

基于X射线荧光的铝硅共渗涂层厚度测量研究

余嘉博¹, 汪诚¹, 渠逸¹, 李秋良²

(1. 空军工程大学基础部, 西安, 710051; 2. 中国空气动力研究与发展中心空天技术研究所, 四川绵阳, 621000)

摘要 铝硅共渗涂层常喷涂于发动机高温叶片表面, 涂层的防护对于延长发动机叶片的使用寿命至关重要。X射线荧光无损检测技术能快速便捷地监控涂层厚度情况, 但是目前这种方法对于多元素双层膜铝硅共渗涂层厚度的检测不准确。为了进一步研究多元素双层膜铝硅共渗涂层厚度与X射线荧光检测值的关系, 基于X射线荧光无损检测技术提出了一种方法来减小X射线荧光测量数据的误差, 再通过验证钼元素荧光对数值与第1层膜厚度之间的线性关系来确定这种方法的可行性, 最后基于X射线荧光吸收与发散的原理, 拟合出中间层膜的厚度与钼元素荧光之间的计算模型。得出以下结论: 当膜中钼元素质量分数大于基底中该元素质量分数时, 随着膜厚度值的增加, 仪器接收到的荧光效应先减弱再增强, 临界值大约为14.3 μm , 小于该临界值的铝硅共渗涂层, 涂层元素相互渗透对厚度测量的影响不可忽视。

关键词 X射线荧光检测; 多元素双层膜; 涂层厚度

DOI 10.3969/j.issn.2097-1915.2023.04.004

中图分类号 V257; TH821.1; TB333 **文献标志码** A **文章编号** 2097-1915(2023)04-0020-08

Study of the Measurement of the Thickness of Aluminum-Silicon Permeability Layer Based on X-Ray Fluorescence

YU Jiabo¹, WANG Cheng¹, QU Yi¹, LI Qiuliang²

(1. Fundamentals Department, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China;
2. Aerospace Technology Institute of CARDC, Mianyang 621000, Sichuan, China)

Abstract Aluminum-silicon co-infiltration coating is usually sprayed on the surface of aeromotor blades which is at high temperature, so as to provide critical protection to prolong the service life of aeromotor blades. the thickness of the coating can be monitored through X-ray fluorescence non-destructive testing technology in a quick and expedient manner, but it is not accurate enough to detect the thickness of multi-element double-layer aluminum-silicon co-permeated coating. Further the study of the relation between the thickness of multi-element double-layer aluminum-silicon co-permeation coating and the X-ray fluorescence detection value. One method based on X-ray fluorescence nondestructive testing technology are proposed in this paper to reduce the error of X-ray fluorescence measurement. Moreover, the feasibility of the method will be examined by verifying the linear relation between the fluorescence pair value of Molybdenum and the thickness of the first layer. Lastly, based on the principle of X-ray fluorescence absorption and divergence, we will fit a computational model for the relation between the thickness of the intermediate layer and the fluorescence of molybdenum. We find the coating thickness of the experimental sample

收稿日期: 2023-02-21

基金项目: 陕西省自然科学基金(2023-JC-QN-0696)

作者简介: 余嘉博(1995-), 男, 江西清江人, 硕士生, 研究方向为能源动力学。E-mail: 2283216046@qq.com

引用格式: 余嘉博, 汪诚, 渠逸, 等. 基于X射线荧光的铝硅共渗涂层厚度测量研究[J]. 空军工程大学学报, 2023, 24(4): 20-27. YU Jiabo, WANG Cheng, QU Yi, et al. Study of the Measurement of the Thickness of Aluminum-Silicon Permeability Layer Based on X-Ray Fluorescence[J]. Journal of Air Force Engineering University, 2023, 24(4): 20-27.

has a critical value, so that the relationship between thickness and fluorescence value is not monotonously increasing or decreasing. When the mass fraction of Molybdenum in the film is greater than that in the substrate, the fluorescence effect received by the instrument decreases first and then increases with the increase of the film thickness, with the critical value of about $14.3\mu\text{m}$. The influence of interpenetration of elements on thickness measurement of Aluminum-silicon permeability coatings less than the critical value can not be ignored.

Key words X-ray fluorescence detection; multielement bilayer film; coating thickness

表面涂层广泛运用于航空材料,根据航空材料作用的差异,可以使用不同的表面涂层使航空材料实现隔热、抗磨、密封、抗腐蚀、抗震等功能,在很大程度上提高航空材料的使用寿命,提高可靠性^[1]。航空材料在使用的过程中,难免会造成磨损,因此定期、准确、便捷地测量表面涂层的厚度尤为重要。目前在航空领域广泛使用的是电磁测厚仪、涡流测厚仪、超声波测厚仪以及X射线衍射仪。电磁测厚仪^[2]用于测量导磁材料上的非导磁材料的厚度测量,涡流测厚仪^[3]用于测量导电金属非导电材料的厚度测量,超声波测厚仪^[4]用于测量涂层与基体有明显分界面的材料,而X射线衍射仪^[5]是基于不同晶体对X射线衍射角度不同的原理来制造的,准确度高,测量方法多,有粉末照相法,针孔法,聚焦法等等,但对测量环境和材料质量有要求,需要真空测量,平整的表面。基于X射线能量色散原理开发的测厚设备更容易小型化,可广泛应用于各类航空材料测厚,能在非真空下实现实时测量^[6]。

