熔覆层的成型质量,并导致熔覆层缺陷。

表 5 熔覆层硬度测试结果

Table 5 Hardness test results of cladding layers

Sample	Average / HRC	Standard deviation	Variance
Substrate	14.9	0.071	0.005
1	45.8	1.581	2.500
2	47.8	1.297	1.682
3	42.6	2.380	5.663
4	45.5	2.753	7.582
5	43.8	2.623	6.882

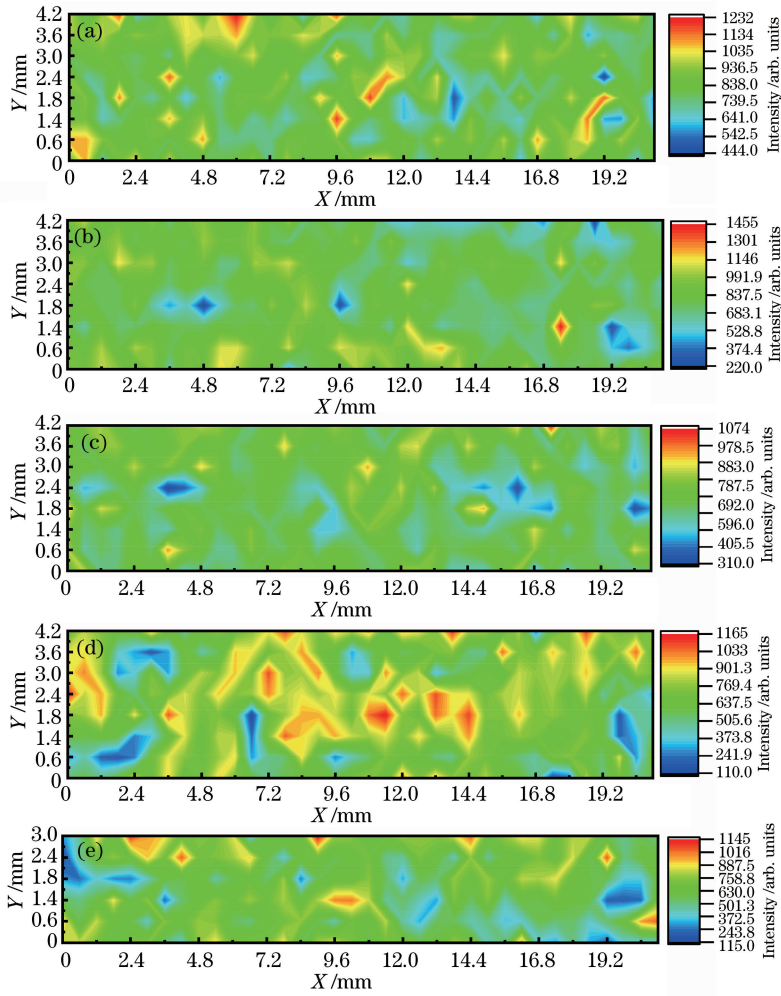


图 5 Fe I 297.109 nm 元素信号强度二维强度等高线图。(a) 100%Ni35;

(b) 97%Ni35+3%TiC; (c) 94%Ni35+6%TiC; (d) 91%Ni35+9%TiC; (e) 88%Ni35+12%TiC

Fig. 5 Two-dimensional intensity contour map of Fe I 297.109 nm signal intensity. (a) 100%Ni35;

(b) 97%Ni35+3%TiC; (c) 94%Ni35+6%TiC; (d) 91%Ni35+9%TiC; (e) 88%Ni35+12%TiC

在熔覆层性能研究的过程中,第二相析出问题对于熔覆层的影响小于熔覆层裂纹、气泡所造成的影响。但在实际应用中,熔覆层内部微观组织结构的微粒或者晶粒析出会影响熔覆层的质量。且在一些高精度需求的领域中,这些第二相析出会影响熔覆层的性能,故而本文将这类问题也归类于熔覆层缺陷。这类缺陷肉眼不可见,传统检测手段较为复杂难检,但是其对熔覆层的影响却是实际存在的。

