

基于激光诱导击穿光谱的钢液成分在线监视

孙兰香 于海斌 辛 勇 丛智博 孔海洋

(中国科学院沈阳自动化研究所工业信息学重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

摘要 基于激光诱导击穿光谱(LIBS)技术对钢液中的 Cr, Si 和 Mn 3 种元素成分进行浓度在线监视。实验采用中频感应炉熔炼钢材,并在熔炼过程中添加一定量的添加料调整成分。采用研发的 SIA-LIBS-02 实验系统对炉中的钢液进行直接测量,研究了钢液温度和元素浓度对谱线强度的影响。结果表明,钢液温度对元素特征谱强影响严重,而且不同元素的谱强随温度变化不同,钢液中微量元素的检出能力要高于常温固态钢样;采用相对谱线强度能够补偿在线测量过程中的动态干扰,在保持钢液温度一致的情况下,能够成功在线监视钢液中 Cr, Si 和 Mn 元素的浓度变化。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;在线监视;钢液;成分

中图分类号 O433.4;TH83 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0915002

On-Line Monitoring of Molten Steel Compositions by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Sun Lanxiang Yu Haibin Xin Yong Cong Zhibo Kong Haiyang

(Key Laboratory of Industrial Informatics, Shenyang Institute of Automation, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, Liaoning 110016, China)

Abstract The elemental composition of Cr, Si and Mn of molten steel is on-line monitored by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). Solid steel is melted in medium frequency induction furnace into liquid, and raw materials are added in the furnace to adjust the contents of Cr, Si and Mn. Based on laser-induced breakdown spectroscopy, an experimental equipment named SIA-LIBS-02 is developed and used to measure the components of molten steel. The effect of the steel temperature and component concentration on spectral line intensity is studied. The results show that the steel temperature strongly affects the intensity of different characteristic lines, the relationships between temperature and line intensity are different for different elements, and the detection capability of minor elements in molten steel is higher than that in normal steel. In addition, relative line intensity can resist dynamic disturbance in on-line measuring, and successfully monitor the concentration changing of component Cr, Si and Mn in the case of constant steel temperature.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; on-line monitoring; molten steel; composition

OCIS codes 020.1335; 300.2140; 300.6210; 350.5400

1 引 言

炼钢过程中钢液成分的监视和控制是保证生产质量和调整工艺的关键。目前钢液成分的检测需要临线取样,且制样处理过程复杂,所需时间长,错过了成分调整的最佳时机,造成质量波动大和能源浪费严重^[1]。

激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种利用高功率

脉冲激光作为等离子体激发光源的原子发射光谱分析技术,因其具有不需要制备样品,对固、液、气相物质都能直接分析等特点,已在诸多领域开始应用。在冶金领域,采用 LIBS 技术对钢液成分进行直接在线分析,对冶金生产工艺控制具有重要意义和应用前景^[2~5]。Palanco 等^[6]研究了一套远程 LIBS 探测系统,对钢液中的 Cr 和 Ni 进行浓度在线监视,获

收稿日期: 2011-03-18; **收到修改稿日期**: 2011-04-21

基金项目: 国家 863 计划(2009AA04Z160)、国家自然科学基金(61004131)和中国科学院知识创新工程重要方向(KGCX2-YW-126)资助课题。

作者简介: 孙兰香(1980—),女,博士,助理研究员,主要从事光谱分析方面的研究。E-mail: sunlanxiang@sia.cn

得的检测限分别为 1.19×10^{-3} 和 5.40×10^{-4} 质量分数,相对标准差(RSD)分别为 2.05%和 1.83%。Peter 等^[7]应用多脉冲激发技术和真空紫外谱段分析了钢液中 C, P, S, Ni 和 Cr 的成分,获得低于 2.1×10^{-5} 质量分数的检测限。Hubmer 等^[8]利用 LIBS 技术探测高合金钢中的 Cr, Ni, Mo, Cu 和 Co 成分,获得的质量偏差在 0.065%~0.198%之间。潘圣华等^[9]研究了液态钢中 Si 和 Mn 元素的谱线信噪比随延迟时间的定性特征关系。

