

doi:10.3788/gzxb20134211.1295

# 基于等离子体光谱特征的空气中 激光铁块清洗的研究

姚红兵<sup>1</sup>, 于文龙<sup>1</sup>, 李亚茹<sup>1</sup>, 高原<sup>1</sup>, 孟春梅<sup>1</sup>, 蒋光平<sup>1</sup>, 张永康<sup>2</sup>

(1 江苏大学 机械工程学院, 江苏 镇江 212013)

(2 东南大学 机械工程学院, 南京 211189)

**摘要:**利用高能 Nd: YAG 脉冲激光器产生的 1.06  $\mu\text{m}$  激光, 在空气环境下作用于带有严重锈层的铁块诱导产生等离子体, 利用改进型 ME5000 中阶梯光栅光谱仪获得激光冲击铁块等离子体特征发射谱线. 实验结果表明, 由于样品中包含部分杂质, 需激光连续作用且能量到达一定要求, 才能与铁作用激发原子谱线; 激光分解杂质后, 等离子体谱相对强度明显增强, 比较首次激光作用和清洗过程中的光谱图, 当 563.40 nm 波长处特征谱线强度增大 443.11% 时, 锈蚀铁块已清洗干净, 洗净率达 99.84%; 同时清洗过程中的谱线起伏度也明显降低. 因此, 分析首次激光作用和清洗中的光谱图, 观察标线铁原子谱线分布及相对强度的变化, 可以判断样品是否清洗干净.

**关键词:**激光诱导等离子体; 发射光谱; 激光清洗; 除锈

中图分类号: TN24

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2013)11-1295-5

## Analysis of Laser Cleaning of Iron in Air Based on Characteristics of Plasma Spectra

YAO Hong-bing<sup>1</sup>, YU Wen-long<sup>1</sup>, LI Ya-ru<sup>1</sup>, GAO Yuan<sup>1</sup>, MENG Chun-mei<sup>1</sup>,  
JIANG Guang-ping<sup>1</sup>, ZHANG Yong-kang<sup>2</sup>

(1 School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

(2 School of Mechanical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

**Abstract:** The intensities of emission spectra of rusty iron plasma induced by Nd: YAG pulse laser, were experimentally studied in air atmosphere. Modified ME5000 echelle grating spectrometer coupled to intensified CCD camera was used to acquire the emission spectrum of laser-induced Fe plasma under the laser shock. The experimental results indicated that continuous laser impacts with certain energy were required to induce the Fe emission spectrum due to the existence of the impurities in the sample. The relative intensities of plasma spectra increased obviously after the impurities were decomposed during the process of laser shock. With the comparison of spectra acquired under 1<sup>st</sup> laser shock and in the cleaning process, it was shown that when the intensity of the characteristic line at the wavelength of 563.40 nm increased by 443.11%, the rusty iron was cleaned and the cleaning-ratio reached 99.84%. At the same time, the fluctuation of the spectrum decreased obviously during the cleaning. As a result, the changes of spectrum distribution and relative intensity of Fe spectrum lines could be used to judge whether the samples were cleaned or not through an analysis of the spectrum lines under 1<sup>st</sup> laser shock and those in the cleaning process.

**Key words:** Laser-induced plasma; Spectral line; Laser cleaning; Rust cleaning

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (No. 50735001)、国家自然科学基金 (No. 10804037) 和中国博士后科学基金特别资助项目 (No. 200902506) 资助

第一作者: 姚红兵 (1976-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为光电检测和激光技术及应用方面. Email: yaoye@ujs.edu.cn

收稿日期: 2013-05-06; 录用日期: 2013-06-28

## 0 引言

高能脉冲激光束作用于靶材上,激光烧蚀物质产生蒸发、激发和电离,形成高温、高密度以及高强度等离子体.这种激光诱导等离子体技术在同位素富集、痕量分析、固体薄膜制备、以及元素分析等方面有着广泛的应用<sup>[1-3]</sup>.当激光束对样品的同一位置持续照射时,每个激光脉冲都对样品进行更深一层的作用,因此可以采用激光去除样品表面的污染物,即进行激光清洗.激光清洗技术柔性高、可控性好、易于选区定位精密清洗,易于远距离遥控清洗难以到达或危险的地方.经过多年的研究,激光清洗技术已由实验室走向应用开发,各种清洗机相继问世.现在,激光清洗的应用对象已经比较广泛,涉及到机械工业、微电子工业与艺术品的保护等方面.激光清洗中所用的激光器的种类也多种多样,激光清洗采用的方法和原理也不一样.在研究和应用上,美国和欧洲国家在激光清洗方面一直走在前列,历年来这样的研究也相继增多<sup>[4-9]</sup>.

