

液相和固相钢铁的激光诱导击穿光谱特性

董美蓉 陆继东 李 军 陈 凯 潘圣华 姚顺春 李俊彦

(华南理工大学电力学院, 广东 广州 510640)

摘要 为深入了解激光诱导击穿光谱技术应用于钢液成分的检测机制,对 45# 钢样品分别为高温熔融液态和冷却凝固后的固态样品的激光诱导击穿光谱特性进行了对比分析。实验表明,相比固体样品,在相同实验条件下对钢液进行直接测量的稳定性相对较差。各波段的光谱强度液态钢的要明显强于固态钢,两者的等离子体特性存在较大差别。采用 Fe 的五条原子谱线用于估算两种形态样品的等离子体温度, Si 的一条原子谱线 390.55 nm 用于计算电子密度。结果表明,高温液态钢的等离子体温度和电子密度均高于常温固态钢,样品本身温度和形态的差异是导致两种形态样品等离子体特性和光谱特性存在差异的重要原因。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;光谱特性;等离子体特性;固态钢;液态钢

中图分类号 O657.38 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.0130002

Properties of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy between Liquid Steel and Solid Steel

Dong Meirong Lu Jidong Li Jun Chen Kai Pan Shenghua Yao Shunchun Li Junyan

(Electric Power College, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

Abstract In order to deeply understand the detection mechanism of determining the components content of liquid steel using laser-induced breakdown spectroscopy, the 45# steel is used to study the different properties between liquid state and solid state which is cooled after solidification. It indicates that the direct measurement stability of liquid steel is poorer than that of the solid steel. The spectrum intensities of liquid steel are significantly stronger than those of the solid steel and the plasma characteristics of them are significantly different. Five iron atomic spectra lines are used to calculate the plasma temperature and a silicon atomic spectra line of 390.55 nm is chosen to estimate electron density. The results show that the plasma temperature and electron density of liquid steel are both stronger than those of the solid steel. The differences of temperature and physical form contribute the differences of plasma and spectral characteristics between liquid steel and solid steel.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; spectral characteristics; plasma characteristics; solid steel; liquid steel

OCIS codes 300.0300; 300.6365; 300.2140; 300.6170; 300.6210

1 引 言

随着钢铁生产相关技术的发展,对冶炼过程中物质成分进行实时监测的要求越来越高,要求及时、快速地得到分析成分,并能实时地转化为生产调整控制行为。冶金分析已经成为冶金工艺不可或缺的

组成部分,也涌现了不少先进的冶金分析技术,其中具有代表性的有:火花直读光谱仪、X 射线荧光光谱法和电感耦合等离子体—原子发射光谱法、原子吸收光谱法^[1]。这些方法均涉及分析对象的取样制样过程,应用过程较为复杂,在一些不便进行取样或要

收稿日期: 2010-05-12; 收到修改稿日期: 2010-07-11

基金项目: 国家自然科学基金(50576029)和广东省科技计划项目(2008B010400044)资助课题。

作者简介: 董美蓉(1985—),女,博士研究生,主要从事激光测量与诊断技术在燃烧领域的应用等方面的研究。

E-mail: dongmr985@163.com

导师简介: 陆继东(1957—),男,教授,博士生导师,主要从事清洁燃烧理论与技术、燃烧系统的优化运行以及激光测量与诊断技术在燃烧领域的应用等方面的研究。E-mail: jdlu@scut.edu.cn(通信联系人)

求在线实时检测的冶金工业工程应用中受到限制^[2,3]。

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术采用脉冲激光作为发射光谱分析的诱发工具,无需复杂的样品前处理,分析简便、快速,配合光纤传导还能实现远距离分析,在钢铁冶金分析等领域均有潜在的应用前景^[4~10]。但由于该技术在实际应用过程中依然存在很多技术问题尚未解决,导致至今未有成熟的商业化装置应用于现场。其中一个重要的原因在于钢液是在高温条件下形成的液体物质,相对其固态样品来说,受环境的影响较大^[11]。同时由于激光烧蚀样品的过程很大程度上取决于样品本身的物理化学特性,导致该技术本身是一个受基体影响较大的分析技术,而样品特性、形态以及样品表面温度的变化对基体特性均会产生一定的影响,从而导致等离子体发射光谱特性存在差异。李娉等^[12]通过选用两种水分差别较大的煤样,分析了水分对激光诱导击穿煤粉定量测量的影响,结果表明,煤样中水分的存在对发生谱线强度和等离子体温度影响较大,而对电子密度影响不大。姚顺春等^[13]分析了燃煤形态对激光烧蚀特性的影响,研究结果表明,粉状煤样和块状煤样的等离子体特性以及特征谱线强度均存在显著差异。Palanco等^[14]研究了大气环境中,温度变化对304不锈钢固体样品光谱特性的影响,一定温度变化范围内,温度越高,谱线强度值越大。本文以45#钢样品为实验对象,在氩气吹扫的条件下,