本文基于激光诱导击穿光谱原理,采用自主研发的 SIA-LIBS-02 实验系统,对钢液中的 Cr, Si 和 Mn 元素成分进行直接在线分析,研究了钢液温度对不同元素特征谱线强度的影响,比较了绝对谱线强度和相对强度的监视效果,讨论了在线监视元素浓度变化的可行条件。

2 实 验

2.1 材料制备

制备多根材质为 Q235 的普通成品圆钢,直径约 35 mm,长度约 300 mm,总重量约 20 kg,作为熔炼过程的基础材料。圆钢中所含的 Si 质量分数低于 0.07%,Mn 低于 0.6%,Cr 接近 0.04%。准备 200 g 锰铁矿石(锰质量分数 75%~85%),200 g 硅铁矿石(硅质量分数 72%~80%),200 g 铬铁合金(铬质量分数约为 59.5%,铁质量分数约为 39%),作为熔炼过程中调整元素成分的添加料。将锰铁、硅铁、铬铁原料各分成 6 份,第一份 20 g,其余 5 份每份 36 g。

实验过程中首先在感应炉中熔炼成品圆钢,之后按次序逐步添加每份添加料。根据初始圆钢成分含量和添加料成分,可估算钢液中 Cr, Si 和 Mn 的含量,估算值见表 1,其中编号 1 代表初始 Q235 圆钢,其余编号依次为每次投放添加料后的编号。

表 1 钢液中元素浓度估计值(质量分数,%)

Table 1 Elemental concentration estimated in molten steel (mass fraction, %)

Element	Number						
	1	2	3	4	5	6	7
Cr	0.04	0.100	0.208	0.316	0.424	0.532	0.64
Si	0.07	0.145	0.280	0.415	0.550	0.685	0.82
Mn	0.30	0.380	0.524	0.668	0.812	0.956	1.10

2.2 实验系统

实验过程中,采用中频感应炉熔炼钢材,感应炉额定容量为 30 kg,功率为 50 kW。测量系统为自主研发的 SIA-LIBS-02 设备,是专门针对高温液体

成分在线测量而设计的 LIBS 实验系统,基本原理如图 1 所示。其中,激光器为 Nd:YAG 激光器,波长为 1064 nm,光谱仪为海洋光学的 LIBS 2500 多通道光纤光谱仪,各部分详细参数在前期研究中已作介绍^[10]。被测物上方的平凸透镜焦距为 300 mm(在 500 nm 波长处),光纤前端的耦合透镜焦距为 150 mm(在 500 nm 波长处)。激光头与光学镜片组成前端探头,可以上下升降、前后平移和角度旋转,便于测量过程中的距离和角度调整。

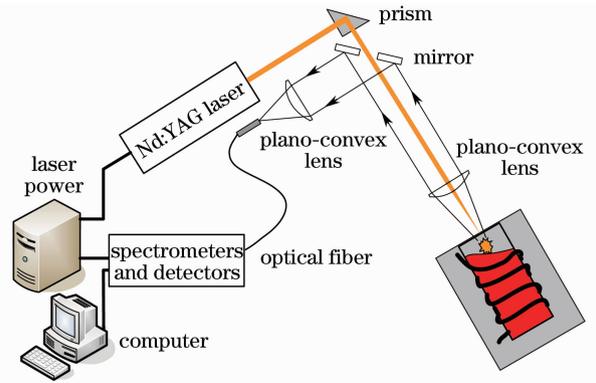


图 1 LIBS 实验系统结构示意图

Fig. 1 Schematic setup of LIBS's experimental system

2.3 实验过程

实验过程中,首先将 Q235 钢材放入中频感应炉中进行熔炼。待钢材充分熔化后,调整感应炉角度以及 SIA-LIBS-02 设备探头高度和角度,确定最佳的测量位置。待调整完毕,设置激光能量为 120 mJ,脉冲发射周期为 150 ms,CCD 探测延时 $0.42 \mu\text{s}$,积分时间 1 ms。设备在最佳位置连续采集和存储数据 300 组以上,之后向炉内添加第一份添加料,等待 3 min 至添加料充分熔化,进行第二次测量。重复此过程,共添加 6 次,测量 7 次。图 2 为测量过程中所拍摄照片。