我国激光清洗技术跟踪国外发展,相关技术的研究和开发也取得了较大的进展,在激光清洗技术的重要应用领域——除锈和清除颗粒方面,相关研究也获得了一定的成果<sup>[10-16]</sup>.然而由于激光清洗技术含量较高,在推广应用上也有一定难度.本文利用高能 Nd: YAG 脉冲激光器产生的激光,在空气环境下作用于带有严重锈层的铁块诱导产生等离子体,分析获得的等离子体特征发射谱线图,对空气中激光铁块清洗效果进行研究.分析首次激光作用和清洗中的光谱图,观察标线铁原子谱线分布及相对强度的变化,可以判断样品是否清洗干净,从而为分析和控制激光清洗工艺提供依据.

## 1 实验方法

实验装置如图 1 所示,包括: Nd: YAG 激光器(输出能量: 0~10 J, 波长: 1.06  $\mu\text{m}$ , 脉冲宽度: 20 ns), 英国 Andor 公司的 ME 5000 改进型中阶梯光栅光谱仪(波长范围 200~875 nm), 光纤探头(直

径 50  $\mu\text{m}$ ), ME-OPT 光信号收集器, DG645 数字延迟发生器, DSO3202A 数字存储示波器, 光电探测器, 分束器, 激光能量计, 计算机(数据采集系统). 实验中采用激光波长为 1.06  $\mu\text{m}$  的调 Q 高能 Nd: YAG 固体激光器与样品作用产生等离子体光谱. 调节激光器输出能量为 10 J, 脉宽为 20 ns. 激光与样品铁靶相互作用的光斑直径为 4 mm, 激光作用在空气环境中进行. 由于 ME 5000 光谱仪外触发电压不得超过 5 V, 所以先由示波器检测光电探测器转换电压的大小, 在满足实验条件下, 光电探测器将吸收的激光散射光的一部分转换为电压信号, 经 DG645 数字延迟器稳压后, 与光谱仪的外触发探头相接. 在激光辐射样品表面的同时, 光信号收集器将所收集的信号经由光纤传给光谱仪, 光谱仪将信号传送到计算机进行显示和处理.

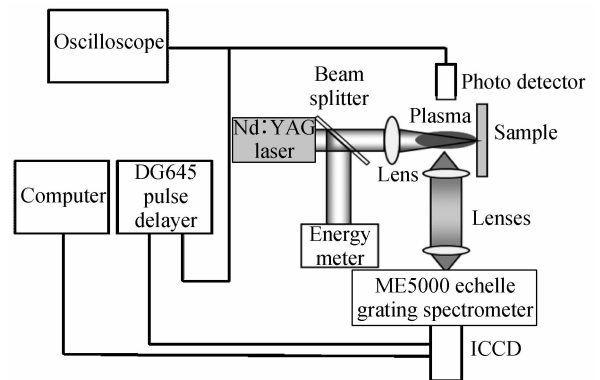


图 1 激光清洗的实验装置

Fig. 1 Experimental setup of laser cleaning process

## 2 清洗过程的实验结果与分析

将一枚带有严重锈层的铁块固定在二维移动平台上, 实验条件设置同上所述. 取该部分锈蚀的铁块样品, 利用化学方法测定其中氧元素的含量, 获得样品铁块中已被锈蚀的铁元素的质量分数为 82.32%. 清洗铁块试验过程中, 以 pulse/1.5 min 的频率激光连续作用铁块 4 次, 等离子体谱图连续变化如图 2. 图 3 给出了当激光第一次作用于铁块时的放大光谱图. 光谱图中包含了清晰的铁原子发射谱线, 将其中很强的谱线用数字标识, 具体谱线值在表 1 中列出.