分别对高温熔融液态和冷却凝固至室温的固态样品进行激光诱导击穿光谱实验,结合激光等离子体发射光谱的形成机制以及样品形态和温度对基体特性的影响,分析高温液态和常温固态样品的等离子体形成机制和光谱特性,为将该技术应用于钢液成分的直接检测提供理论依据。

2 实验介绍

实验搭建的用于钢液检测的系统如图1所示。激光光源为Nd:YAG固体脉冲激光器(Elite-200;北京镭宝光电技术有限公司),工作波长为532 nm,脉宽为6 ns,单脉冲能量范围为0~100 mJ。实验采用的光纤光谱仪(AvaSpec-2048FT-8-RM;荷兰Avantes公司)集成了2048 pixel线阵CCD作为探测器件,由光谱仪和CCD探测器对发射谱线分别进行分光 and 光电转换;光纤光谱仪由8个探测通道组成,波长覆盖175~1075 nm范围,分辨率为0.05~0.13 nm,光谱仪的最小积分时间为2 ms。实验时,激光器输出的激光光束由激光反射镜反射,并由焦距为300 mm的透镜聚焦后垂直入射到样品表面。样品被激发后,等离子体发射光谱信号经与激光同轴方向上的透镜,并由穿孔反射镜反射,再通过焦距为200 mm的透镜聚焦耦合进入光纤,经光纤传输到光纤光谱仪,实现数据的采集和存储,再进行后续的数据处理。

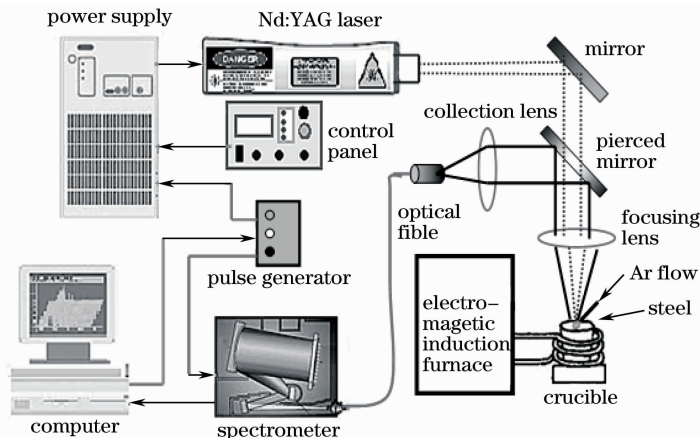


图1 钢液检测的实验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental system for the analysis of liquid steel

利用在高频变化电流作用下能使样品迅速升温的电磁感应炉进行固体钢的融化。实验时,将500 g柱形45#钢样品放入二氧化硅坩埚中,置于电磁感应炉的感应线圈内。先将电磁感应炉电流调至150 A将坩埚预热3 min,然后再把电流调至300 A,

使样品继续升温至完全熔化,待钢液表面趋于平稳后开始进行钢液检测的实验。实验完毕后,将电流调至最小,然后关闭电磁感应炉。随着温度的下降,样品表面开始凝固,直至完全凝固冷却至室温,再进行凝固后固体样品的实验。为了避免样品表面发生

氧化,整个实验过程中的预热、加热、冷却均是在氩气吹扫条件下进行的。如图 1 所示,氩气从坩埚的侧面吹入,流量设定为 15 L/min。实验采用的激光能量为 74.60 mJ,其相对标准偏差(RSD)为 1.693%。以获取具有较高信噪比的等离子体发射光谱信号为原则,设定光谱采集的延迟时间为 1.6 μ s。