文献[15-17]提出了利用光谱信号偏离正态分布的程度与钢表面洁净度的关联性,对不同洁净度的钢进行定量分级,此方法是以正态系数作为评价依据来对钢表面洁净度进行评判分级的。钢表面洁净度的计算式为

$$x = \frac{3 \times (M - A)}{s}, \quad (1)$$

式中: s 为全部数据的标准偏差, M 为全部数据的平均值, A 为全部数据的中位数。当数据为正态分布时, M 与 A 数值相同,则 x 为零;反之,偏离正态分布时 x 值越大,偏离程度越大。即夹杂物所引起的异常信号越少,材料越纯净。本文尝试将这一理论引入对熔覆层表面缺陷的评定中。

根据(1)式计算得到的偏离正态系数结果如表 6 所示,样品洁净度排序为 $4 > 1 > 2 > 5 > 3$ 。即 x 值越小,偏离正态分布的程度越小,缺陷越多。而通过图 5 结果可以发现样品 4 缺陷最多,1 与 5 适中,2 和 3 最少。计算的偏离正态系数结果与实际结果刚好相反。

从直观的角度可以发现,表 6 中样品 4 缺陷最多,样品 1 与 5 适中,样品 2 和 3 最少。也就是说这一理论一定程度上可用于判别缺陷度,但如本节中

表 6 样品 Fe 元素的偏离正态系数

Table 6 Deviation from normal coefficient of Fe element in sample

Sample	Total N	Mean	Standard deviation	Median	Deviation from normal coefficient
1	288	849.90781	132.2934049	851.283	-0.031173663
2	288	811.69767	169.9823797	812.896	-0.021146368
3	288	670.47218	108.9253181	669.245	0.033798754
4	288	705.26485	208.5320680	729.335	-0.346279835
5	216	629.20878	192.9595641	630.165	-0.014866638

所提到的一样,缺陷为立体结构,收集到的信号可强可弱,所以 $M-A$ 得到的数值可能存在负值。在钢材的检测中:Mn 和 S 属于钢中夹杂物,为平面结构,复杂程度小于熔覆层缺陷;同时缺陷只是原因之一,还有微区元素分布不均、表面氧化物、第二相析出等。当计算的信号强度分布偏离正态分布时,无法将这些原因各自的影响大小剥离出来。但是从宏观角度来说,这些问题容易引起异常信号,均对熔覆层有一定

影响。且 5 号样品测试的点数只有 216 点,因为其缺陷太多且部分位置缺陷面积大,信号收集较难。若将 5 号样块抛去不列入排序的话,缺陷度为 $4 > 1 > 2 > 3$,计算所得结果与观察的结果相符合。由此可见,本研究中采用的定量评价方法是有可行性的。