图 2 钢液在线测量过程照片

Fig. 2 Photo of on-line measurement of molten steel

测量过程结束后,将 SIA-LIBS-02 设备推下测试平台,旋转探头角度至与地面垂直。将部分钢液倾倒入坩埚中,并迅速放置在设备下连续测量,设置

激光脉冲周期为 500 ms。同时用非接触式红外测温仪连续测温,研究温度与光谱信号之间的关系。

3 结果与讨论

3.1 分析线选择

图 3 为实验所获得的液态钢光谱图。由于 Fe 发射谱线多且密集,对其他谱线造成的重叠干扰比较严重,因此在选择分析线时要尽量避开重叠干扰严重的谱线。其中 Si 和 Cr 的特征谱线受重叠干扰非常严重,可选择的特征谱线比较少;Mn 的特征谱线较多,可选择的特征谱线也相对较多。作为参考线的 Fe 元素特征谱线,需要与分析线的波长和激发能级相近。分析线和参考线的参数见表 2。其中 A_{ki} 代表原子在 k, i 两层激发能级间的跃迁概率, E_k 和 E_i 分别代表原子的上、下层激发能级, g_i 和 g_k 代表简并度。

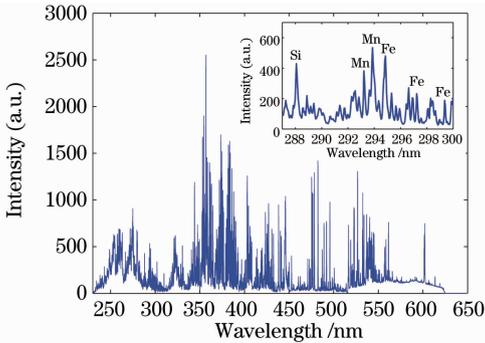


图 3 液态钢 LIBS 光谱图

Fig. 3 LIBS spectra of molten steel

表 2 特征谱线参数

Table 2 Parameters of characteristic lines selected

Wavelength /nm	$A_{ki}/10^7$	E_i	E_k	g_i	g_k
Si I 288.158	18.90	0.781011	5.082689	5	3
Mn II 293.3	19.60	1.174578	5.400761	5	3
Mn II 294.92	18.60	1.174578	5.377621	5	7
Cr I 428.97	3.16	0	2.889648	7	5
Fe I 297.31	1.35	0.087291	4.256509	5	7
Fe I 432.58	4.97	1.608004	4.473573	5	7

3.2 温度对谱线强度的影响

在感应炉中钢液温度控制在 1630 °C ~ 1680 °C 之间,环境温度在 10 °C 左右。当钢液被倾倒入坩埚中之后,温度开始迅速下降,见图 4 所示的钢液温度与冷却时间的关系。在 30 s 内钢水表面开始固化结壳,在 2 min 内温度从 1645 °C 降低到 1100 °C。之后温度下降速度变缓,从 1100 °C 降到 800 °C 用时约 13 min。在连续测量过程中,为了避免长时间激发一点而形成烧蚀深坑,需要多次移动样品更改测

量点,同时测温点也随之改变。图 4 中垂直虚线表示测量位置改变处。

图 5 为各元素特征谱线强度随测量时间的变化过程,根据图 4,5 的关系,可以间接获得谱线强度与钢样温度的关系,如图 6 所示。综合图 5,6 可以看出,温度对不同元素谱强的影响关系不一样。首先