镍基沉淀硬化型定向凝固柱高温合金(DZ417G),常应用于燃气涡轮转子叶片、导向叶片和发动机其他高温部位^[7]。合金的表面常喷涂富含铝元素的涂层,与空气接触氧化形成的三氧化二铝(Al_2O_3)熔点达 $2\ 050\text{ }^\circ\text{C}$,莫氏硬度达8.8,并且致密地覆盖于发动机叶片表面。 Al_2O_3 能阻止氧气进一步氧化基体,也能适用于高温高压的恶劣工作环境,有优良的耐腐蚀、耐磨损、抗高温氧化等性能^[8]。然而,直接在发动机叶片上喷涂含铝元素的涂层无法阻止基体元素和涂层元素的互相渗透,渗透严重影响涂层含铝量,因此,可以在发动机叶片喷含铝涂层之前先制备一层合适厚度的含硅涂层,经过预氧化的铝硅涂层能有效防止元素扩散层的形成^[9-10],这些优良的特性使得铝硅涂层常喷涂于发动机涡轮叶片。发动机涡轮叶片工作环境十分恶劣,要承受较大的工作应力和较高的工作温度,应力和温度变化频率大;要使得发动机涡轮叶片安全高效的工作,除了对叶片新结构、新工艺和新材料改进,还要依靠表面涂层的防护^[11],涂层厚度的实时、准确、高效的检测可以预防发动机涡轮叶片基体出现腐蚀、磨损、

断裂等问题。

吕剑^[12]介绍了一个X射线荧光冷态镀层测厚仪测量系统,该系统依据X荧光强度和涂层厚度成正比例的原理,实现了冷轧厂带钢表面的镀层厚度稳定快速的测量。刘磊等^[13]采用X射线荧光检测法精确测量了实验材料的每一层为纯金属的双层和3层镍金复合镀层结构的厚度,并用得到的内外层测量的影响因子,研究其测量误差。KARIMI等^[14],采用X射线荧光光谱法,建立了X射线荧光强度相对值($K\alpha/K\beta$)与涂层厚度之间的函数关系,该方法可用于测量黄铜板上镍层的厚度,但是不能解决涂层中元素之间荧光相互干扰的问题。GIURLANI等^[15]不用任何已知厚度的标准样,使用蒙特卡洛方法获得高精度测厚结果,但是该方法只能推断单变量分析在单层样品和多层样品中第一层的测定结果。吴奕阳等^[16]使用X射线荧光光谱法可以对纯银基体上镍涂层厚度和基体银含量进行快速无损检测,但是该方法不适合于基体中含涂层元素的情况下使用。

国内对于纯元素的基体与涂层的厚度测量技术已经十分普遍,常应用于工厂对涂层厚度的快速无损检测,但是含有多种元素的基体和涂层厚度关系的研究并不成熟。刘吉超等^[17]使用实验材料为表面扩散型渗铝层的K403合金,建立的多元回归计算模型预测结果的相对误差为3.2%。李卓越等^[18]将X射线荧光技术与极端梯度算法相结合,构建渗铝层厚度预测模型,实验材料为渗铝层的DZ22合金,为渗铝层厚度的无损检测提供了一种新的预测方法。上述研究的渗铝层沿深度方向密度和元素组成在变化,基体与涂层分界面不显著,因此只能先建立该材料的数据库,根据荧光数来预测厚度。本文选用的铝硅共渗涂层研究难点在于有2层膜并且2层膜和基体元素复杂,但基体与涂层之间分界面更明显。目前国内对多元素双涂层X荧光测厚的相关研究很少,本文将基于X射线荧光吸收法和发散法,研究DZ417G合金多元素双层膜铝硅共渗涂层厚度与X射线荧光的关系。研究材料为工作过一段时间的发动机涡轮叶片,得出的实验结果更贴合实际测

量结果,对多元素双涂层厚度与 X 荧光关系的研究有重要的参考价值。首先将实验样品简化成第 1 层膜-中间层膜-基底形式,使用扫描电镜(SEM)观察截面形状,定量得出第 1 层膜与中间层膜的厚度;再用能谱仪(EDS-SEM)功能测得第 1 层膜、中间层膜和基底所具有的元素种类以及质量分数;然后使用 X 荧光检测仪测量得到样品的荧光数;最后,通过分析、筛选、简化,构建理论模型,利用该模型实现多元素双层膜 X 射线荧光的无损快速检测。

1 实验

1.1 X 射线能量色散原理

X 射线荧光测量方法具有不破坏被测物、高效、准确的优势,是航空领域常用的检测方法,其原理如下:

1)当入射 X 射线轰击测量物表面镀层时,在镀层表面原子中,低能量的内层轨道电子会最先吸收足够的 X 射线能量,脱离原子核的束缚而出逃,形成空穴。

2)由于内层空穴的存在,整个原子处于不稳定的状态,高能的外层电子会填充这个空穴,变为低能量的内层电子,多余的能量会以光的形式释放出。

3)每种元素通过上述方式释放的能量与入射 X

射线能量无关,只与原子自身特性有关,故将释放的光称为特征 X 射线^[19]。莫塞莱定律解释了原子序数与释放荧光波长的关系^[20]。

X 射线在穿透物体时,部分 X 射线会被吸收或者改变运动方向与能量,产生光电效应、热辐射和康普顿效应等。假设一束强度为 I_0 的初级 X 射线垂直射入一块无限厚度的金属块,在金属块厚度为 t 处的理论 X 射线强度为 I_t , μ_t 为吸收系数,比尔-朗伯定律(Beer-Lambert)为:

$$\ln I_t = -\mu_t t + \ln I_0 \quad (1)$$

将式(1)变化为式(2):

$$y = -kt + b \quad (2)$$

式中:参数 b 为实验环境、仪器、初始荧光数影响的综合常数; y 为 $\ln I_t$; k 为 μ_t 。

通过式(2)可知,在理想状态下,放射强度和接收强度的比值的对数值和 X 射线穿透物质的厚度成线性关系。

1.2 实验材料分析

本文的试验样品采用基底为 DZ417G 的多元素双层膜的发动机叶片材料,用 EDS-SEM 分别扫描第 1 层膜,中间层膜和 DZ417G 基底,得到 3 个区域的所含元素与各个元素所占比,第 1 层膜、中间层膜和 DZ417G 基底的化学成分以及质量分数分别如表 1~3 所示。

表 1 第 1 层膜试样成分

元素	Al	Si	Ti	V	Cr	Co	Ni	Mo	C
含量/%	16.1~20.9	1.8~2.5	1.3~2.7	0.2~0.4	4.1~5.0	6.9~7.6	51.1~54.3	0.9~1.3	9.8~12.1

表 2 中间层膜试样成分

元素	Al	Si	Ti	V	Cr	Co	Ni	Mo	C
含量/%	10.5~11.7	3.0~4.3	4.7~6.7	0.8~1.2	10.0~12.9	8.9~9.7	40.4~43.4	4.9~6.2	9.8~12.2

表 3 DZ417G 基底试样成分

元素	Al	Si	Ti	V	Cr	Co	Ni	Mo	C
含量/%	5.3~6.1	0.2~0.3	3.6~4.7	0.6~0.7	8.0~9.5	8.7~9.6	55.1~58.5	2.7~2.9	9.2~12.7

Mo 元素的 K 系吸收限波长为 0.620 \AA ,是实验样品中所有元素吸收限波长的最小值,并且中间层膜 Mo 的含量为 $4.9\% \sim 6.2\%$,基底 Mo 的含量为 $2.7\% \sim 2.9\%$,X 射线检测仪接收到足够的 Mo 元素荧光数值;Mo 元素 K 系的临界激发能量为 19.996 keV ,是实验样品中所有元素中临界激发能量的最大值,其他元素的荧光效应不会激发 Mo 元素的二次荧光效应。因此,在本实验中,以 Mo 元素为分析对象。对于研究该样品多元素、双层膜和复杂基底的结构,可以依据出射于中间层膜 Mo 元素的荧光在第 1 层膜中的衰减来计算第 1 层膜厚度,以及基底 Mo 元素的荧光在第 2 层膜中的衰减和第 2 层膜中 Mo 元素的自荧光效应来分析第 2 层膜的

厚度变化对荧光效应的影响。

叶片涂层厚度在叶根处最厚,叶盆处次之,叶尖处最薄,实验不仅要保证荧光测量的涂层位置和涂层厚度测量位置相同,还要保证基体无限厚的荧光效果一致,因此本文将测量点选择在足够厚的叶盆中间,该位置 X 射线检测仪发射出的 X 射线被样品吸收的效率高于 99.9% ,不用考虑 X 射线透射的影响。用记号笔在荧光测试点和厚度测量点做标记,用 SEM 观察截面上记号笔处的中间层膜和第 1 层膜厚度,最后求平均厚度。但是实验中荧光参数和薄膜厚度微小的统计误差对实验最终结论影响大,用以下方式解决。

1.2.1 仪器的荧光参数测量误差

在色散能谱仪温度(15~30°C)和湿度(<70%)的标准使用范围内,本次实验中仪器测量的荧光总计数在4.2万到4.4万之间跳动,这种总计数的波动,在使用仪器过程中是普遍存在的现象,这是因为高压电流会使发射源的温度和环境湿度产生变化,这种现象不会影响到同一个测量样品中不同元素的荧光对比效果,但会影响到不同测量样品中同种元素的荧光对比效果。另外实验检测部位为发动机叶片弯曲处,样品间弯曲角度的差异也会影响纵观荧光接收数。在处理元素荧光特性与涂层厚度相关性问题时,为了提高准确性,可以用式(3)来减小此类误差:

$$I'_i = \frac{N}{M_n} I_i \quad (3)$$

式中: I'_i 为误差减小后*i*元素的荧光数; I_i 为实验测试得到的*i*元素的荧光数; N 为所有测试样品中所得各个元素荧光计数总和除以测试样品数所得的平均数; M_n 为第*n*组测试样品中所得各个元素荧光计数总和。