将 5 块样件测试点的信号强度按序号进行排列,如图 6 所示,图中的纵轴表示每一个采样点 Fe 元素所产生的信号强度。

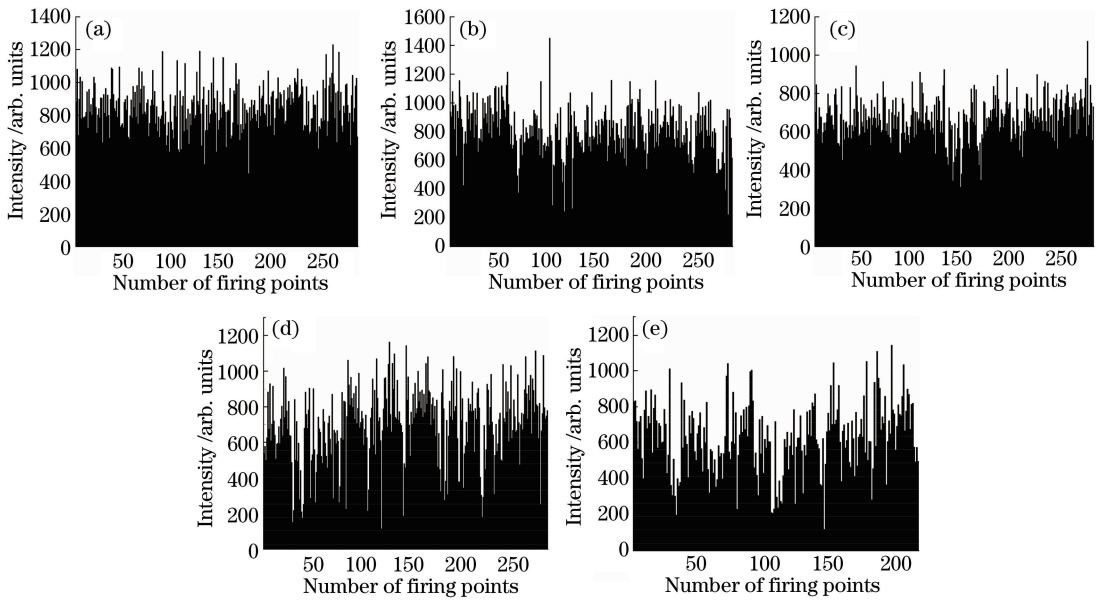


图 6 样品采样点 Fe I 297.109 nm 的激发信号强度图。(a) 100%Ni35; (b) 97%Ni35+3%TiC; (c) 94%Ni35+6%TiC; (d) 91%Ni35+9%TiC; (e) 88%Ni35+12%TiC

Fig. 6 Intensity diagrams of excitation signal of Fe I 297.109 nm at the sampling points. (a) 100%Ni35; (b) 97%Ni35+3%TiC; (c) 94%Ni35+6%TiC; (d) 91%Ni35+9%TiC; (e) 88%Ni35+12%TiC

计算所得的样品强度标准偏差排序为 $4 > 5 > 2 > 1 > 3, 4, 5$ 两样件波动最大,3 和 1 波动最小,说明标准差越大,缺陷程度越高。与文献[15-17]的结果不同的原因在于熔覆层的缺陷情况有所不同,有的是裂纹气泡等,有的是元素聚集等问题,因此所导致的信号异常的情况不同。表 6 中标准偏差排序结果与缺陷度计算的结果基本符合,所以需要不同缺陷所产生的异常信号分离出来,排除上述其他因素对信号强度分布的影响,即可获得与实际相符的结果。故而需要通过设定阈值以及异常信号剔

除等方式对这一理论进行改进。

缺陷种类较多且缺陷中含有的元素种类较多,并且同一元素在不同缺陷、不同位置的含量也不同,故而为了证明特征谱线检测熔覆层瑕疵的普适性以及可行性,本研究又从所有数据中提取 Ni I 301.200 nm 元素谱线进行分析。

Ni 元素信号强度的二维分布图如图 7 所示,由图 7 可以发现缺陷的位置大致相同,则证明可以通过 LIBS 信号强度建立的等高线图来表征熔覆层表面缺陷。通过(1)式计算得到的结果如表 7

所示,根据公式计算的洁净度排序为 $4 > 1 > 3 > 2$ 。结果同 Fe 元素计算得到的规律一样,计算所得的结果和实际 ($2 > 3 > 1 > 4$) 刚好相反。同样,为了辅助证明,在研究中将四块样件点的信号强度按

序号排列,如图 8 所示,获得了四张信号强度图,根据标准差得到的排序结果为 $4 > 2 > 1 > 3$,这个结果与 Fe 元素强度的标准差以及实际结果较为吻合。

