

## 熔融过程中升温 and 降温对 Al 特征谱线的影响

公 正<sup>1</sup>, 林京君<sup>2\*</sup>, 林晓梅<sup>3\*</sup>, 黄玉涛<sup>1</sup>

1. 长春工业大学电气与电子工程学院, 吉林 长春 130012
2. 长春工业大学机电工程学院, 吉林 长春 130012
3. 吉林建筑科技学院, 吉林 长春 130114

**摘 要** 为了解决 LIBS 技术应用于冶金过程成分分析时, 温度变化导致测量精度低, 重复性差的问题, 就温度变化对等离子体的影响进行研究。以 Al 元素为研究对象, 对比分析不同温度下的光谱强度、等离子体电子温度和电子密度, 总结了温度上升和下降时光谱强度和等离子体特征参数的变化规律。结果表明, Al 元素特征谱线强度随温度上升呈增大趋势, 在 700 °C 时达到饱和, 等离子体特征参数变化趋势与谱线强度基本一致, 当样品温度加热至 700 °C 时, 等离子体电子温度上升至 13 122 K, 电子密度增大至  $4.65 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ; 与温度上升相比, 温度下降过程中, 等离子体光谱强度, 电子温度和电子密度的变化总体分为三个阶段。第一阶段, 样品停止加热自然冷却, 光谱强度、电子温度和电子密度随样品温度迅速下降; 第二阶段, 当样品温度下降至 660 °C 左右时, 光谱强度下降速度变缓, 并趋于平稳, 此时等离子体电子温度稳定在 16 000 K 左右, 电子密度为  $7.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ; 第三阶段, 光谱强度及等离子体特征参数持续下降, 直至样品温度下降至室温。由此可见, 将 LIBS 技术应用于熔融金属成分检测时, 可以通过控制样品温度, 获取最佳的测量点, 进而提高 LIBS 技术的检测准确性。

**关键词** 激光诱导击穿光谱; 样品温度; 电子温度; 电子密度

**中图分类号:** O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)02-0598-05

## 引 言

激光诱导击穿光谱技术(Laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)是原子发射光谱(AES)的一种, 具有快速、准确、适应性强、无需制样及多元素同时检测等优点<sup>[1-3]</sup>。LIBS 由于其特殊性和优势, 已成为冶金成分在线检测的热点技术<sup>[4]</sup>。但 LIBS 应用到冶金现场检测时, 由于温度波动范围较大, 被测样品周围环境气体的密度会发生改变, 影响等离子体扩散, 进而影响等离子体光谱的采集。上述影响导致 LIBS 技术应用于冶炼在线检测时得到的结果精确度低, 重复性差, 无法满足冶炼过程中成分检测的需要。因此, 针对熔融过程中温度变化对 LIBS 的影响进行研究, 对提高 LIBS 分析精度具有重要意义。

目前有研究表明, 通过对样品进行加热处理可以提高元素特征谱线的强度, 降低检测限<sup>[5-7]</sup>。Mansour 等<sup>[8]</sup>研究了温

度变化时 Al 等离子体电子温度的变化趋势, 结果表明, 当样品温度上升至 900 °C 时, Al 等离子体温度达到饱和。王莉等研究了样品温度上升时对激光诱导 Cu 等离子体的影响, 结果显示, 升高样品温度可以提高光谱强度并降低检测限, 等离子体特征变量与光谱强度变化趋势基本相同<sup>[9]</sup>。Shao 等<sup>[10]</sup>采用飞秒 LIBS 烧蚀黄铜样品, 实验结果表明, 随着样品温度升高, 飞秒 LIBS 的电子温度升高, 而电子密度反而降低。Cui<sup>[11]</sup>将 LIBS 技术与钢铁生产线相结合, 对远程开放式 LIBS 系统进行了研究, 实验结果表明, 光谱强度随着样品温度的升高而增加。Liu 等<sup>[12]</sup>研究了激光诱导半导体(Ge 和 Si)等离子体发射光谱的温度依赖性, 当样品温度从 50 °C 上升到 300 °C 时, 锗在 422.66 nm 处的光谱强度提高了 1.5 倍, 在 589.33 nm 处提高了 3 倍。Liu 等<sup>[13]</sup>以锗为实验样品, 研究了样品温度对激光诱导等离子体的膨胀动力学和发射光谱的影响, 结果表明, 加热后的靶温度会加速等离子体羽流的膨胀。Wang<sup>[14]</sup>研究了 LIBS 中, 玻璃样品的光谱发射强度

收稿日期: 2020-12-29, 修订日期: 2021-02-04

基金项目: 国家重大科学仪器开发专项(2014YQ12035104), 吉林省科技厅(20180414017GH, 20200403008SF), 吉林省发展改革委(2018C034-3)资助