表 1 激光诱导锈层铁块等离子体光谱谱线

Table 1 Spectroscopy lines of laser-induced Fe plasma

Atom	Wavelength /nm	Standard wavelength/nm	Excitation potential/eV	Atom	Wavelength /nm	Standard wavelength/nm	Excitation potential/eV
1 Fe I	430.8	430.790	4.44	6 Fe I	495.8	495.760	5.31
2 Fe I	432.6	432.675	5.81	7 Fe I	519.2	519.235	5.38
3 Fe I	438.3	438.354	4.31	8 Fe I	520.8	520.860	5.62
4 Fe I	440.5	440.475	4.37	9 Fe I	522.7	522.719	3.93
5 Fe I	492.0	492.051	5.35	10 Fe I	532.8	532.804	3.24

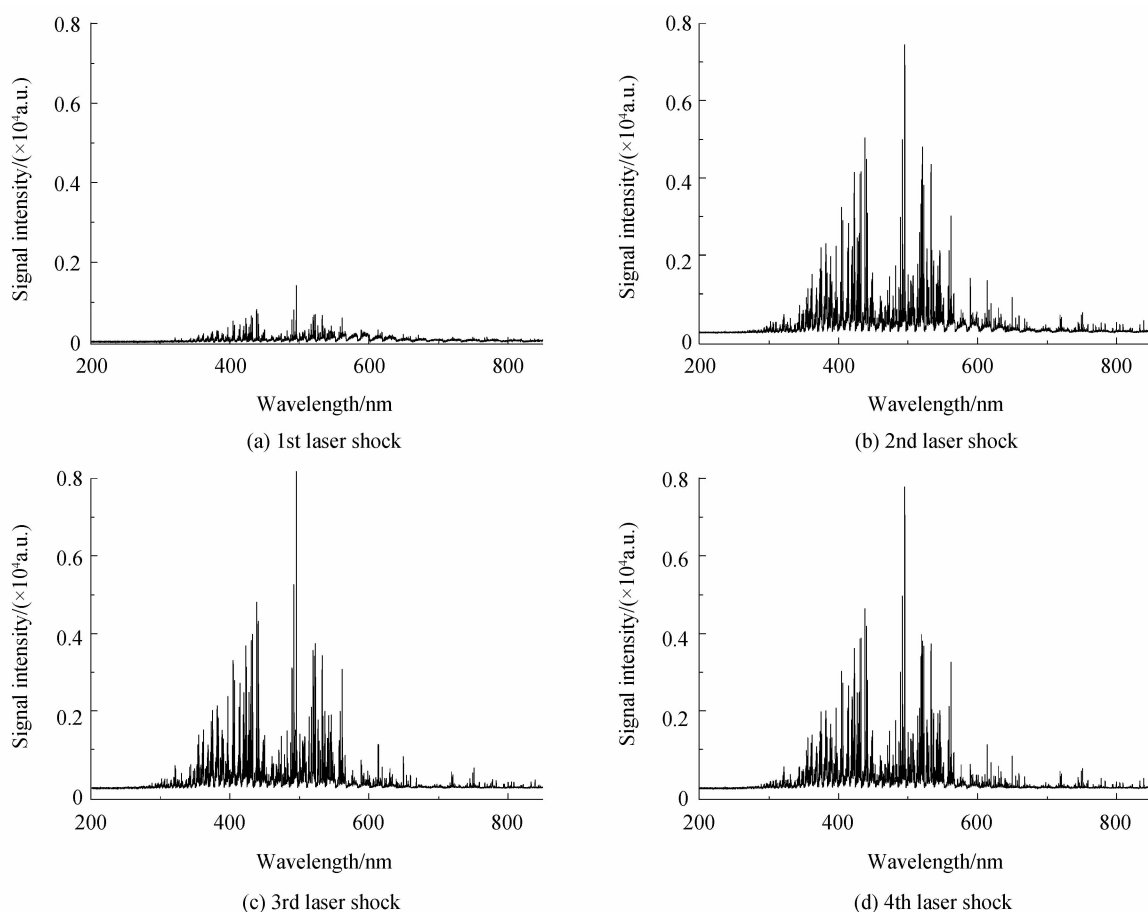


图 2 多脉冲诱导锈层铁块产生的等离子体光谱对比  
Fig. 2 Multi-pulse laser-induced Fe plasma spectrum

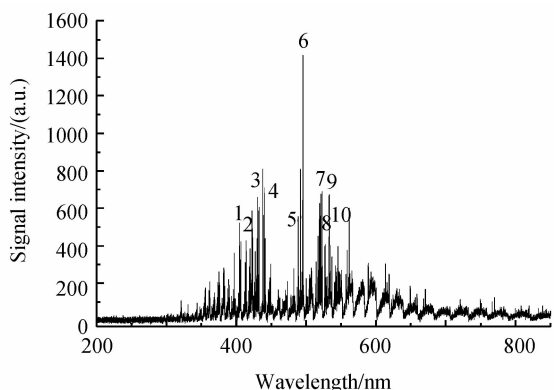


图 3 铁块首次清洗时的等离子体光谱  