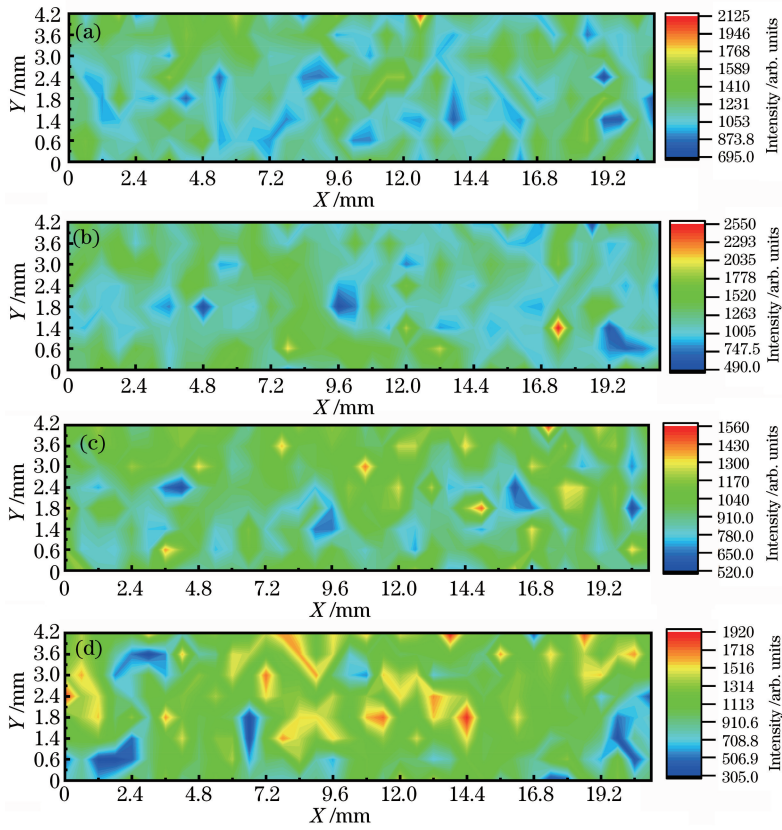


图 7 Ni I 301.200 nm 元素信号强度二维分布图。(a) 100%Ni35; (b) 97%Ni35+3%TiC; (c) 94%Ni35+6%TiC; (d) 91%Ni35+9%TiC; (e) 88%Ni35+12%TiC

Fig. 7 Two-dimensional distribution of signal intensity of Ni I 301.200 nm. (a) 100%Ni35; (b) 97%Ni35+3%TiC; (c) 94%Ni35+6%TiC; (d) 91%Ni35+9%TiC; (e) 88%Ni35+12%TiC

表 7 样品 Ni 元素的偏离正态系数

Table 7 Deviation from normal coefficient of Ni element in samples

Sample	Total N	Mean	Standard deviation	Median	Deviation from normal coefficient
1	288	1196.64405	192.9039379	1192.295	0.067635478
2	288	1210.15475	248.5504737	1185.92917	0.29240234
3	288	973.64481	163.7741662	967.3375	0.11553672
4	288	1112.75152	315.9001277	1129.24333	-0.156617316

通过二维强度图计算的偏离正态系数的结果以及标准差结果可用于对熔覆层缺陷度的比较及分析。下一步需要提高分级精准度。1)可通过提高设备本身精度来提高分级精准度;2)虽然不同元素在熔覆层表面聚集的程度不同,但基于熔覆层的主体元素即质量分数大于 85% 以上的元素建立的二维图、计算的偏离正态系数以及标准差的结果的可信度较高,可用于提高分级精准度。

4 结 论

通过计算偏离正态系数以及标准差来计算熔覆层表面缺陷度的方法是可行的,研究得到样品 4 缺陷最多,1 与 5 适中,2 和 3 最少。研究中发现:对于缺陷程度较为近似的样件,根据不同元素谱线得到的结果有略微不同,但是缺陷程度差异明显的时候,所得到的结果是相近的。这种手段的优点在于数据处理简单,且在对分析要求不是太严格的情况下,是

