

doi: 10.3788/gzxb20164507.0714002

激光诱导不同表面状态 TP347H 钢的 等离子体光谱特性

戴沅¹, 李军², 李文胜¹, 董璇², 陆继东²

(1 广东电网公司电力科学研究院, 广州 510600)

(2 华南理工大学 电力学院, 广州 510640)

摘 要: 选用火力发电厂锅炉受热面现场服役 TP347H 作为研究对象, 研究不同样品表面状态(打磨和未磨)的等离子体光谱特性. 实验结果表明: 随着激光击打次数的增加, 两种不同状态条件下获得的光谱数据的变化趋势存在较大差异; 对于未磨样品, 在击打的过程中可连续探测到很强的 Ca 的特征谱线; 而对于打磨样品, 只在刚开始的几个激光脉冲中存在 Ca 的特征谱线. 对 TP347H 本身含有的元素 Fe、Mn 来说, 未磨状态时, 随着激光击打次数的增加, 绝对光谱强度先迅速增加, 然后又慢慢减小; 打磨后的样品, 随着激光击打次数的增加, 绝对光谱强度先迅速增加, 之后在一定范围内趋于稳定. 未磨样品表面存在积灰黏结以及氧化层, 会在一定程度上增强探测的光谱强度、等离子体温度及电子密度, 而打磨之后有助于获取更加稳定的光谱数据.

关键词: 激光诱导击穿光谱; 表面特性; 等离子体; TP347H 钢; 受热面

中图分类号: O436

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2016)07-0714002-7

The LIBS Plasma Characteristics of Different Surface State of TP347H Steel

DAI Yuan¹, LI Jun², LI Wen-sheng¹, DONG Xuan², LU Ji-dong²

(1 Electric Power Research Institute of Guangdong Power Grid Co., Ltd., Guangzhou 510640, China)

(2 School of Electric Power, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Choosing the TP347H steel which is used for the boiler heating surface in the thermal power plants as a research object, the characteristic of plasma spectral of the samples with different surface states(the unground and the ground) was analyzed. The experiment results show that, the change trends of the acquired spectral data of the two surface states are great difference with the increase of the laser hitting times. For the unground samples, the characteristic spectral line of Ca can clearly be detected in the whole experiment process. For the ground samples, the characteristic spectral line of Ca only exists in the beginning. For the unground TP347H samples containing of the elements of Fe and Mn, the absolute spectral intensity increases rapidly then reduces with the increase of the laser hitting times. For the ground TP347H samples, the absolute spectral intensity increases rapidly firstly then keeps relatively stable within a certain range with the increase of the laser hitting times. The unground samples exists fouling and slagging on the surface, which can enhance the spectral intensity, plasma temperature and electron density in a certain extent. But the spectral data stability of ground partis is better than that of the ground samples.

Key words: Laser-induced breakdown spectroscopy; Surface characteristic; Plasma; TP347H steel; Heating surface

OCIS Codes: 140.0140;140.3440;140.3460;140.3540

基金项目: 国家自然科学基金项目(Nos. 51476061, 51406059), 煤燃烧国家重点实验室开放基金项目(No. FSKLCCA1509)和中央高校基本科研业务费(No. 2015ZM002)资助

第一作者: 戴沅(1966—), 女, 高级工程师, 学士, 主要研究方向为电力设备材料性能及检测等. Email: daiy1997@163.com

通讯作者: 陆继东(1957—), 男, 教授, 博导, 主要研究方向为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. Email: jdлу@scut.edu.cn

收稿日期: 2015-12-02; **录用日期:** 2016-04-05

<http://www.photon.ac.cn>

0 引言

在火力发电厂各类非计划停运中,由受热面爆管等金属材料引发的事故占多数.预测受热面材料的失效趋势,并在停炉检修时快速准确地判断受热面的使用状态尤为重要.提前预测可以提高割管、换管效率和机组可用率,减少机组的非计划停机,进而保障电网的安全可靠运行.

目前,锅炉受热面等高温金属部件的状况检测主要是在停炉时对重点监测部位进行检测,检测方法包括有损检测和无损检测^[1-2].有损检测是在停炉检修时,对重点监测部位进行割管,然后对割管段进行下一步的离线分析,该方法破坏了原有管段结构,且分析周期长.无损检测技术主要是对受热面已有的缺陷进行检测,而在锅炉管受热面出现缺陷之前不能做出有效预判,存在一定的局限性.

激光诱导击穿光谱技术(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)是一种原子发射光谱技术^[3].凭借其分析速度快、对样品损伤小、能够分析任何形态样品等优点,被广泛应用于应用医学^[4-5]、化石能源^[6-7]、质量监控^[8-9]以及大气污染防治^[10-11]等领域.在金属材料领域,国内外学者对材料组分的定量分析^[12-14]、缺陷判别^[15-18]以及性能分析^[19-23]等方面做了大量研究. LIBS是受基体效应影响的光谱分析技术,而引起基体效应的因素包含粒径大小^[24-25]、表面粗糙度^[26]、元素间的相互影响^[27]以及显微组织结构的变化^[23].