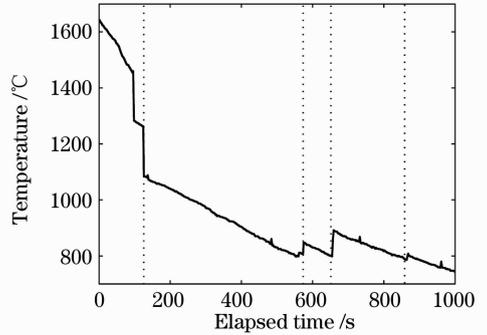


图 4 钢液温度与冷却时间的关系

Fig. 4 Relationship between steel temperature and cooling time

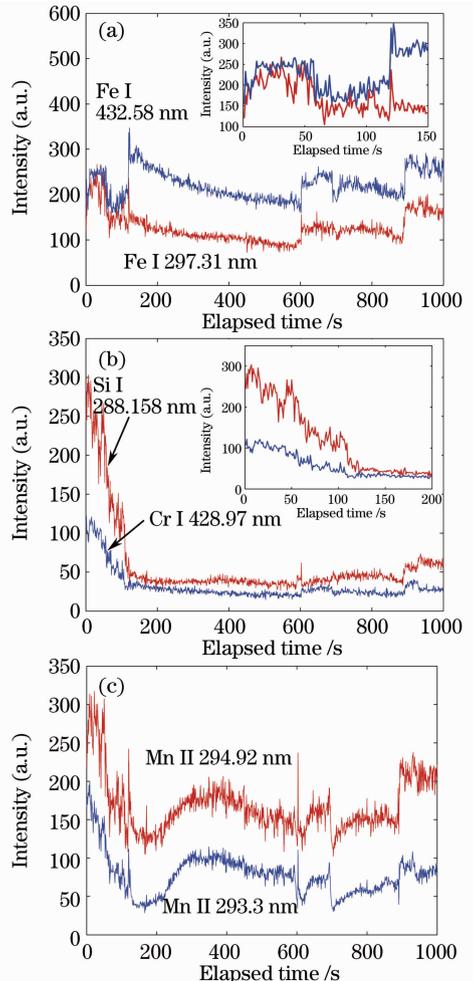


图 5 特征谱线强度与激发时间的关系

Fig. 5 Relationship between line intensity and shot time

分析 Fe 的特征谱线,在前十几秒的时间内钢液从 1645 °C 降到 1620 °C,虽然温度下降,但谱强却呈现上升的趋势。之后温度降到 1550 °C 前的一段时间,谱强没有太大变化,当低于 1550 °C 以后开始缓慢下降。这说明对于液态钢,温度增加反而会令 Fe 特征谱线强度减弱,而对于固态钢,温度增加会对谱线强度起到增强作用。当温度在 1620 °C ~ 1550 °C 之间时,钢液表面逐渐固化结壳,此时谱强所展现出来的特征是温度变化和样品表面物理状态改变共同作用的结果。

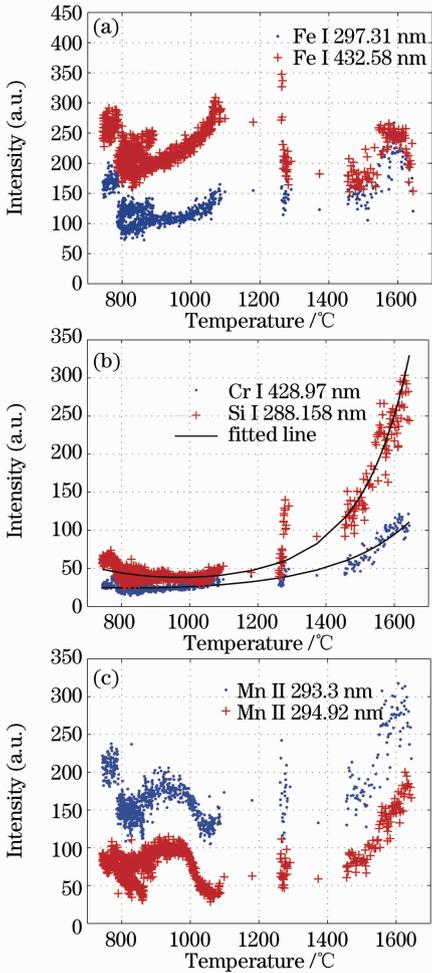


图 6 特征谱线强度与钢样温度的关系
Fig. 6 Relationship between line intensity and steel temperature