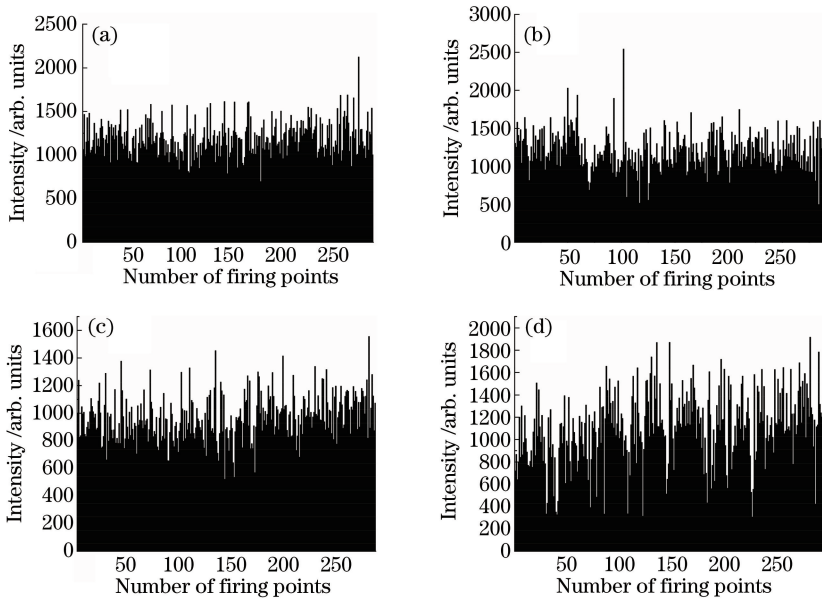


图 8 Ni I 301.200 nm 激发点顺序强度图。(a) 100%Ni35; (b) 97%Ni35+3%TiC;
(c) 94%Ni35+6%TiC; (d) 91%Ni35+9%TiC; (e) 88%Ni35+12%TiC

Fig. 8 Firing point sequence intensity maps of Ni I 301.200 nm. (a) 100%Ni35; (b) 97%Ni35+3%TiC;
(c) 94%Ni35+6%TiC; (d) 91%Ni35+9%TiC; (e) 88%Ni35+12%TiC

可以快速表征熔覆层表面缺陷的。尤其是 LIBS 系统对样品尺寸、工作条件要求较低,用所提方法对大面积熔覆层表面缺陷进行快检是一种极具潜力的手段。后期可通过机械自动化以及算法等研究提升检测精度、速度,潜力巨大。但同时尚有需要研究的问题,通过这种方法建立得到的结果暂时只能确定缺陷的位置和形状,即只能了解到熔覆层表面在什么位置有缺陷,而缺陷引起的原因以及通过信号分离不同缺陷还有待研究。根据不同缺陷引起的信号不同对缺陷进行归类计算,可以大大提高偏离正态系数计算结果的精度,同时在表征缺陷的情况下可定量性地分析不同缺陷的情况,对于熔覆层评估能起到更多的帮助。

参 考 文 献

[1] Miziolek A W, Palleschi V, Schechter I. Laser induced breakdown spectroscopy [M]. USA: Cambridge University Press, 2006.

[2] Cremers D A, Radziemski L J. Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy [M]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd., 2006.

[3] Singh J P, Thakur S N. Laser-induced breakdown spectroscopy[M]. Amsterdam: Elsevier, 2007.

[4] Chen X L, Dong F Z, Wang Q, et al. Quantitative analysis of slag by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(12): 3289-3293.

陈兴龙, 董凤忠, 王琦, 等. 自由定标激光诱导击穿光谱技术在炉渣成分定量分析中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(12): 3289-3293.

[5] Gao J, Liu Y, Zhang Y. Analysis of major elements concentration in titanium alloy using calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(10): 1222-1226.

高军, 刘英, 张勇. 激光诱导击穿光谱自由定标法分析钛合金中主量元素[J]. 分析试验室, 2016, 35(10): 1222-1226.