Hiroyuki等^[16]对比分析了钢中缺陷部位和无缺陷部位的等离子体特性,结果发现,缺陷部位一些元素的光谱信号显著增大,并根据谱线信息分析出了钢样中的杂质. Arne等^[17]利用激光诱导击穿光谱对钢材进行了扫描分析,结果发现,在冶金中得到的钢表面局部出现高浓度的Ca、Al和Si等元素.屈华阳等^[18]采用深度分析法对比分析了汽车表面缺陷部位及非缺陷部位的深度光谱分布,其依据特定元素缺失等现象,判断汽车表面缺陷与否以及缺陷类型.

Labutin等^[19]研究了不同硬度铝合金的激光诱导等离子体特性,发现样品的烧蚀质量以及特征元素的光谱信号强度都会随硬度的变大而减小. Abdel-Salamet^[20]等研究发现ZrII/ZrI与金属材料的硬度存在很好的线性关联性.姚顺春等^[21]对经过热处理工艺所得到的受热面用钢人工试样建立了FeII/FeI与不同抗拉强度12Cr1MoV的线性关联性.李俊彦等^[22]研究得到离子线和原子线强度比随着样品硬度的增加而增强.李军等^[23]建立了CrI/FeI、MoI/FeI与T91钢硬度以及老化等级之间的关联性.

然而,目前还鲜有直接将LIBS技术应用于现场材

料检测的相关研究.而将LIBS技术直接应用于现场受热面的检测,需要深入了解现场服役材料不同表面状态的光谱特性^[28-29]. TP347H是一种被广泛的应用于(超)临界压力参量的大型发电锅炉的高温过热器、高温再热器、屏式过热器的高温段以及各种耐高温高压的管件中的金属材料.本文将LIBS技术直接应用于火力发电厂锅炉受热面现场服役TP347H钢的研究中,考察TP347H钢表面经过预处理(打磨)前后在脉冲激光作用下所产生的等离子体特性,获取其在系列脉冲激光作用下所产生的光谱特性的变化规律,分析其打磨所造成差异的原因.

1 实验介绍

1.1 实验台架

本文所用实验系统详见本课题组之前的研究工作^[23].实验时采用激光器的脉冲频率设置为1 Hz,激光能量为24.02 mJ.积分时间为光谱仪的最小积分时间2 ms,延迟时间为光谱仪的固定延迟1.28 μ s,焦深为-3 mm.

1.2 样品

TP347H,又称1Cr19Ni11Nb,属于高碳含铌Cr-Ni奥氏体不锈钢,基体元素为Fe元素,并且添加了C、Mn、Nb、Cr、Si、Ni、P等元素作为合金元素. ASTM A959-00a中规定TP347H钢的元素组成见表1.本文中的实验样品来自广东某电厂高温再热器段,运行时间超过60 000 h.样品的实物图如图1.图1中,铮亮部分为打磨部分,原始管段为未磨部分.打磨过程如下:依次用150目、180目和240目砂纸打磨至铮亮.

表1 TP347H材料的元素含量($w_i/\%$)

Table 1 The component contents of TP347H ($w_i/\%$)			
Elements	Components	Elements	Components
C	0.04~0.10	S	≤ 0.03
Si	≤ 0.75	P	≤ 0.04
Mn	≤ 2.0	Nb	$8 \times C \sim 1.0$
Cr	17.0~20.0	Fe	The rest
Ni	9.0~13.0	-	-

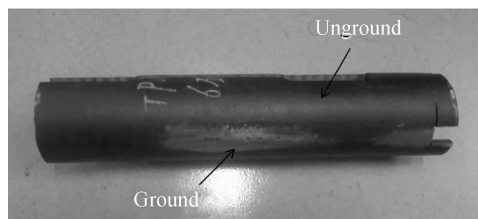


图1 TP347H材料实物

Fig. 1 The physical map of TP347H

样品的显微金相组织如图2,需要说明的是,金相检测的部位是管表面,也就是激光击打面.由图2分析可知,其金相组织为“奥氏体+一次碳化物”,大量的二

次碳化物沿晶界析出,没有明显的大块一次碳化物. 相对使用前,二次碳化物数量也有所减少,材料存在脱碳现象. 为了研究 TP347H 表面特性对激光诱导击穿光谱检测的影响,实验对比了样品表面打磨和未磨的激光诱导等离子体特性. 实验中,样品表面每个作用点连续击打 100 次,重复 3 次.