Si 和 Cr 的特征谱线强度对温度变化趋势相同,基本呈指数函数关系。当温度在 1645 °C ~ 1450 °C 之间时,谱强随温度下降而迅速下降,对温度变化非常敏感;当低于 1450 °C 时,谱强下降趋势缓慢,最后趋于稳定。这说明,温度在 1645 °C ~ 1450 °C 之间时,Si 和 Cr 对温度的敏感程度远高于 Fe,尤其是 Si,在 1645 °C 下的谱强是 1100 °C 下谱

强的 6 倍。虽然固化过程有可能使谱强增强,但由于温度下降使谱强陡峭下降,已经完全掩盖了固化所带来的影响。

Mn 的特征谱线变化趋势与 Si 和 Cr 类似,只是对测量位置更加敏感。在温度降到 1100 °C 以后,同一位置处 Mn 的特征谱线谱强先上升再下降,当更换测量位置时谱强也有较大变化。这很可能是因为在 Mn 在样品中存在较大偏析的原因。一般来讲,如果在同一位置处浓度一致,那么随着温度降低及烧蚀坑的加深,Mn 的谱强应该逐渐下降。而 Mn 特征谱线表现的趋势说明,在同一位置处随着深度的增加 Mn 的含量很可能也在增加,导致谱强出现上升趋势。

从物理角度分析,增加被测物温度会使原子和电子的热活性增强,尤其当物体温度接近熔点时,相比常温固态物质会有更多的被测物被激发,因此对元素谱线会起到增强作用。而 Fe 元素特征谱线与温度的关系与 Cr, Si 和 Mn 的差别较大,它的谱线随温度升高增强不明显,甚至会下降,其主要原因很可能是由于 Fe 元素浓度太高,随等离子体密度增加自吸收效应也在增强。

3.3 元素浓度的监视

在实验条件不变和忽略自吸收效应的情况下,元素浓度与其特征谱线强度之间呈线性函数关系,因此通过监视特征谱线强度可以监视元素浓度变化。图 7 为绝对谱线强度随元素浓度的变化过程。

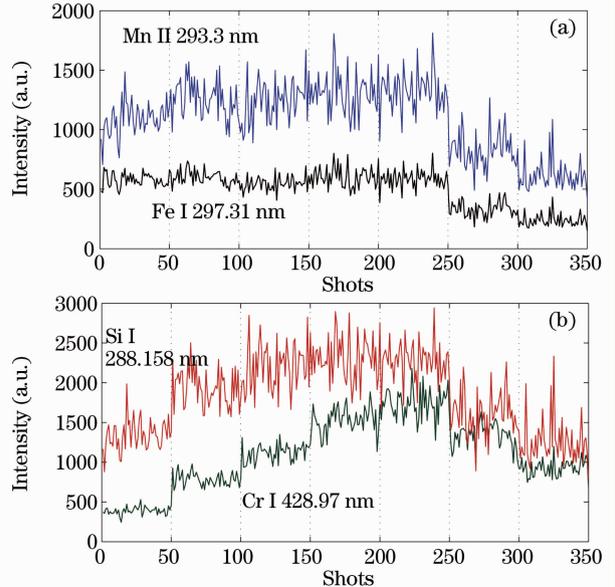


图 7 利用绝对谱线强度监视元素浓度变化
Fig. 7 Concentration monitoring of molten steel by line absolute intensity

图 8 为相对谱线强度(以 Fe 的特征谱线为参考线)随浓度的变化过程。图中,每记录 50 个谱强后对浓度进行调整,垂直虚线处代表浓度改变位置。为了降低噪声干扰,图 8 采用了窗口为 5 点宽的中值滤波器进行滤波,图中的粗线为滤波后的结果,滤波后很明显提高了测量结果的重复性,减少了异常点干扰。