3 实验结果和分析

3.1 熔融状态和固体样品的测量稳定性分析

主要针对 45# 钢样品所含的 Si, Mn, Cr 等合金元素进行光谱分析,根据采集的等离子体光谱,选用各元素常用的特征谱线 Si I 288.16 nm, Mn I 280.11 nm, Cr I 428.94 nm 作为分析线。图 2 和图 3 分别为熔融状态下的液体样品和冷却凝固后的固体样品中各分析元素谱线强度随着脉冲次数增加的变化规律。从图 2 可以看出,样品处于熔融液体状态下,单次脉冲间谱线强度的偏差较大,计算得到的 RSD 为 30% 左右,但是随着脉冲次数的增加,谱线强度没有出现明显的增加或者减小的变化趋势,只是在一定的范围内波动。这是因为,激光诱导击穿光谱分析本身是一种点测量技术,样品不同测量

点之间的物理特性差异以及化学组成的不均匀性都会导致每次实验等离子体的激发存在波动。而处于熔融状态条件下的钢液,其成分相对较均匀,因此由化学组成不均匀性导致的信号波动则不是对钢液检测存在偏差较大的原因。其主要原因在于,在对钢液进行直接检测时,钢液一直处于沸腾状态,液面存在波动,给测量的稳定性造成了较大影响。图 3 为固体样品中各分析元素谱线强度随着脉冲次数增加的变化规律。从中可以看出,随着脉冲次数的增加,谱线强度呈现先增加后趋于稳定的变化趋势。这说明,样品从高温冷却至室温后,样品表面的元素分布发生了变化,致使样品表面与内部的光谱特性存在差异。但随着脉冲次数的增加,样品表面完全被激光烧蚀以后,激光与样品内部作用时,谱线强度值则趋于稳定,这也同时说明样品内部元素分布较均匀。当各元素谱线强度均达到相对稳定时,单次脉冲的 RSD 均在 10% 之内。由此可以看出,对钢液进行直接检测时,测量的数据稳定性相对固体的较差,而对冷却凝固后的固体样品进行测量时,由于冷却过程中样品表面的元素分布发生了变化,则需先用激光脉冲去除样品表面的影响。

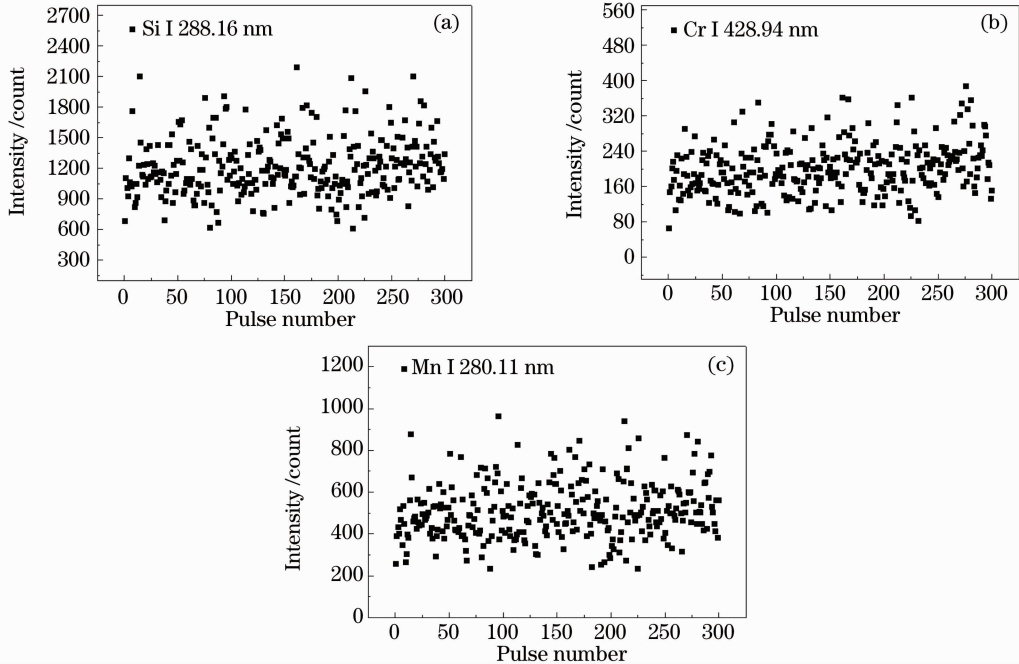


图 2 钢液样品中各元素(Si, Cr, Mn)谱线强度随着脉冲次数的变化

Fig. 2 Change of line intensity with pulse numbers for the elements (Si, Cr, Mn) in liquid steel