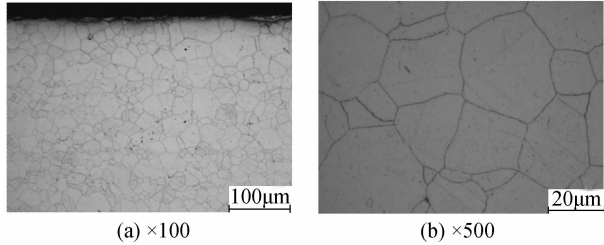


图 2 TP347H 的显微组织
Fig. 2 The microstructure of TP347

2 实验结果与分析

2.1 不同样品表面状态对光谱强度的影响

由于现场服役受热面管在服役的过程中,管道表面会存在一些积灰、结渣等污染物,这些污染物的存在对检测有一定影响. 因此在检测前一般要进行打磨预处理. 但是,如果能够在不打磨的情况下直接对管道进行检测,则会大大减化检测工序. 为了分析不同样品表面状态对光谱的影响,分析了打磨和未磨两种条件下,光谱强度随击打次数的变化情况. 选取具有代表性的基体元素 Fe、合金元素 Mn 以及非 TP347H 钢所含元素但检测时存在的 Ca 元素的特征谱线. 图 3 为 Fe、Mn 和 Ca 的特征谱线强度随击打次数的增加其光谱强度的变化情况图,简称散点图.

由图 3 可以看出,样品打磨之后,对于特征谱线 Fe I 406.359 nm、Mn I 403.076 nm 而言,其绝对光谱强度在开始击打时比较低. 随着击打次数的增加,谱线强度迅速增加,并且在击打 20 次左右达到最大,随后随着击打次数的增加,光谱强度在一定的范围内波动,趋于一种相对稳定的状态. Ca 元素随击打数变化的规律与 Fe、Mn 两元素完全不同. 对于 Ca I 393.366 nm 来

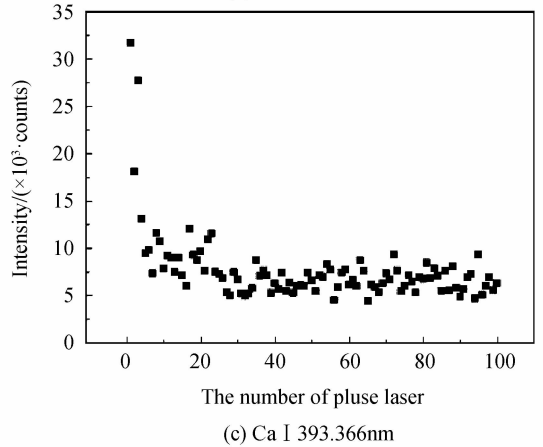
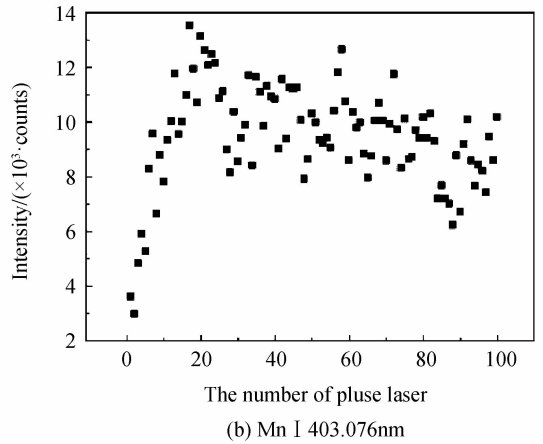
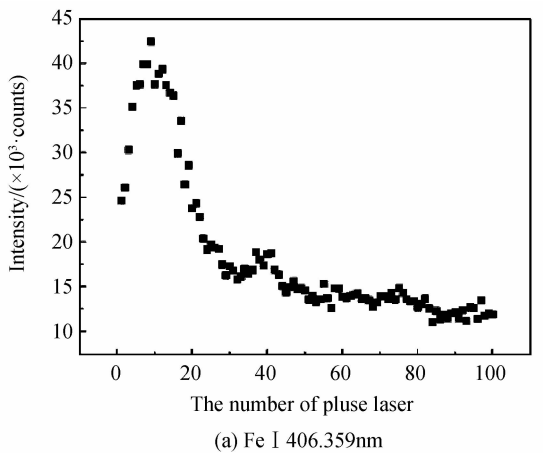
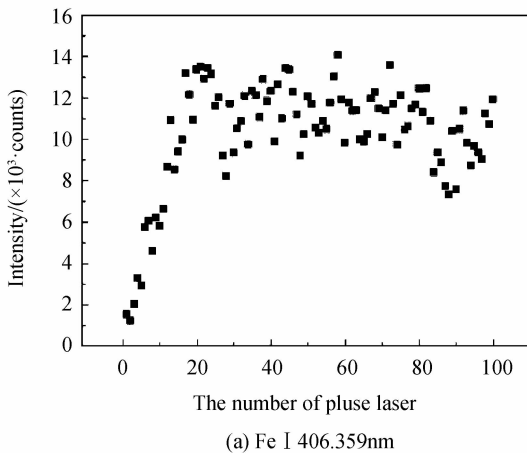


图 3 打磨样品 100 次激光作用散点图

Fig. 3 The laser interaction scatterplot of ground samples 说,激光与打磨样品的第一个作用点的光谱强度非常大,但随后其强度随击打系数的增加迅速减小,并在大概 5 个脉冲的击打之后, Ca I 393.366 nm 的光谱强度趋于稳定,并最终维持在一个强度较小的状态.