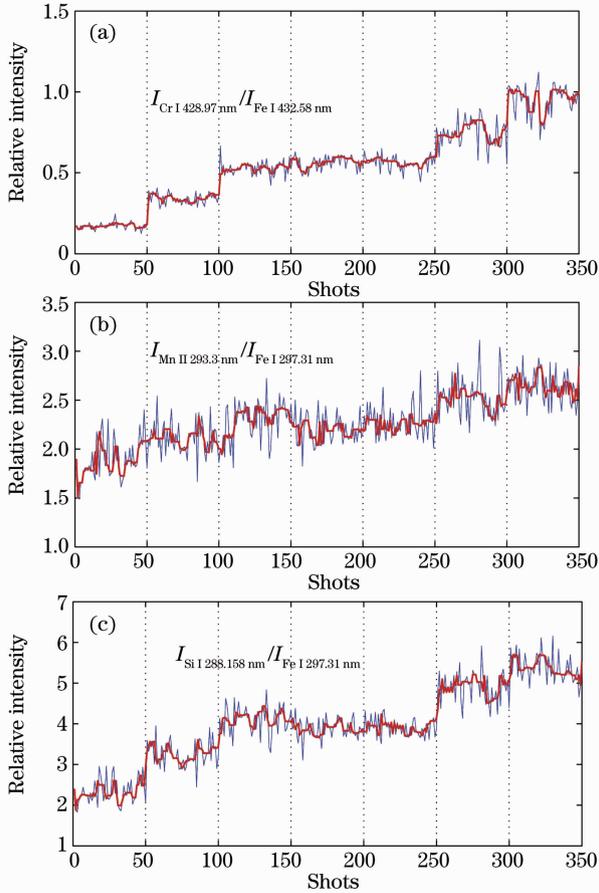


图 8 利用相对谱线强度监视成分浓度变化

Fig. 8 Monitoring of composition concentration of molten steel by line relative intensity

比较图 7,8 可以看到,绝对谱线强度与相对强度的变化趋势有很大区别。从图 7 看,在第 5 次改变浓度后,所有元素的谱线强度发生了突变,不但没有随浓度的提高而提高,反而背离预期的方向。造成这种突变的原因是由于测量条件改变导致激光激发或等离子体光收集效率降低,例如测量过程的角度或距离发生了改变,测量过程钢液温度降低,添加料后引起烟气突然变浓等。图 8 显示以相对谱线强度为监视对象消除了绝对谱强突变的异常现象,在很大程度上补偿了测量条件变化所带来的干扰。此外也说明这种突变并非钢液温度变化所引起,因为在前面分析温度影响特征时指出,Fe 元素特征谱线

对温度的敏感程度与其他元素不同,因此通过相对谱强并不能补偿温度变化所带来的干扰。

再分析第 5 次浓度调整前的结果。由于熔炼过程中的添加料总和相对于基础材料很少,对基体 Fe 元素浓度的影响可以忽略,因此 Fe 的特征谱线强度基本不受添加料的影响。其余 Cr, Mn 和 Si 3 种元素的绝对谱线强度随浓度的增加而增加,但增加的幅度逐渐下降,而其相对强度在前 2 次添加料后都有明显上升,但第 3,4 次添加料后不但没有增加,反而呈现下降趋势。

特征谱线的绝对强度和相对强度,其增加幅度不与浓度的增加量成正比,可能原因有以下几方面: 1) 由于测量条件发生改变引起激发或光收集效率改变; 2) 谱线随浓度增加自吸收效应越来越严重; 3) 钢液温度发生改变; 4) 材料混合不均匀,在测量点处的浓度值与估算值存在差异。从第 5 次改变浓度后的绝对强度和相对强度对比可知,相对强度可以将绝对强度发生突变的情况加以校正,因此排除了原因 1)。如果是自吸收效应引起的饱和,那么在第 5,6 次添加料后不会再次呈现上升趋势,因此排除了原因 2)。因此,这种饱和现象或者是钢液温度降低引起,或者是材料混合不均匀引起。如果是由于材料混合不均匀,也就是在第 3,4 次添加料后测量点处的浓度值并没有发生预期的改变,仍然在原值处徘徊,这说明图中曲线指示的仍然是正确的浓度变化趋势。

4 结 论

从以上特征谱线绝对强度和相对强度分析,由于液态金属在线测量过程环境波动大,绝对谱线强度受干扰强烈,而以 Fe 元素特征谱线为参考线的相对谱线强度为监视对象,会在很大程度上抑制测量条件波动干扰。