3.2 等离子体温度和电子密度

根据上述分析可知,为了减少样品表面波动对实验的影响,需进行多次测量数据的平均。而对冷却凝固后的固体样品,则需先用激光脉冲去除样品

表面的影响,当各元素的谱线强度均趋于稳定后再进行多次测量数据的平均,以进行液体和固体两种形态样品光谱特性的对比,图 4 为主要特征谱线以及基体元素 Fe 所在波段的光谱图对比。从图中可

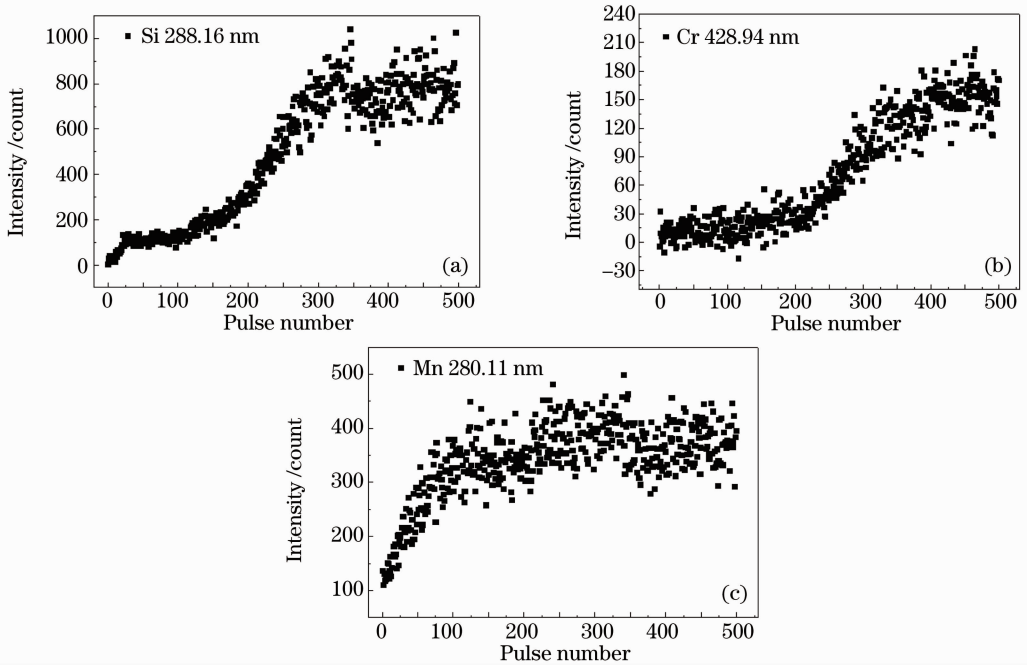


图 3 固体样品中各元素(Si,Cr,Mn)谱线强度随着脉冲次数的变化

Fig. 3 Change of line intensity with pulse numbers for the elements (Si, Cr, Mn) in solid steel

可以看出,各波段中元素的谱线强度值,高温液态钢的均明显高于冷却凝固至室温的固体钢。根据等离子体发射光谱谱线辐射理论,当电子从高能级 p 向低能级 q 跃迁时,产生的发射光谱强度可表示为^[15]

$$I_{pq} = A_{pq} h \nu_{pq} \frac{g_p}{g_o} N_e \exp(-E_p/kT) = f(N_e, T), \quad (1)$$

式中 A_{pq} 为跃迁几率、 h 为普朗克常数、 ν_{pq} 为发射谱线频率、 g_p 和 g_o 分别为激发态和基态的统计权重、 E_p 为激发态 p 的激发电位、 k 为玻尔兹曼常数。从(1)式可以看出,对于特定波长的等离子体发射谱线强度 I 与等离子温度 T 以及形成等离子体内的分析元素粒子浓度 N_e 有直接的关系。