图 4 为激光与未经打磨的原始样品区域击打 100 次情况下 Fe I 406.359 nm、Mn I 403.076 nm 和 Ca I 393.366 nm 的变化情况图.

由图 4 可知,对于 Fe I 406.359 nm、Mn I 403.076 nm 而言,未磨情况下谱线强度的变化趋势表现为随着击打次数增加,光谱强度迅速增大,在 10 个脉冲左右达到



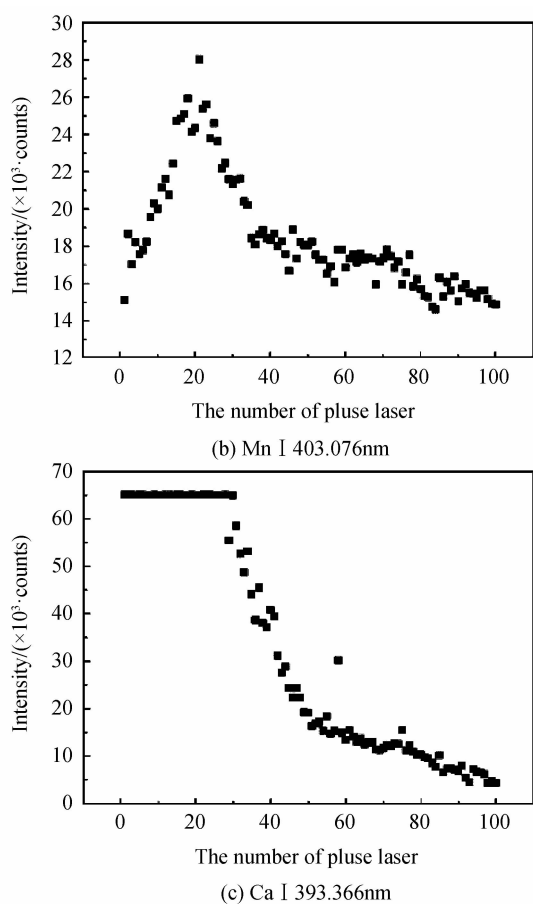


图4 未磨样品100次激光作用散点图

Fig. 4 The laser interaction scatterplot of unground samples
 了最大值,然后随着击打次数继续增加,谱线强度迅速下降,在30个脉冲左右,这种下降的趋势有所减缓.与打磨时一样,未磨时Ca元素与Fe、Mn元素变化趋势差异较大.在约前30次击打时Ca I 393.366 nm的光谱强度非常大,甚至超出了光谱仪的探测上限(约65 000 counts).随后随着击打次数的增加,Ca I 393.366 nm谱线的绝对强度迅速下降,当击打次数达100个脉冲时,Ca I 393.366 nm谱线强度由超过65 000 counts下降到接近5 000 counts甚至更低,但可以进一步确认的是此时Ca元素的波峰还是非常明显的.

通过对比图3和图4可以发现,无论是基体元素Fe,还是合金元素Mn,甚至非自身所含元素Ca,样品打磨与否对他们光谱强度散点图变化影响非常大.对于基体元素Fe和合金元素Mn而言,打磨处理后,光谱强度先增加然后趋于平缓变化,而未磨条件下,获取的光谱强度先增加再减小.造成这种差异的主要原因是样品表面特性的不同(即打磨和未磨).经过打磨后,基本去除了样品在服役时表面产生的积灰以及氧化物.而未磨时,则这些积灰和氧化物未被除去.通过打磨时Ca I 393.366 nm的散点图可以确定,被打磨的样品,只需几个激光脉冲即可基本将激光击打点处的杂

质彻底除去.并且打磨后,疏松的氧化层被打磨掉,样品表面相对较硬,烧蚀量相对较少,等离子体没有受到约束,向四周自由膨胀,因而Fe、Mn等元素绝对强度较小.随着击打次数的增加,样品表面形成一个微小的凹坑,该烧蚀凹坑会对等离子体膨胀产生一定的束缚,迫使其更多地向垂直于样品表面的方向膨胀,从而使等离子体信号增强,在大概20次击打后即可得到较为稳定的信号.由于样品长期在高温高压环境中运行,表面会形成疏松的氧化层,甚至黏结积灰残留物.如未对表面进行任何处理,其表面的氧化物或者飞灰冲刷造成的残留物等并没有去除,这种状态的表面一方面会很容易被激光激发,进而像触媒一样引起后续的更多更容易激发量.另一方面,在激光作用下,疏松的物质在被击打后漂浮在样品上方,对等离子体信号的收集造成一定影响.所以击打时,未磨样品最早的几个脉冲同样由于烧蚀形成凹坑的束缚作用使得光谱绝对强度增加,而后续的脉冲激光得到的等离子体信号却减弱.

2.2 不同样品表面状态条件下光谱强度对比

图5为380 nm~420 nm波段内TP347H运行管在打磨与未磨情况下平均100次脉冲作用的光谱.由图5可以看出,在该波段范围内,打磨与未磨的样品均能观察到Fe、Cr、Mn等一些样品材料本身固有的基体元素和合金元素.同时,未磨部位的光谱图中Ca I 393.366 nm元素谱线被脉冲激光激发,得到非常明显的波峰.而打磨部位的Ca I 393.366 nm元素谱线谱线很弱.