运用方程式的前提条件是测量物元素含量差异小,使总计数的跳动影响因素仅仅为发射源温度和湿度变化,样品间测量点弯曲角度差异微小。最后采用多元散射校正^[21]的方法,修正光谱数据的基线平移和偏移现象,进一步消除散射水平不同带来的光谱差异,增强数据和光谱的线性相关性。

1.2.2 涂层厚度统计误差

通过SEM观察样品侧面的剖面图发现第一层膜表面有些部位凹坑最低点与凸起物最高点相差达到9.8 μm,大部分的厚度差异在1~2 μm之间,并且中间层膜厚度并不均匀,厚度大小差异达到1.76 μm,如图1所示。

X射线荧光检测仪发射器表面直径为2 mm的圆形,而统计的厚度为侧面剖面图,并不能将完全真实的厚度情况体现出来。为了减少涂层厚度统计误差,在厚度测量时,将一份样品侧面每间隔0.05 mm统计一次涂层厚度,求平均值。

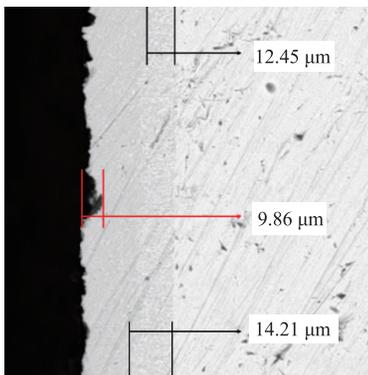


图1 样品剖面图

2 结果与讨论

2.1 第1层膜厚度与Mo元素荧光的关系

2.1.1 经实验数据处理后,第1层膜厚度与Mo元素荧光的关系

经上述方法得到关于Mo元素荧光和样品厚度的数据。研究Mo元素荧光数与涂层总厚度、第1层膜厚度、中间层膜厚度的关系,实验样品一共22组,样品序号、第1层膜厚度 d_1 、中间层膜厚度 d_2 和Mo元素荧光强度的对数分别列举,见表4。

表4 试样中Mo元素荧光强度对数值与涂层厚度

序号	$d_1/\mu\text{m}$	$d_2/\mu\text{m}$	$\ln I_{\text{Mo}}$
1	22.22	9.89	4.228
2	17.69	12.15	4.244
3	20.71	12.81	4.220
4	19.73	12.3	4.231
5	22.34	12.12	4.207
6	24.6	12.75	4.185
7	15.67	13.72	4.240
8	18.53	13.4	4.216
9	19.74	13.46	4.205
10	20.93	13.95	4.202
11	22.14	13.74	4.184
12	22.91	13.62	4.176
13	18.89	14.55	4.223
14	19.37	14.85	4.199
15	19.81	14.63	4.186
16	19.81	14.43	4.204
17	19.97	14.51	4.190
18	21.69	14.1	4.151
19	21.75	14.45	4.157
20	22.15	14.39	4.136
21	19.27	15.47	4.238
22	19.94	15.94	4.253

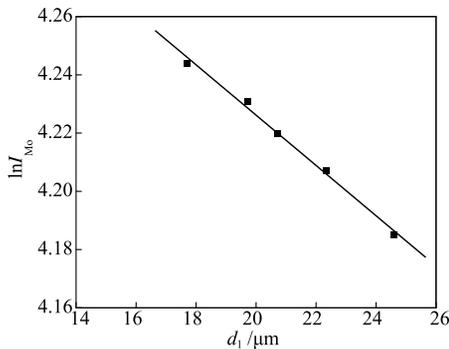
假设中间层膜厚度1 μm以内的变化对初始荧光强度影响较小,将上述实验样品分3大类,第1类为中间层膜厚度12~13 μm的样品5份,第2类为中间层膜厚度13~14 μm的样6份,第3类为中间层膜厚度14~15 μm的样品8份。

每一大类样品的中间层膜厚度大致相同且基底一样,在以上假设成立的前提下,初始荧光强度一样,而随着第1层膜厚度增加,X射线荧光检测仪接收的Mo元素的荧光强度的对数值成线性减少,并根据式(1)用最小二乘法求出式(2)中*k*与*b*的值:

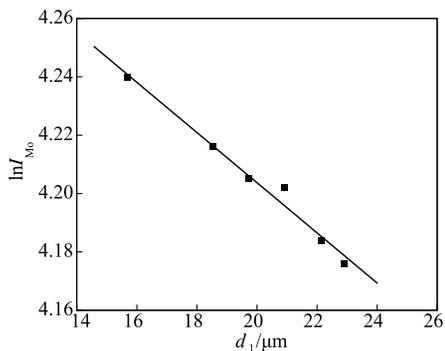
$$k = \frac{\sum xy - n\bar{x}\bar{y}}{\sum x^2 - n\bar{x}^2} \quad (4)$$

$$b = \bar{y} - k\bar{x} \quad (5)$$

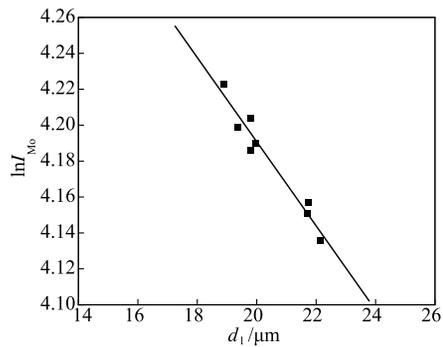
在散点图中拟合一条直线,将样品中 Mo 元素荧光数的对数 $\ln I_{Mo}$ 作为坐标 y 值,第 1 层膜厚度 d_1 作为 x 值,得到图 2(a)~(c)。



(a) 中间层膜厚度为 12~13 μm



(b) 中间层膜厚度为 13~14 μm



(c) 中间层膜厚度为 14~15 μm

图 2 Mo 元素荧光数的对数与第 1 层膜厚度的关系

表 5 3 类样品的模拟公式

序号	$d_2/\mu\text{m}$	模拟公式 ($y=k_i x + b_i$)	相关系数 (r^2)	残差平方和 ($\times 10^{-5}$)
1	12~13	$y = -0.008 6x + 4.399$	99.32%	1.39
2	13~14	$y = -0.008 6x + 4.376$	98.08%	5.04
3	14~15	$y = -0.023 4x + 4.660$	94.90%	31.7

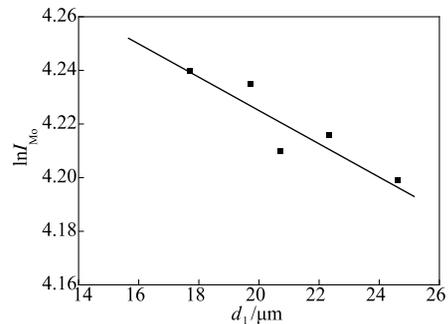
使用 Python 拟合出上面 3 个图形,理论上 3 个公式中的 k 的值大小与第 1 层膜中元素质量分数有关。在实验结果中,当中间层膜厚度为 12~13 μm 和 13~14 μm 时, $k_1 = k_2$,符合上述理论;又因为序号 2 样品中间层膜大于序号 1 样品中间层膜,理论上来说,基底的 Mo 元素的荧光在中间层膜的衰减

量更大, $b_1 > b_2$,理论与实验结果相符合。当中间层膜厚度为 14~15 μm 时, $k_3 \neq k_1, k_3 \neq k_2$,这是由于中间层膜厚度增加到 14 μm 和 15 μm 之间某个值时,元素渗透规律改变,使测量的 y 与 x 的关系不符合上述规律,本文将在 2.2 节作出分析。

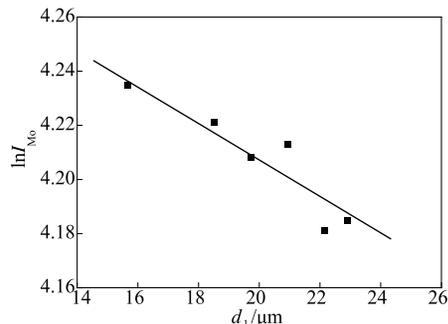
2.1.2 未经荧光数值校正,第 1 层膜厚度与 Mo 元素荧光的关系

将进行涂层厚度统计误差消除但未消除仪器的荧光参数测量误差的数据,按照同样的方法分 3 大类,第 1 类为中间层膜厚度为 12~13 μm 的样品 5 份,第 2 类为中间层膜厚度为 13~14 μm 的样 6 份,第 3 类为中间层膜厚度为 14~15 μm 的样品 8 份。

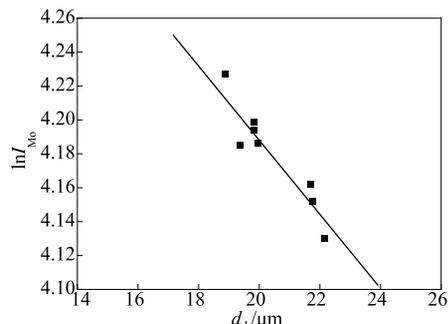
将样品中 Mo 元素荧光数的对数 $\ln I_{Mo}$ 作为坐标 y 值,第 1 层膜的厚度 d_1 作为 x 值,可以得到图 3(a)~(c)。



(a) 中间层膜厚度为 12~13 μm



(b) 中间层膜厚度为 13~14 μm



(c) 中间层膜厚度为 14~15 μm

图 3 未经荧光数值校正,Mo 元素荧光数的对数与第 1 层膜厚度的关系

未经荧光数值校正,图 3(a)~(c)中数据点分散于拟合图线两旁,残差平方和表示为 20.9×10^{-5} 、 29.6×10^{-5} 和 78.5×10^{-5} 。而荧光数值校正