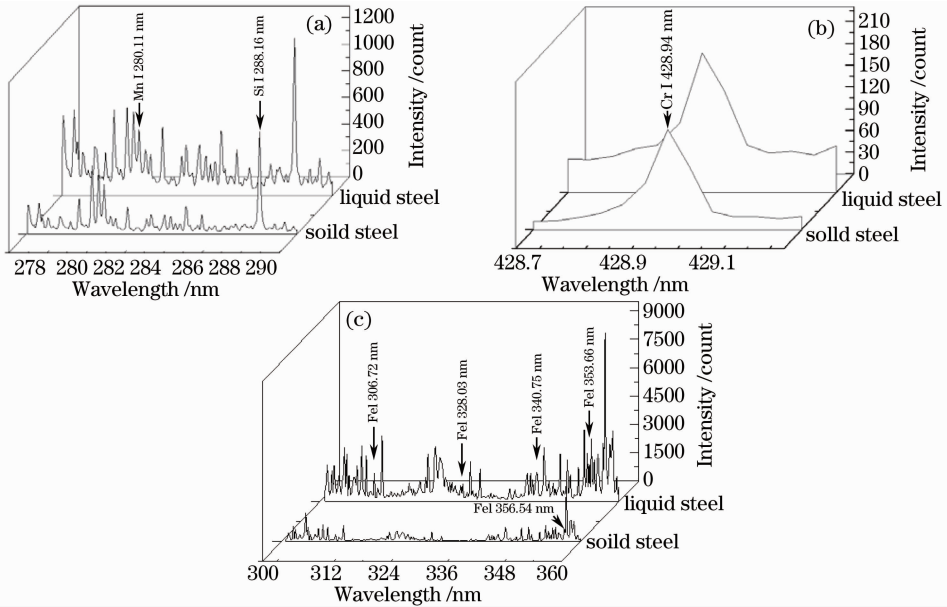


图 4 各波段光谱图对比。(a)276~280nm,(b)428~429 nm,(c)300~360 nm

Fig. 4 Comparison of LIBS spectra between liquid steel and solid steel in (a) 276~280 nm, (b) 428~429 nm, (c) 300~360 nm

在等离子体局部热平衡已建立的情况下,可以通过同一原子不同波长的谱线强度的测量值,利用玻尔兹曼曲线法得到等离子体温度^[16]。本文选用基体元素 Fe 在 300~360 nm 波段范围内的 5 条原子谱线,如图 4(c)所示,来拟合玻尔兹曼斜线用于等离子体温度的计算,所采用的 Fe 元素的五条原子谱线及其物理参数由 NIST^[17] 数据库中查得如表 1 所示。

表 1 所选 5 条 Fe 原子谱线的光谱参数

Table 1 Spectroscopy parameters of Fe I

Wavelength /nm	Excitation energy /eV	g_k	$A_{ki}/10^8 \text{ s}^{-1}$
306.7244	4.9556288	7	0.34
328.026	7.08002	11	0.54
340.7458	5.8135124	7	0.36
353.6556	6.3802904	7	0.78
356.5379	4.4346121	9	0.677

在典型的激光等离子体条件下,谱线的展宽主要由粒子碰撞形成的斯塔克展宽决定。而斯塔克展宽是等离子体电子密度的函数,因此可从实验测得的光谱线展宽来获得等离子体的电子密度。虽然实际上的激光诱导等离子体中发射谱线的展宽是许多效应综合形成的结果,但是其它如自然展宽、多普勒展宽、共振展宽等相对于斯塔克展宽均很小,可以忽略,因此可以用测量得到的观测谱线的展宽来表示斯塔克展宽,由以下简化公式计算电子密度^[18]:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega[n_e/10^{16}]10^{-10} \text{ m}, \quad (2)$$

式中 $\Delta\lambda_{1/2}$ 为特征谱线对应的斯塔克展宽, n_e 为电子密度, ω 为电子碰撞系数,可在文献^[19]中根据等离子体温度通过内插值查找。本文选取 Si 的原子谱线 390.55 nm 用于电子密度的估算。