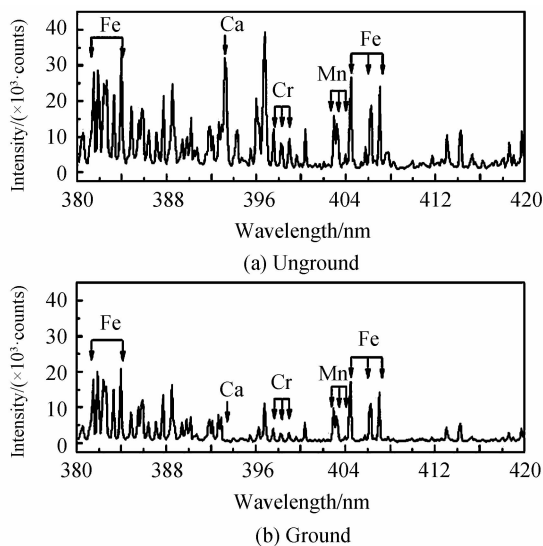


图5 TP347H材料打磨与未磨部分谱段图

Fig. 5 The spectrums of ground and unground sample

由表1可知,TP347H材料中不含有Ca元素.检测到的Ca元素并不是来自TP347H本身,可能是由样品表面飞灰黏结或者煤粉燃烧冲刷等造成的.打磨样品中Ca I 393.366 nm谱线并没有明显的峰值,说明打磨之

后样品表面的物质去除比较干净,所打击部位就是 TP347H 材料本身。

图 6 是打磨与未磨部位基体元素以及合金元素的绝对强度对比,需要说明的是,在打磨和未磨部位的焦深等实验条件是一致的.图中的数据为 3 个不同作用位置 100 个脉冲击打的平均值.从中可以看出,无论是基体元素 Fe,还是合金元素 Mn、Cr、Al,未磨样品的绝对谱线强度都比打磨样品的大,但打磨后光谱数据的稳定性明显提高。

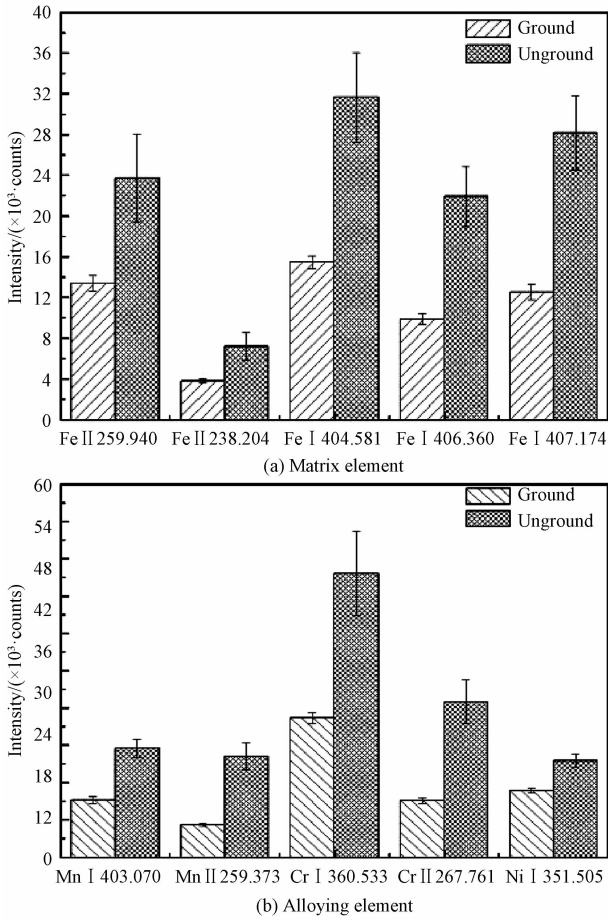


图 6 打磨与未磨样品的绝对谱线强度

Fig. 6 The absolute line intensities of ground and unground sample

激光与样品相互作用时,样品表面状态差别对等离子体特性参量有明显影响,这也是所谓基体效应的一种体现.未磨样品最外层以一种疏松的状态存在,包括黏结的飞灰或者氧化层等物质,这种状态容易被激光激发,并且激光脉冲波作用产生一定的微小颗粒进一步促进后续激光作用样品,起到增加激光与样品作用的效果.而打磨样品由于打磨去掉了绝大部分氧化层,表面相对平整光滑,没有疏松层氧化物的促进作用,一定程度上导致了等离子体强度比未磨样品的低.此外,由图 6 可发现未磨样品误差棒要大于打磨样品的误差棒.由于误差棒表示同一条件下平均 100 次脉冲得到的数据间的标准偏差值,说明了未磨样品激