[6] Liu L X, Sun L G, Li M Z, et al. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy of heavy metals in water based on biogeography-based optimization algorithm [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(9): 093005.

刘立新, 孙罗庚, 李梦珠, 等. 基于生物地理学优化算法的水体重金属激光诱导击穿光谱定量分析[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(9): 093005.

[7] Zheng P C, Li Q Y, Wang J M, et al. Detection of copper and manganese in water by laser-induced breakdown spectroscopy based on chelate resin [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(8): 0811001.

郑培超, 李倩雨, 王金梅, 等. 螯合树脂富集辅助激光诱导击穿光谱检测水体中的 Cu 元素和 Mn 元素 [J]. 中国激光, 2019, 46(8): 0811001.

[8] Zheng P C, Tan G N, Wang J M, et al. Detection of metallic elements in lubricating oil by substrate-assisted laser-induced breakdown spectroscopy [J].

- Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(7): 0711002.
 郑培超, 谭癸宁, 王金梅, 等. 基底辅助激光诱导击穿光谱技术检测润滑油中的金属元素[J]. 中国激光, 2019, 46(7): 0711002.
- [9] Li W P, Zhou W D. Comparative study of underwater single pulse and orthogonal double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of barium element in solution[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(9): 0911003.
 李文平, 周卫东. 溶液中 Ba 元素的水下单脉冲与正交双脉冲 LIBS 的比较研究[J]. 中国激光, 2019, 46(9): 0911003.
- [10] Yang W B, Li B C, Han Y L, et al. Quantitative analysis of trace oxygen concentration in argon and nitrogen based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(10): 1011001.
 杨文斌, 李斌成, 韩艳玲, 等. 激光诱导击穿光谱技术定量分析氩气和氮气中的痕量氧含量[J]. 中国激光, 2017, 44(10): 1011001.
- [11] Liu X Q, Zhou H M, Zhao Z Y, et al. Effect of TiB₂ content on microstructure and properties of laser clad Co-based coating [J]. Heat Treatment of Metals, 2018, 43(10): 168-172.
 刘新乾, 周后明, 赵振宇, 等. TiB₂ 含量对激光熔覆钴基涂层组织和性能的影响[J]. 金属热处理, 2018, 43(10): 168-172.
- [12] Chen Y P, Song L J. Real-time phase transformation prediction in Ni-Al and Ni-Fe alloys based on laser-induced breakdown plasma spectroscopy[J]. Applied Laser, 2018, 38(4): 637-643.
 陈远鹏, 宋立军. 基于 LIBS 的 Ni-Al 与 Ni-Fe 合金相变实时监测研究[J]. 应用激光, 2018, 38(4): 637-643.
- [13] Varela J A, Amado J M, Tobar M J, et al. Characterization of hard coatings produced by laser cladding using laser-induced breakdown spectroscopy technique[J]. Applied Surface Science, 2015, 336: 396-400.
- [14] Lednev V N, Sdvizhenskii P A, Filippov M N, et al. Elemental profiling of laser clad multilayer coatings by laser induced breakdown spectroscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy [J]. Applied Surface Science, 2017, 416: 302-307.
- [15] Yang C. Statistical characterization of MnS inclusion in steel by laser-induced breakdown spectroscopy[D]. Beijing: Tsinghua University, 2017.
 杨春. 钢中 MnS 夹杂物的激光诱导击穿光谱统计表征[D]. 北京: 清华大学, 2017.
- [16] Yang C, Jia Y H, Chen J W, et al. Characterization of inclusion type in steel by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42(11): 1623-1628.
 杨春, 贾云海, 陈吉文, 等. 激光诱导击穿光谱法对钢中夹杂物类型的表征[J]. 分析化学, 2014, 42(11): 1623-1628.
- [17] Kuss H M, Mittelstaedt H, Mueller G. Inclusion mapping and estimation of inclusion contents in ferrous materials by fast scanning laser-induced optical emission spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2005, 20(8): 730-735.