Fig. 3 Plasma spectrum of Fe under 1<sup>st</sup> laser shock

从图中可以宏观看出:谱线背景杂质很多,导致基线波峰起伏,图中标有数字的谱线均为铁原子谱,激发电位聚在 3~6 电子伏特左右,与光谱波长表中标准波长比较,可以发现图中均无离子谱,仅有原子谱,这是因为激光作用的能量不够,与物质初次作用时,只能分解杂质,产生原子谱,作用能量不足以将原子谱线进一步分解为离子谱.如果激光能够连续作用,多脉冲冲击,加之能量达到一定要求,原子谱线必会激发诱导产生二价或三价离子.图中标线波长与标准波长及激发电位如表 1 所示.

图 4 为清洗过程中第 6 次激光作用时采集的光谱图,从图中可以看出清洗过后的等离子体谱相对强度明显增强,清晰度明显提高,550~850 nm 波段的平稳性最能突出清洗的效果,这表明激光将表面杂质分解掉了,剩下的铁元素含量很高.同时,由于清洗过程中,空气中含有氧气和氮气的比例相对稳定,因此,诱导等离子体光谱中的氧、氮等基线特征谱线不影响清洗程度的检测效果.表 2 中列出了图 3 与图 4 中标号原子的相对强度.

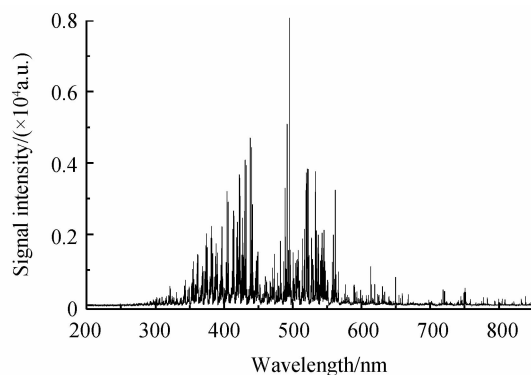
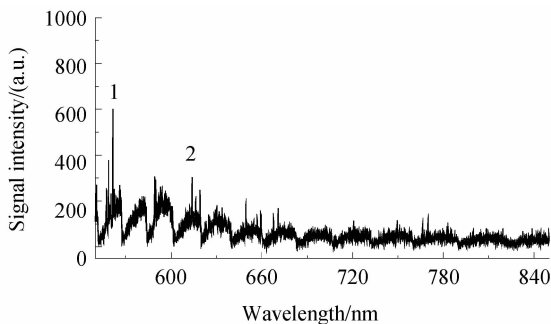


图 4 铁块清洗中第 6 次激光作用时的等离子体光谱  
Fig. 4 Plasma spectrum of Fe during cleaning process under 6<sup>th</sup> laser shock