光烧蚀间的不稳定性,这主要还是由未磨样品表面的复杂状况造成.由于未磨样品相对复杂的积灰或者表面氧化影响,每个激光脉冲烧蚀范围包含的物质有较大差异,同时疏松的表面较易形成漂浮物影响光谱信号采集等这些因素都会造成每次光谱信号强弱的波动更大.因此就光谱强度大小而言,未磨状态条件下样品的光谱强度要大于已打磨状态条件下的样品,但是打磨之后样品获取的光谱数据的稳定性要比未磨状态的明显提升。

2.3 样品表面状态对等离子体温度和电子密度的影响

等离子体温度和电子密度是激光诱导击穿光谱测量中十分重要的参量^[23],可以进一步揭示激光与样品相互作用的过程。

本文选用 Boltzmann 平面法计算等离子体温度. TP347H 耐热钢是以铁为基体的合金钢,而且由图 5 可知,光谱中含有大量 Fe 元素的特征谱线.本文选用 Fe 的几条特征谱线来计算等离子体温度. Aydin 等^[30]提出了一种系统方法筛选系列的 Fe 元素谱线,以提高计算等离子体温度的准确度,本文选用的 Fe 的几条谱线均是文中提到的谱线,其参量如表 2。

表 2 计算等离子体温度所选用的 Fe 谱线参量

Table 2 The selected atomic lines of Fe to calculate the plasma temperature

Wavelength/nm	$A_{ki}/(\times 10^8 \text{ s}^{-1})$	E_i/eV	E_k/eV	Degeneracy
401.145	0.24	3.57	6.66	11
402.186	0.10	2.76	5.84	9
411.854	0.58	3.57	6.58	13
430.790	0.35	1.56	4.44	9
432.576	0.51	1.61	4.47	7
438.354	0.46	1.48	4.31	11
440.475	0.275	1.56	4.37	9

由表 2 中选择的谱线强度和对应的参量,利用 Boltzmann 平面法计算等离子体温度,各样品的等离子体温度的 Boltzmann 平面如图 7. 打磨与未磨样品等离子体温度拟合曲线的拟合度分别达到 0.94 和 0.90. 根

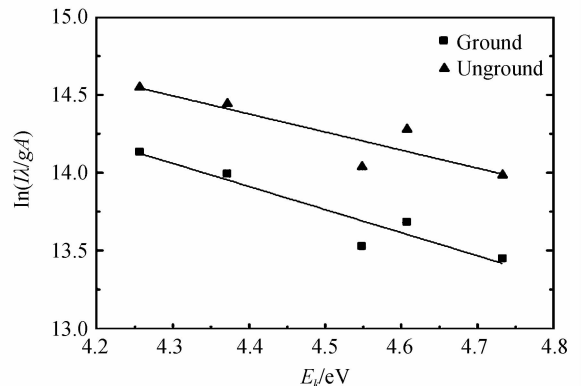


图 7 打磨与未磨样品的 Boltzmann 平面图

Fig. 7 The Boltzmann plots of ground and unground sample

据拟合结果,未磨条件下等离子体温度为 12 360 K,打磨条件下的等离子体温度为 10 360 K.也就是说未磨时的等离子体温度高于打磨时的.

电子密度是描述等离子体特性的一个至关重要的参量,本文采用 Stark 展宽计算电子密度,这是因为对于等离子体来说,主要是粒子间相互碰撞形成的 Stark 宽度^[31]. 电子密度的计算公式^[32]为

$$n_e = [C_0 + C_1 \cdot \ln \Delta \lambda + C_2 (\ln \Delta \lambda)^2 + C_3 (\ln \Delta \lambda)^3] \Delta \lambda^{3/2} \cdot 10^{13} \quad (1)$$

式中: $\Delta \lambda$ 为特征谱线的半高全宽(Full Width at Half Maximum, FWHM), n_e 为电子密度, $C_0 = 36.84$, $C_1 = -1.430$, $C_2 = -0.133$, $C_3 = 0.0089$.

考虑到 $H_{\beta}486.1$ nm 谱线 Stark 展宽相对其它展宽机理而言具有很大优势,并且 TP347H 样品得到的光谱中对 $H_{\beta}486.1$ nm 干扰较小,计算选用的特征谱线为 $H_{\beta}486.1$ nm. 根据谱线观察得到 TP347H 打磨与未磨样品 $H_{\beta}486.1$ nm 的半高全宽分别为 0.335 nm 和 0.375 nm. 将两者分别代入式(1)得到打磨与未磨部位激光诱导击穿光谱等离子体电子密度分别为 $N_{e1} = 4.638 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $N_{e2} = 5.280 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$,如图 8,打磨得到的电子密度小于未磨电子密度.