后,残差平方和明显减小,分别为 1.39×10^{-5} 、 5.04×10^{-5} 和 31.7×10^{-5} 。数据处理后,数据点集中度更高。并且相关系数也从 76.43%、82.99% 和 85.76% 提高至 99.32%、98.08% 和 94.85%,相关系数高,实验数据的统计误差小,置信度很高,上述荧光参数统计处理方法能减小误差。未经荧光数值校正, d_2 3 种厚度的模拟公式、相关系数和残差平方和见表 6。

表 6 未经荧光数值校正 3 类样品的模拟公式

序号	$d_2/\mu\text{m}$	模拟公式 ($y=k_i x + b_i$)	相关系数 (r^2)	残差平方和 ($\times 10^{-5}$)
1	12~13	$y=-0.006 0x+4.345$	76.43%	20.9
2	13~14	$y=-0.007 3x+4.354$	82.99%	29.6
3	14~15	$y=-0.022 9x+4.647$	85.76%	78.5

2.2 中间层膜厚度与 Mo 元素荧光的关系

2.2.1 理论分析

理想样品各层元素密度恒定,元素沿深度方向渗透忽略不计,假设实验物体“无限厚”——随着物体厚度增加,一次荧光强度不再增加的厚度。图 4 为 s 涂层在基材 B 上模拟 a 模块从吸收射线到激发特征射线的光路图。表 7 定义了方程式中的各项参数。

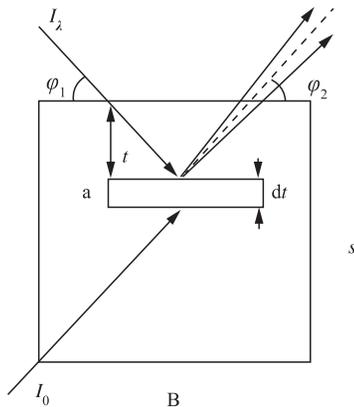


图 4 a 模块吸收射线与发射特征射线光路图

假设微元模块 a 只含纯元素 i , i 元素的一次荧光的强度为:

$$P_{i,\lambda} = G_i C_i \frac{I_\lambda \mu_{i,\lambda}}{\mu_s^*} \quad (6)$$

若样品 s 涂层厚度为 t , i 元素的一次荧光的强度为:

$$P_{i,\lambda} = G_i C_i \frac{I_\lambda \mu_{i,\lambda}}{\mu_s^*} (1 - e^{-\mu_s^* \rho t}) \quad (7)$$

在 I_0 经过中间层膜的荧光吸收后的透射强度 I_1 加上中间层膜中 i 元素的荧光强度 $P_{i,\lambda}$ 后,得到中间层膜上表面的出射荧光值 I_2 :

$$I_2 = G_i C_i \frac{I_\lambda \mu_{i,\lambda}}{\mu_s^*} (1 - e^{-\mu_s^* \rho t}) + G_i C_i \frac{I_\lambda \mu_{i,\lambda}}{\mu_b^*} e^{-\mu_{s,\lambda_i} \rho t \csc \varphi_2} \quad (8)$$

求 I_2 的一次导数,得到方程式:

$$\frac{dI_2}{dt} = G_i C_i I_\lambda \mu_{i,\lambda} \rho e^{-\mu_s^* \rho t} - I_0 \mu_{s,\lambda_i} \rho \csc \varphi_2 e^{-\mu_{s,\lambda_i} \rho t \csc \varphi_2} \quad (9)$$

当 $dI_2/dt=0$ 时,函数得到驻点 t_1 :

$$t_1 = \frac{1}{\mu_{s,\lambda_i} \rho \csc \varphi_1} \ln \frac{C_i \mu_b^*}{C_i \mu_{s,\lambda_i} \csc \varphi_2} \quad (10)$$

二次求导后,将驻点 t_1 带入求得二次导数值小于 0,实验样品中基底的 Mo 元素质量分数小于中间层膜材料中的 Mo 元素质量分数, μ_b^* 大于 $\mu_{s,\lambda_i} \csc \varphi_2$, t_1 值大于 0,函数存在一个正数的极大值。

其中:

$$G_i = E_i \frac{d\varphi}{4\pi} \csc \varphi_1 \quad (11)$$

$$\mu_i^* = \mu_{s,\lambda} \csc \varphi_1 + \mu_{s,\lambda_i} \csc \varphi_2 \quad (12)$$

表 7 算式符号的定义

符号	定义
φ_1	初级射线入射角
φ_2	荧光射线出射角
E_i	荧光辐射的激发因子
C_i	单位体积内元素 i 的质量分数
I_λ	入射光强度
I_0	基底材料发射的初始荧光强度
$\mu_{s,\lambda}$	样品 s 对 λ 波长光的质量吸收系数
$\mu_{i,\lambda}$	元素 i 对 λ 波长光的质量吸收系数