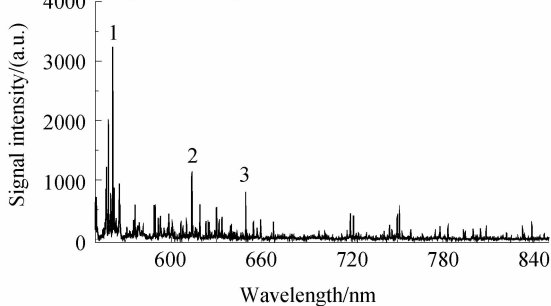
表2 图3与图4中标号原子的相对强度值  
Table 2 Atomic relative intensity of Fig. 3 and Fig. 4

Atom	Relative intensity of 1st impact	Relative intensity in cleaning process	Atom	Relative intensity of 1st impact	Relative intensity in cleaning process
1 Fe I	658.64	4 081.1	6 Fe I	1 418.2	8 081.1
2 Fe I	606.74	3 930.5	7 Fe I	626.78	3 725.7
3 Fe I	812.2	4 703.1	8 Fe I	676.65	3 830
4 Fe I	709.25	4 435.2	9 Fe I	690.81	3 820
5 Fe I	808.06	5 088.2	10 Fe I	672.71	3 757.5

光谱在 550~850 nm 波段的明显变化如图 5 所示. 其中图 5(a) 为首次激光作用时的谱图, 图 5(b) 为清洗过程中第 6 次激光作用时的谱图, 从标线铁原子谱线的相对强度增加的幅度上面, 可知清洗有很不错的效果, 如果之后的能量稳定在某个范围内, 那么可知清洗已经到位. 以图中标号 1 的 563.40 nm 波长处激发谱线为例, 首次激光作用时, 563.40 nm 波长谱线的峰值为 601.32, 化学方法测得首次清洗后样品铁块中已被锈蚀的铁元素的质量分数为 47.68%; 第 6 次激光作用时, 563.40 nm 波长谱线的峰值为 3 265.85, 化学方法测得清洗后样品铁块中已被锈蚀的铁元素的质量分数为 0.13%. 可见, 在特征谱线强度增大 443.11% 时, 锈蚀铁块已清洗干净, 洗净率高达 99.84%. 其次, 首次激光作用与多次激光作用清洗过程中的谱线起伏度也明显降低, 表明图 5(b) 中光谱基本上不受杂质影响, 相对强度的增大使得基线为一条水平线. 因此观察谱线分布和强度变化可判断激光清洗是否干净.



(a) Plasma spectrum under 1st laser shock



(b) Plasma spectrum during cleaning process under 6th laser shock

图 5 550~850 nm 波段的清洗对比等离子体光谱  
Fig. 5 Comparison of 550~850 nm plasma spectrum of cleaning

### 3 结论

本文采用中阶梯光栅光谱仪采集了脉冲激光器作用于带有严重锈层的铁块试样产生的等离子体光谱图. 实验结果表明, 由于样品中包含部分杂质, 需激光连续作用且能量到达一定要求, 才能与铁作用激发原子谱线. 激光分解杂质后, 等离子体谱相对强度明显增强, 比较首次激光作用和清洗过程中的光谱图, 当 563.40 nm 波长处特征谱线强度增大 443.11% 时, 锈蚀铁块已清洗干净, 洗净率达 99.84%; 清洗过程中的谱线起伏度也明显降低. 同时, 由于清洗过程中, 空气中含有的氧气和氮气的比例相对稳定, 因此, 诱导等离子体光谱中的氧、氮等基线特征谱线不影响清洗程度的检测效果. 因此, 分析首次激光作用和清洗中的光谱图, 观察标线铁原子谱线分布及相对强度的变化, 可以表明样品是否清洗干净, 从而为分析和控制激光清洗工艺提供依据.