在相同的激发条件下,计算得到 45# 钢样品处于高温熔融液体状态和冷却至室温的固体状态下的等离子体温度分别为 19117 K 和 15032 K,电子密度分别为 $2.12 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,如图 5 所示。可以看出,在相同的激发条件下,液相和固相的等离子体特性存在较大差别,液态钢样品形成的等离子体温度和电子密度均大于固态钢样品,说明等离子体温度和电子密度均是导致两者上述光谱特性存在较大差别的原因。实际上,固体和液体这两种不同形态对象的等离子体形成机制是存在一定差别的。激光脉冲烧蚀固体形成等离子体的过程主要包括:加热→熔化→蒸发→激发→电离这 5 个过程^[20]。当高能量密度激光与固体钢样品表面作用时,接触表面的温度迅速上升,使样品表面即刻熔

化同时小部分表面原子失去电子而被氧化形成离子化气体。液体一般为非晶质结构,内部的原子或离子呈不规则排列,当激光与其作用时,也会有上述类似的过程发生,但是由于其内部的原子或离子排列不规则,致使电子运动相对较复杂。而钢液是一种特殊状态下的液体,这就意味着相比激光与一般液体的作用过程,激光与钢液的作用过程,两者存在有共同点即稳定性较差,同时也具有一定的特殊性。因为钢液是钢柱在电磁感应的作用下形成的,虽然这种熔化过程与上述等离子体形成的熔化过程有所区别,但是在电磁感应的作用下,钢液本身的温度能达到上千度,这就使得激光与钢液样品作用后的等离子体较易形成,且形成的等离子体区获得的能量较大,致使钢液形成的等离子体温度相对固体样品要高。另外,样品温度的升高,会导致样品内部电子和原子热力性能的提高,增大样品表面的烧蚀量^[21]。钢液表面的温度要远远高于常温固体钢样品表面的温度,一定程度上会导致激光与钢液作用后样品表面的烧蚀量比固体钢样品的大,而样品表面烧蚀量的增加有助于激光与样品表面的耦合,增强发射光谱强度。

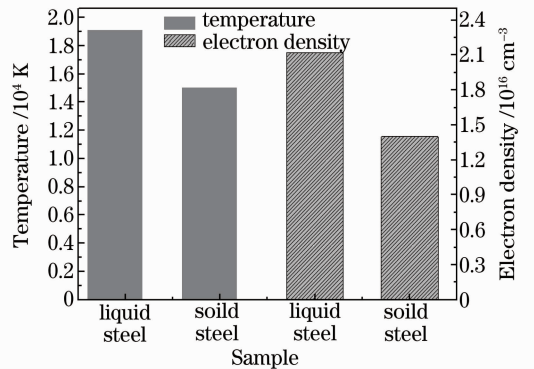


图 5 液态钢和固态钢的等离子体特性对比

Fig. 5 Comparison of plasma characteristics between liquid steel and solid steel

4 结 论

为了直接将激光诱导击穿光谱技术更好地应用于熔融钢液的成分检测分析过程中,实验对高温钢液和冷却凝固后的常温固体样品的光谱特性及等离子体的形成机制进行了对比分析。由于钢液表面存在一定的波动,导致在相同的激发条件下,对高温钢液进行直接检测的数据稳定性要比对固体直接检测的差,而对固体样品进行直接测量则要先用激光脉冲烧蚀样品表面,去除表面对测量的影响。研究结

果表明,相同激发条件下,两种形态样品的等离子体温度、电子密度以及光谱强度的差别显著,其中样品本身的温度和形态的差异,是导致不同样品发射光谱特性及等离子体特性存在显著差异的重要原因。