钢液温度对各元素谱线强度有着严重影响,而且对不同元素的影响规律不同。对 Cr, Si 和 Mn 元素的影响规律在一定温度范围内表现出谱强随温度增加呈指数上升的关系,但对基体 Fe 元素的影响较弱,甚至很容易饱和。显然,升高钢液温度能够提高微量元素的检出能力,对钢液中微量元素的测量要比常温固体钢样的测量具有更低的检测限。但是,由于 Fe 元素对温度的变化规律不同于其他元素,因此以 Fe 元素为参考线的相对谱线强度并不能抑制钢液温度干扰,对钢液温度的敏感性也使得测量过程中受温度干扰严重。

以上研究表明,通过相对谱线强度能够成功监视钢液中 Cr, Si 和 Mn 元素的浓度变化,但为了提高浓度监视的准确性,需要保证钢液温度不变,或者在监视过程中增加温度补偿功能,这样就会更准确地反映真实的浓度变化。

致谢 感谢抚顺新钢铁有限责任公司的李勇、魏志强、于学渊等工程师在实验过程中给予的帮助。

参 考 文 献

- 1 V. Sturm, L. Peter, R. Noll. Steel analysis with laser-induced breakdown spectrometry in the vacuum ultraviolet[J]. *Appl. Spectrosc.*, 2000, **54**(9): 1275~1278
- 2 Yao Ningjuan, Chen Jiwen, Yang Zhijun *et al.*. Laser-induced breakdown spectrometer—a new tool for quick analysis of on-the-spot sample in metallurgy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, **27**(7): 1452~1454
姚宁娟, 陈吉文, 杨志军等. 一种用于冶金炉前快速分析的新仪器——激光诱导击穿光谱仪[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, **27**(7): 1452~1454
- 3 V. Sturm, H. U. Schmitz, T. Reuter *et al.*. Fast vacuum slag analysis in a steel works by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochim. Acta B*, 2008, **63**(10): 1167~1170
- 4 R. Noll, V. Sturm, U. Aydin *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy—from research to industry, new frontiers for process control [J]. *Spectrochim. Acta B*, 2008, **63**(10): 1159~1166
- 5 Pan Shenghua, Lu Jidong, Yao Shunchun *et al.*. Impact of metallurgical structure on laser induced steel plasma[J]. *Chinese J. Laser*, 2010, **37**(8): 2126~2130
潘圣华, 陆继东, 姚顺春等. 金相组织对激光诱导钢铁等离子体的影响[J]. *中国激光*, 2010, **37**(8): 2126~2130
- 6 S. Palanco, S. Conesa, J. J. Laserna. Analytical control of liquid steel in an induction melting furnace using a remote laser induced plasma spectrometer[J]. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2004, **19**(4): 462~467
- 7 L. Peter, V. Sturm, R. Noll. Liquid steel analysis with laser-induced breakdown spectrometry in the vacuum ultraviolet[J]. *Appl. Opt.*, 2003, **42**(30): 6199~6204
- 8 G. Hubmer, R. Kitzberger, K. Morwald. Application of LIBS to the in-line process control of liquid high-alloy steel under pressure [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **385**(2): 219~224
- 9 Pan Shenghua, Lu Jidong, Chen Kai *et al.*. Study on extraction effective signal in liquid steel by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Laser*, 2010, **30**(4): 329~332
潘圣华, 陆继东, 陈凯等. 激光诱导击穿钢液等离子体有效信号提取研究[J]. *应用激光*, 2010, **30**(4): 329~332
- 10 Sun Lanxiang, Yu Haibin, Cong Zhibo *et al.*. Quantitative analysis of Mn and Si of steels by laser-induced breakdown spectroscopy combined with neural networks [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(9): 2757~2765
孙兰香, 于海斌, 丛智博等. 激光诱导击穿光谱技术结合神经网络定量分析钢中的 Mn 和 Si [J]. *光学学报*, 2010, **30**(9): 2757~2765