#### 参考文献

- [1] KHUMAENI A, LIE Z S, NIKI H, *et al.* Comparative study of Nd : YAG laser-induced breakdown spectroscopy and transversely excited atmospheric CO<sub>2</sub> laser-induced gas plasma spectroscopy on chromated copper arsenate preservative-treated wood[J]. *Applied Optics*, 2012, **51**(7): 121-129.
- [2] WU Rong, LI Yan, ZHU Shun-guan, *et al.* Emission spectroscopy diagnostics of plasma electron temperature[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, **28**(4): 731-735. 吴蓉, 李燕, 朱顺官, 等. 等离子体电子温度的发射光谱法诊断[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, **28**(4): 731-735.
- [3] SU Mao-gen, CHEN Guan-ying, ZHANG Shu-dong, *et al.* The research of laser induced Cu plasma emission spectra in air[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2005, **22**(3): 472-477. 苏茂根, 陈冠英, 张树栋, 等. 空气中激光烧蚀 Cu 产生等离子体发射光谱的研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2005, **22**(3): 472-477.
- [4] COOPER M I, EMMONY D C, LARSON J H. Characterization of laser cleaning of limestone[J]. *Optics and Laser Technology*, 1995, **27**(1): 69-73.
- [5] PLEASANTS S, KANE D M. Laser cleaning of aluminum particles on glass and silica substrates: experiment and quasistatic model[J]. *Applied Physics*, 2003, **93**(11): 8862-8866.
- [6] LEE J M, WATKINS K G. In-process monitoring techniques for laser cleaning[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2000, **34**(4-6): 429-442.
- [7] CHENG X, KWEE T J, TAN K P, *et al.* High-power fibre

- laser cleaning for green shipbuilding[J]. *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, 2012, **7**(3): 249-253.
- [8] SIANO S, AGRESTI J, CACCIARI I, *et al.* Laser cleaning in conservation of stone, metal, and painted artifacts; state of the art and new insights on the use of the Nd : YAG lasers [J]. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2012, **106**(2): 419-446.
- [9] FORTES F J, CABALIN L M, LASERNA J J. The potential of laser-induced breakdown spectrometry for real time monitoring the laser cleaning of archaeometallurgical objects [J]. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 2008, **63**(10): 1191-1197.
- [10] YE Ya-yun, YUAN Xiao-dong, XIANG Xia, *et al.* CO<sub>2</sub> laser-cleaning of dimethylsilicone contamination on gilded film surface[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, **22**(5): 968-972.  
叶亚云, 袁晓东, 向霞, 等. 用激光清洗金膜表面硅油污染物 [J]. *强激光与粒子束*, 2010, **22**(5): 968-972.
- [11] SHI Shu-dong, LI Wei, DU Peng, *et al.* Removing paint from a metal substrate using a flattened top laser[J]. *Chinese Physics B*, 2012, **21**(10): 104209-1-7.
- [12] WU Dong-jiang, XU Yuan, WANG Xu-yue, *et al.* Experimental and theoretical study on laser cleaning Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle on silicon wafer surface[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2006, **14**(5): 764-770.  
吴东江, 许媛, 王续跃, 等. 激光清洗硅片表面 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的试验和理论分析[J]. *光学精密工程*, 2006, **14**(5): 764-770.
- [13] WANG Ze-min, ZENG Xiao-yan, HUANG Wei-ling. Parameters and mechanisms of laser cleaning rubber layer on a tyre mould[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2000, **27**(1): 1050-1054.  
王泽敏, 曾晓雁, 黄维玲. 激光清洗轮胎模具表面橡胶层的机理与工艺研究[J]. *中国激光*, 2000, **27**(1): 1050-1054.
- [14] SHI Shu-dong, DU Peng, LI Wei, *et al.* Research on paint removal with 1 064 nm quasi-continuous-wave laser [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2012, **39**(9): 0903001-1-7.  
施曙东, 杜鹏, 李伟, 等. 1 064 nm 准连续激光除漆研究 [J]. *中国激光*, 2012, **39**(9): 0903001-1-7.
- [15] MIAO Xin-xiang, CHEN Xiao-feng, WANG Hong-bin, *et al.* Experiment on cleaning side of large-aperture optics in high power laser system[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2013, **25**(4): 890-894.  
苗心向, 程晓峰, 王洪彬, 等. 高功率激光装置大口径光学元件侧面清洗实验[J]. *强激光与粒子束*, 2013, **25**(4): 890-894.
- [16] XU Jun, SUN Zhen-yong, ZHOU Wen-ming, *et al.* Real-time monitoring technique for laser cleaning rust deposit[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **31**(9): 1090-1092.  
徐军, 孙振永, 周文明, 等. 激光除锈过程的实时监测技术研究[J]. *光子学报*, 2002, **31**(9): 1090-1092.