作者简介: 公 正, 1997 年生, 长春工业大学电气与电子工程学院硕士研究生 e-mail: 954123730@qq.com

\* 通讯作者 e-mail: 1124270941@qq.com; 187049860@qq.com

随样品温度、激光能量和延迟时间的变化规律。结果表明, 提高样品温度可以提高样品的发射强度, 降低检测限, 但当激光脉冲能量和延迟时间达到一定值时, 谱线强度不再增加。

大量研究表明, 改变样品温度可以增强等离子体光谱强度, 并降低检测限。本工作选取 Al 元素为研究对象, 通过对熔融 Al 样设置不同的温度梯度, 研究了温度上升过程和下降过程中, 元素光谱强度及等离子体特征参数的变化规律。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

LIBS 实验装置如图 1 所示, 包括激光器、光谱仪、脉冲延时触发器、耦合光纤及自行搭建的激光光路。激光器采用 Nd: YAG 型激光器 (Beamtech Vlite-200), 激光能量 100mJ, 脉冲宽度 8 ns, 重复频率 10 Hz。为了模拟冶金现场环境, 采用 TX-15 型高频感应加热炉将样品加热至熔融态后置于中频炉 (功率 6~8 kW), 并通过红外温度采集器实时测量样品温度。脉冲激光经过反射镜反射, 由焦距 150 mm 的透镜聚焦后垂直作用于样品表面下 2 mm 处, 产生的 LIBS 信号经与样品表面呈 45° 的准直透镜收集, 并通过光纤传输至光谱仪 (Avaspec-ULS2048CL-4-EVO 型, 荷兰 Avantes) 进行分光处理。整个实验过程持续向中频炉中通入 Ar 气, 避免在高温环境下 Al 样品表面与周围环境气体发生氧化反应, 影响实验结果。

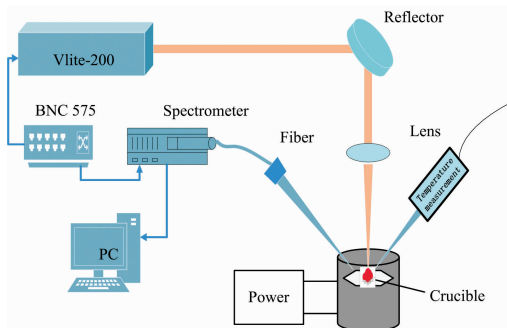


图 1 LIBS 实验装置示意图

Fig. 1 Experimental setup diagram of LIBS

### 1.2 等离子体的特征参数

等离子体的特征参数包括电子温度和电子密度, 通常求解电子温度的方法有, Boltzmann 斜线法、Saha-Boltzmann 方程及相对强度法等, 由于本实验所用样品为纯度较高的标准 Al 样, 没有其他元素线的干扰, 所以采用 Boltzmann 斜线法计算电子温度。

通过查询 NIST 原子光谱数据库, 选择如表 1 所示的 7 条 Al 元素的特征谱线, 并假设 (1) 等离子体处于局部热力学平衡状态 (LTE), 且忽略自吸收效应; (2) 不同能级的粒子满足 Boltzmann 方程

$$\ln\left(\frac{I_{ki}\lambda_{ki}}{g_k A_{ki}}\right) = -\frac{E_k}{k_B T} + \ln\left(\frac{N(T)}{U(T)}\right) \quad (1)$$

式(1)中,  $\lambda_{ki}$  为谱线跃迁波长;  $I_{ki}$  为实验测得的光谱强度;

$A_{ki}$  和  $g_k$  分别为跃迁概率和上能级的简并度;  $E_k$  为上能级的激发能;  $k_B$  为 Boltzmann 常数;  $T$  为等离子体温度。

表 1 Al 特征谱线参数

Table 1 Al characteristic line parameters

Wavelength /nm	$E_k$ /cm <sup>-1</sup>	$g_k$	$A_{ki}$ / (10 <sup>7</sup> s <sup>-1</sup> )
221.01	45 344.165	4	0.87
226.91	44 168.870	6	7.58
237.21	42 144.410	2	0.58
256.80	71 235.200	4	1.92
Al 257.51	38 933.980	6	3.60
265.25	37 689.407	2	1.42
266.04	37 689.407	2	2.84
308.22	32 435.453	4	5.87
309.27	32 436.796	6	7.29