2.2.2 实验分析

假设第 1 层膜厚度的差异变化在 $1 \mu\text{m}$ 内对检测到荧光参数变化影响很小,第 1 层膜的 $1 \mu\text{m}$ 内误差带来的荧光衰减数的差异远远小于中间层膜厚度变化带来的影响,参照表 5 中的公式,可求得中间层膜出射的荧光值 I_2 为:

$$I_2 = e^{0.008 6d_1 + \ln I_{Mo}} \quad (13)$$

将表 4 中的数据按照厚度重新分类排序,如表 8 所示。

将上述数据分为 3 类;第 1 类为第 1 层膜厚度为 $19 \sim 20 \mu\text{m}$ 的样品,共 8 份;第 2 类为第 1 层膜厚度为 $22 \sim 23 \mu\text{m}$ 的样品,共 5 份;第 3 类为 $20 \sim 21 \mu\text{m}$ 样品,共 2 份。

第 2 类样品的中间层膜厚度从 $9.89 \mu\text{m}$ 增大至 $14.39 \mu\text{m}$ 时,Mo 元素的荧光数值从 83.05 依次减小至 75.68。第 3 类样品的中间层膜厚度从 $12.81 \mu\text{m}$ 增大至 $13.95 \mu\text{m}$ 时,Mo 元素的荧光数值从 81.26 减小至 80.03。而第 1 类样品的中间层膜厚度从 $12.3 \mu\text{m}$ 增大至 $15.94 \mu\text{m}$ 时,Mo 元素的荧光数先减少再增加。

表 8 试样中 Mo 元素荧光强度值与涂层厚度

序号	$d_1/\mu\text{m}$	$d_2/\mu\text{m}$	I_2
7	15.67	13.72	79.39
2	17.69	12.15	81.18
8	18.53	13.40	79.48
13	18.89	14.55	80.30
4	19.73	12.30	81.55
9	19.74	13.46	79.44
16	19.81	14.43	79.41
17	19.97	14.51	78.35
15	19.81	14.63	78.00
14	19.37	14.85	78.72
21	19.27	15.47	81.77
22	19.94	15.94	83.44
3	20.71	12.81	81.26
10	20.93	13.95	80.03
18	21.69	14.10	76.54
19	21.75	14.45	77.04
1	22.22	9.89	83.05
5	22.34	12.12	81.36
12	22.91	13.62	79.29
11	22.14	13.74	79.42
20	22.15	14.39	75.68
6	24.60	12.75	81.15

将第 1 层膜厚度为 19~20 μm 的 8 份样品中的数据分别进行 2 次、3 次和 4 次多项式拟合,在图 5 中分段线、实线和虚线分别表示 2 次、3 次和 4 次多项式拟合图形。

通过二项式、三项式和四项式拟合图线的残差平方和分别为 2.98、2.08 和 1.76,项式越多残差平方和越小,置信度越高。三项式和四项式拟合图线最低点的 d_2 值约为 14.3 μm ,这个位置是个分界点,当中间层膜厚度大于 14.3 μm 时,其厚度增加造成的基底中 Mo 元素荧光在中间层膜的衰减小于中间层膜 Mo 元素荧光强度的增加,使得随着中间层膜厚度的增加,统计的荧光数会增加;当中间层膜厚度小于 14.3 μm 时,元素沿深度方向的变化影响不容忽视,硅涂层能降低元素的渗透速率,但是当中间层膜太薄时,必须考虑元素在中间层膜沿深度变化的情况。按照高浓度易于渗透入低浓度和小原子更易于渗透的原则,第 1 层膜富含 Al 元素,易于渗透入中间层膜,中间层膜的高浓度 Ti、V 和 Co 元素渗透入第 1 层膜,使 μ_s^* 变小。因此,按照理论分析,相比于没有元素互相渗透的情况,同等厚度值,Mo 元素荧光数值更大。另外,随着深度增加,渗透现象减弱, μ_s^* 由小变大,Mo 元素荧光数值变小。

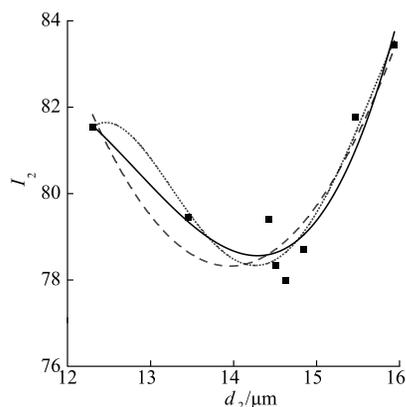


图 5 中间层膜厚度与 Mo 元素荧光强度的关系

3 结论

针对多元素双层膜铝硅共渗涂层的 DZ417G 基底材料,本文提出了一种减小荧光数值测量误差的方法,以 1 μm 为一个单位对第 1 层膜和中间层膜进行系统性分类分析,得出以下结论:

1)在金属涂层测厚实验中,找到不会产生二次荧光的元素,即使该元素含量只有 2%~5%,依然能很好的表达出材料荧光数值和厚度的关系。

2)本文提出的一种荧光数误差处理办法,能提高荧光数值精准测量率,将获得的数据带入一元线性回归线性方程中,求得第 1 层膜的厚度。

3)通过元素 X 射线吸收与发射的理论,构造出中间层膜的荧光与厚度的拟合图形,发现:当中间层膜的 Mo 元素质量分数大于基底 Mo 元素质量分数时,存在一个大约 14.3 μm 的厚度值,大于该厚度值时中间层膜的 Mo 元素荧光增强效应大于基底 Mo 元素在中间层膜中的衰减效应,小于该厚度值时,需要考虑铝硅共渗涂层中元素相互渗透的问题。

参考文献

- [1] LARSON C, SMITH J R, ARMSTRONG G J. Current Research on Surface Finishing and Coatings for Aerospace Bodies and Structures-A Review[J]. The International Journal of Surface Engineering and Coatings. 2013, 91(3):120-132.
- [2] BEZLYUDKO G Y, DOLBNYA E V, LESHCHENKO N G, et al. Portable Electromagnetic-Acoustic Thickness Meters[J]. Nondestructive Testing 2004, 40: 239-245.
- [3] ABDON A, BOUCHALA T, ABDELHADI B, et al. Nondestructive Eddy Current Measurement of Coating Thickness of Aeronautical Construction Materials[J]. Instrumentation Mesure Métrologie, 2019, 18(5): 451-457.

- [4] YANG S, ZHAO P, CAO Y P, et al. A New Type of Ultrasonic Wall Thickness Measurement System Applied in Natural-Gas Pipeline[C]//2021 IEEE Far East NDT New Technology & Application Forum. Piscataway:IEEE Press,2021: 49-52.
- [5] ORDERS P J, USHER B F. Determination of Critical Layer Thickness in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ Heterostructures by X-ray Diffraction[J]. Applied Physics Letters, 1987, 50(15): 980.
- [6] ANDREA P, ALESSANDRO M, DAVID D. Reference-Free Evaluation of Thin Films Mass Thickness and Composition Through Energy Dispersive X-ray Spectroscopy[J]. Materials Characterization, 2019, 153: 92-102.
- [7] 杨刚. DZ417G 合金化学成分对合金组织性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [8] GUO J T. A Directionally Solidified Nickel-Base Superalloy DZ417G with Excellent Properties and Low Cost[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(11): 1163-1174.
- [9] LI Y M, LV H S, LI Y B, et al. Effect of Pre-Oxidation on High-Temperature Oxidation Behavior of Al-Si Coating on Nickel-Based Superalloy[J]. Materials, 2022, 15(21): 7440.
- [10] 陈忠, 蒙彩思, 火克莉, 等. 不同条件下进行渗后扩散的铝硅涂层氧化行为研究[J]. 装备环境工程, 2019, 16(1): 30-34.
- [11] 徐向阳, 左铁镛, 刘世参, 等. 航空涡轮发动机叶片的表面失效及涂层防护技术[J]. 航空工程与维修, 2000(6): 21-23.
- [12] 吕剑. X射线测厚仪在镀锌线生产线的应用[J]. 科技资讯, 2013(25): 120.
- [13] 刘磊, 卢思佳, 周帅, 等. 电子元器件镍金复合镀层厚度测试方法研究[J]. 中国测试, 2017, 43(3): 9-14.
- [14] KARIMI M, AMIRI N, SHABANI A. Thickness Measurement of Coated Ni on Brass Plate Using K Alpha/K Beta Ratio by XRF Spectrometry[J]. X-Ray Spectrometry: an International Journal, 2009, 38(3): 234-238.
- [15] GIURLANI W, BERRETTI E, LAVACCHI A, et al. Thickness Determination of Metal Multilayers by ED-XRF Multivariate Analysis Using Monte Carlo Simulated Standards[J]. Analytica Chimica Acta, 2020, 1130: 72-79.
- [16] 吴奕阳, 杨鹏, 黄国芳. 饰品银含量和覆盖层厚度的X射线荧光检测[J]. 贵金属, 2018, 39(S1): 185-187.
- [17] 刘吉超, 汪诚, 戴鹏里. 基于X射线荧光的扩散渗铝层厚度测量研究[J]. 核技术, 2020, 43(2): 62-69.
- [18] 李卓越, 汪诚, 李秋良, 等. 基于X射线荧光和极端梯度提升的渗铝层厚度预测模型[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(21): 262-269.
- [19] WILLIAMS D B, GOLDSTEIN J I, FIORI C E. Principles of X-Ray Energy-Dispersive Spectrometry in the Analytical Electron Microscope[M]. Boston, MA: Springer, 1986: 123-153.
- [20] HORACE S U. On Moseley's Law for X-Ray Spectra[J]. Physical Sciences, 1917, 3(2): 88-90.
- [21] 第五鹏瑶, 卞希慧, 王姿方, 等. 光谱预处理方法选择研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(9): 2800-2806.

(编辑:徐楠楠)