致谢 感谢广东省冶金产品质量监督检测中心的黄中越和陈远星的技术指导。

参 考 文 献

- 1 Wang Haizhou. The Frontier of Metallurgical Analysis [M]. Beijing: Science and Technology Press, 2004
王海舟. 冶金分析前沿[M]. 北京: 科学技术出版社, 2004
- 2 Zhang Xingmei. ICP-AES method for determining 9 element in pure aluminum and aluminum ally[J]. *Metallurgical Analysis*, 2001, **21**(6): 67~68
张新梅. ICP-AES法测定纯铝及铝合金中9种元素[J]. *冶金分析*, 2001, **21**(6): 67~68
- 3 Li Fan, Ye Xiaoying. Determination of sixteen elements in Ni-based superally by ICP-AES [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2003, **23**(6): 1174~1176
李帆, 叶晓英. ICP-AES法测定镍基高温合金中16个元素的方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2003, **23**(6): 1174~1176
- 4 Yao Shunchun, Lu Jidong, Pan Shenghua *et al.*. Analysis of unburned carbon in coal fly ash by using laser-induced breakdown spectroscopy in deep UV[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(4): 1114~1117
姚顺春, 陆继东, 潘圣华等. 粉煤灰未燃碳的深紫外激光诱导击穿光谱分析[J]. *中国激光*, 2010, **37**(4): 1114~1117
- 5 Xu Hongguang, Guan Shicheng, Fu Yuanxia *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy of the trace metal element Pb in soil[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4): 577~581
许洪光, 管士成, 傅院霞等. 土壤中微量重金属元素Pb的激光诱导击穿光谱[J]. *中国激光*, 2007, **34**(4): 577~581
- 6 Wang Jiasheng, Qiao Dongpo, Lu Yunzhang *et al.*. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy in rocks by using intensity normalization method [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(1): 225~230
汪家升, 乔东坡, 陆运章等. 强度归一化法定量分析岩石激光诱导击穿光谱[J]. *中国激光*, 2010, **37**(1): 225~230
- 7 Maria Ofelia Vieitez, Jonas Hedberg, Olli Launila *et al.*. Elemental analysis of steel scrap metals and minerals by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, **60**(7-8): 920~925
- 8 Reinhard Nolla, Ingo Mönchb, Oliver Kleina *et al.*. Concept and operating performance of inspection machines for industrial use based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, **60**(7-8): 1070~1075
- 9 M. P. Mateo, L. M. Cabalín, J. J. Laserna. Automated line-focused laser ablation for mapping of inclusions in stainless steel [J]. *Applied Spectroscopy*, 2003, **57**(12): 1461~1467
- 10 Cristina López-Moreno, Santiago Palanco, J. Javier Laserna *et al.*. Quantitative analysis of samples at high temperature with remote laser-induced breakdown spectrometry using a room-temperature calibration plot [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, **60**(7-8): 1034~1039
- 11 Hubmer G., Kitzberger R., Morwald K. Application of LIBS to the in-line process control of liquid high-alloy steel under pressure [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, **385**(2): 219~224
- 12 Li Ping, Lu Jidong, Xie Chengli *et al.*. Influence of moisture on plasma characters of laser-induced pulverized coal [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(4): 828~832
李婷, 陆继东, 谢承利等. 水分对激光诱导煤粉等离子体特性的影响[J]. *中国激光*, 2009, **36**(4): 828~832
- 13 Yao Shunchun, Lu Jidong, Lu Zhimin *et al.*. Influence of sample morphology on laser ablation properties of coal [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(4): 1126~1130
姚顺春, 陆继东, 卢志民等. 样品形态对燃煤的激光烧蚀特性影响分析[J]. *光学学报*, 2009, **29**(4): 1126~1130
- 14 S. Palanco, S. Conesa, J. J. Laserna. Infrared laser ablation and atomic emission spectrometry of stainless steel at high temperatures [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**(12): 1883~1887
- 15 The Writing Group of Emission Spectroscopy. Emission Spectroscopy [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1977
《发射光谱分析》编写组. 发射光谱分析 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1977
- 16 P. Stavropoulos, C. Palagas, G. N. Angelopoulos *et al.*. Calibration measurements in laser-induced breakdown spectroscopy using nanosecond and picosecond lasers [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2004, **59**(12): 1885~1892
- 17 <http://physics.nist.gov>
- 18 Lu Tongxing, Lu Yiqun. The Principle and Application of Laser Spectral Technology [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2006
陆同兴, 路轶群. 激光光谱技术原理及应用 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006
- 19 H. R. Griem. Plasma Spectroscopy [M]. New York: MCGraw Hill, 1964
- 20 Andrzej W. Miziolek, Vincenzo Palleschi, Israel Schechter. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Fundamentals and Applications [M]. New York: Cambridge University Press, 2006
- 21 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. At. Spectrom.*, 2004, **19**(4): 462~467