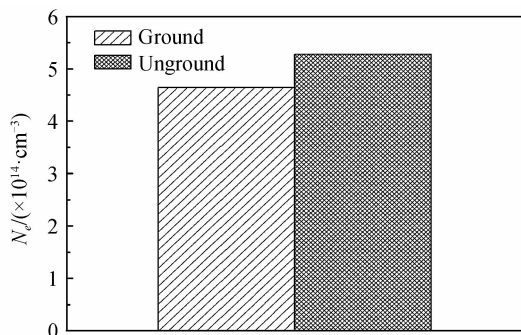


图 8 打磨与未磨样品的电子密度

Fig. 8 The electron density of ground and unground sample

3 结论

本文选用火力发电厂锅炉受热面现场服役 TP347H 作为研究对象,研究不同样品表面状态(打磨和未磨)的等离子体光谱特性. 研究结果表明:随着激光击打次数增加,两种不同状态条件下获得的光谱数据的变化趋势存在较大差异,对于未磨样品,在 100 个脉冲连续击打过程中可以明显地探测到很强 Ca 的特征谱线,而对于打磨样品,只在最开始的几个脉冲作用下存在 Ca 的特征谱线. 对于 Fe、Mn 等这些 TP347H 材料本身的组成元素来说,未磨状态时,随着激光击打次数增加,绝对光谱强度先迅速增加,然后又逐渐减小;打磨时,随着激光击打次数增加,绝对光谱强度先迅速增加,然后在一定范围内相对稳定. 谱线强度、等离子体温度和电子密度等这些等离子体参量的值在未

磨时大于打磨时. 这是由于未磨样品表面存在积灰黏结以及氧化层,在一定程度上增加探测的光谱强度、等离子体温度及电子密度,但是打磨之后样品获取的光谱数据的稳定性要比未磨状态时的明显提升.

参考文献

- [1] LI Bing. Residual life diagnosis technology of Japan's coal-fired power plants[J]. *North China Electric Power*, 1997, (8):5-10.
李兵. 日本火电厂锅炉部件剩余寿命诊断技术[J]. *华北电力技术*, 1997, (8):5-10.
- [2] DONG Ze. Study on the life evaluation and operation analysis expert system for boiler's high temperature bearing elements [D]. Baoding: North China Electric Power University, 2001.
董泽. 锅炉高温承压部件寿命预测及运行分析专家系统的研究[D]. 保定:华北电力大学, 2001.
- [3] CREMERS D A, YUEH F Y, SINGH J P, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy, elemental analysis [M]. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [4] LI Rong-qing, LIU Ying, GE Xin-li, et al. Study on blood cells disintegration by laser included fluorescence spectrometry [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(3):398-401.
李荣青, 刘莹, 葛立新, 等. 激光诱导荧光光谱法研究血细胞衰变规律[J]. *光子学报*, 2006, **35**(3):398-401.
- [5] SAMEK O, BEDDOWS D C S, TELLE H H, et al. Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of calcified tissue samples [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, **56**(2):865-875.
- [6] LEMIEUX P M, RYAN J V, FRENCH N B, et al. Results of the september 1997 DOE/EPA demonstration of multimetal continuous emission monitoring technologies [J]. *Waste Management*, 1998, **18**(2):385-391.
- [7] YAO Shun-chun, LU Ji-dong, PAN Sheng-hua, et al. Analysis of unburned carbon in coal fly ash by using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in deep UV [J]. *Chinese Journal of Laser*, 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.
- [8] BARRETE L, TURMEL S. On-line iron-ore slurry monitoring for real-time process control of pellet making processes using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, **56**:715-723.
- [9] KURIHARA M, IKEDA K, IZAWA Y, et al. Optimal boiler control through real-time monitoring of unburned carbon in fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied optics*, 2003, **42**(30):6159-6165.
- [10] CAPITELLI F, COLAO F, PROVENZANO M R, et al. Determination of heavy metals in soils by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Geoderma*, 2002, **106**(1):45-62.
- [11] LITHGOW G A, ROBINSON A L, BUCKLEY S G. Ambient measurements of metal-containing PM 2.5 in an urban environment using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(20):3319-3328.
- [12] HUANG Qing-yi. The properties analysis of plume produced by pulsed laser ablation of metal Cu [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(11):1636-1639.
黄庆举. 脉冲激光诱导 Cu 靶产生发光羽的特性分析[J]. *光子学报*, 2006, **35**(11):1636-1639.
- [13] CHEN Jin-zhong, MA Rui-ling, WANG Jing, et al. Detection of the elements Mn and Ni in a steel sample by

- laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(12):1214001.
- 陈金忠, 马瑞玲, 王敬, 等. 光诱导击穿光谱技术测定钢样品中元素 Mn 和 Ni [J]. *光子学报*, 2014, **43**(12):1214001.
- [14] ZHANG Yang, QIAN Jing, LI Peng-fei, *et al.* Upconversion luminescence of Mn²⁺ doped-germanate glass induced by femtosecond laser pulses [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, **36**(7): 738-743.
- 张杨, 钱静, 李鹏飞, 等. 飞秒激光诱导的 Mn²⁺ 掺杂锗酸盐玻璃上转换发光 [J]. *发光学报*, 2015, **36**(7):738-743.
- [15] AGUILERA J A, ARAGON C, PENALBA F. Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis [J]. *Applied Surface Science*, 1998, **127**:309-314.
- [16] HIROYUKI K, MICHIIHIRO A, HIDEAKI T O H. Rapid defect characterization of steel by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Metallurgical Analysis*, 2009, **29**(1):13-16.
- Hiroyuki K, Michihiro A, Hideaki Y. 激光诱导击穿光谱技术对钢中缺陷的快速表征 [J]. *冶金分析*, 2009, **29**(1):13-16.
- [17] ARNE B, BJORK T. Laser ablation breakdown spectroscopy technique for simultaneous analysis of steel and slags in metallurgical samples [J]. *Metallurgical Analysis*, 2009, **29**(2):8-13.
- Arne B, Bjork T. 激光诱导击穿光谱技术对冶金样品中钢及炉渣的同时分析 [J]. *冶金分析*, 2009, **29**(2):8-13.
- [18] QU Hua-yang, HU Jing-yu, ZHAO Lei, *et al.* Judge of surface scratch defects on automobile steel sheets by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Metallurgical Analysis*, 2013, **33**(2):13-17.
- 屈华阳, 胡净宇, 赵雷, 等. 激光诱导击穿光谱法判断汽车板表面划痕缺陷 [J]. *冶金分析*, 2013, **33**(2):13-17.
- [19] LABUTIN T A, POPOV A M, LEDNEV V N, *et al.* Correlation between properties of a solid sample and laser-induced plasma parameters [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, **64**(10):938-949.
- [20] ABDEL-SALAM Z, ABDELHAMID M, KHALIL S M, *et al.* LIBS new application: determination of metallic alloys surface hardness [J]. *7th International Conference on Laser Applications- ICLA*, 2009, **1172**: 49-52.
- [21] YAO S, DONG M, LU J, *et al.* Correlation between grade of pearlite spheroidization and laser induced spectra [J]. *Laser Physics*, 2013, **23**(12):125702.
- [22] LI Jun-yan, LU Ji-dong, LI Jun, *et al.* Laser-induced plasma spectra of heating surface materials with different hardnesses [J]. *Chinese Journal of Laser*, 2011, **38**(8):08185002.
- 李俊彦, 陆继东, 李军, 等. 不同硬度受热面材料的激光诱导等离子体光谱特性分析 [J]. *中国激光*, 2011, **38**(8):08185002.
- [23] LI J, LU J, DAI Y, *et al.* Correlation between aging grade of T91 steel and spectral characteristics of the laser-induced plasma [J]. *Applied Surface Science*, 2015, **346**:302-310.
- [24] XIE Cheng-li, LU Ji-dong, LI Jie, *et al.* Study on the property of Laser-Induced plasma of pulverized coal [J]. *Journal of Engineering Thermophy*, 2007, **28**(s2):133-136.
- 谢承利, 陆继东, 李捷, 等. 激光诱导煤粉等离子体的特性研究 [J]. *工程热物理学报*, 2007, **28**(s2):133-136.
- [25] LI Jun, LU Ji-dong, YAO Shun-chun, *et al.* The study on the laser-induced breakdown spectroscopy properties of compound fertilizer with different physical forms [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, **32**(4):881-885.
- 李军, 陆继东, 姚顺春, 等. 不同物理形态复合肥的激光诱导击穿光谱特性分析 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, **32**(4):881-885.
- [26] RAUSCHENBACH I, LAZIC V, PAVLOV S G, *et al.* Laser induced breakdown spectroscopy on soils and rocks influence of the sample temperature, moisture and roughness [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2008, **63**(10):1205-1215.
- [27] VRENEGOR J, NOLL R, STURM V. Investigation of matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy plasmas of high-alloy steel for matrix and minor elements [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, **60**(7-8):1083-1091.
- [28] DAI Yuan, DONG Xuan, ZHONG Wan-li, *et al.* Study of the relevance between different grain sizes of 12Cr1MoV and characteristic of Laser Induced Breakdown Spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Laser*, 2014, **4**(41):0415004(1-6).
- 戴沅, 董璇, 钟万里, 等. 12Cr1MoV 晶粒度等级与激光诱导击穿光谱特性的关联性研究 [J]. *中国激光*, 2014, **4**(41):0415004(1-6).
- [29] DAI Yuan, LI Jun, ZHONG Wan-li, *et al.* The plasma characteristics of different microstructures of steel 12Cr1MoV [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, **34**(3):0330003(1-6).
- 戴沅, 李军, 钟万里, 等. 不同金相组织 12Cr1MoV 的等离子体特性研究 [J]. *光学学报*, 2014, **34**(3):0330003(1-6).
- [30] AYDIN U, ROTH P, GEHLEN C D, *et al.* Spectral line selection for time-resolved investigations of laser-induced plasmas by an iterative Boltzmann plot method [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, **63**(10):1060-1065.
- [31] STAVROPOULOS P, MICHALAKOU A, SKEVIS G, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy as an analytical tool for equivalence ratio measurement in methane - air premixed flames [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, **60**(7):1092-1097.
- [32] BOUMANS P W J. Inductively coupled plasma emission spectroscopy [M]. John Wiley & Sons, Inc. 1987.