$N(T)$  和  $U(T)$  分别为粒子数密度和配分函数。当选取的谱线均位于同一电离能级时,  $\ln[N(T)/U(T)]$  为常数, 于是

$$y = \ln\left(\frac{I_{ki}\lambda_{ki}}{g_k A_{ki}}\right) \quad x = E_k$$

$$m = -\frac{1}{k_B T} \quad c = \ln\left(\frac{N(T)}{U(T)}\right)$$

则(1)式可以简化为

$$y = mx + c \quad (2)$$

此时以  $x, y$  坐标轴构成的平面称为玻尔兹曼平面, 并将表 1 中 Al 特征谱线数据代入式(2)中进行一阶线性拟合, 得到拟合斜率  $m = -\frac{1}{k_B T}$  可求得等离子体温度  $T$ 。

等离子体的另一个重要的特征参数为电子密度, 主要由 Lorentz 线型的 Stark 展宽决定, 由 Stark 展宽决定的谱线宽度为

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) + 3.5A\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right)^{1/4} \times \left(1 - \frac{3}{4}N_D^{1/2}\right)\omega\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) \quad (3)$$

式(3)等号右边第 1 项为电子展宽, 第 2 项为离子展宽, 考虑谱线的展宽主要由电子决定, 忽略第 2 项后, Stark 展宽与电子密度的关系可简化为

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) \quad (4)$$

式(4)中,  $\Delta\lambda_{1/2}$  为实验所得的谱线半高全宽 (FWHM),  $\omega$  为电子碰撞参数,  $N_e$  为等离子体电子密度。选取 Al I 309.27 nm 处的谱线研究温度变化过程中等离子体电子密度的变化情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 小波降噪

实验所采集到的光谱数据为 10 个激光脉冲的平均值, 由于实验所处境及信号的光-电转换会产生随机噪声, 影响实验数据的准确性, 所以采取小波变化的方法对原始光谱数

据进行降噪处理<sup>[15]</sup>。

在利用小波变换对 LIBS 原始光谱进行降噪处理时, 由于 LIBS 原始光谱数据的噪声具有随机性, 选取不同类别的小波基函数处理噪声所得到的结果有所不同, 通过计算 LIBS 光谱的信噪比 (SNR) 来确定最佳的小波基函数, 计算公式如式 (5)

$$\text{SNR} = \frac{I - I_B}{I_B} \quad (5)$$

式 (5) 中,  $I$  和  $I_B$  分别为特征谱线的强度值和背景强度值, 计算结果如表 2 所示, 经过对比, 采用 db5 小波函数进行降噪处理。

表 2 不同小波基函数 SNR 对比

Table 2 SNR comparison of different wavelet basis functions

小波基函数	信噪比 (SNR)
db2	26.17
db4	25.36
db5	24.82
sym2	26.56
sym5	27.83
sym8	26.97

## 2.2 温度上升对 Al 等离子体的影响

以 50 °C 为基准温度, 从该温度开始升温, 并采集温度上升过程中波长范围 180~330 nm Al 等离子体的光谱图, Al 元素的特征谱线随温度变化趋势如图 2 所示, 从图 2 中可以看出, 在温度上升过程中, Al 的特征谱线强度逐渐增加, 这是由于升高温度可以改变样品周围的气体密度, 使激光能量能够更好的与样品表面耦合, 使烧蚀量增加。且样品熔融过程中温度升高, 可以降低其表面的反射率, 使得热扩散效应减少, 降低样品的击穿阈值, 更易于激发等离子体, 进而提高光谱信号的强度。

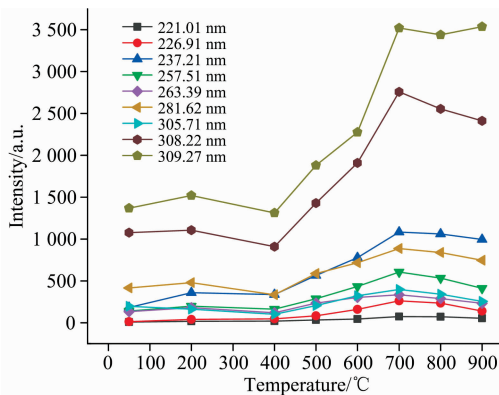


图 2 Al 特征谱线强度随温度上升变化趋势

Fig. 2 Variation trend of Al characteristic line intensity with temperature rising

Al 等离子体光谱强度在 700 °C 达到最大值并趋于饱和, 且继续升高温度, 光谱强度有所减弱。这种现象可以归结于等离子体的屏蔽效应, 升温使得等离子体迅速膨胀, 阻止脉冲后沿到达样品表面。

等离子体电子温度随样品温度升高的变化趋势如图 3 所示。在 Al 样品开始加热升温到熔融态的过程, 等离子体电子温度随温度升高呈线性变化关系, 且上升较为迅速, 由 6438 K 上升至 13 122 K。这是由于当样品温度接近熔点时, Al 元素中的电子和离子迁移率明显增加, 使等离子体的平均动能增加, 从而导致等离子体的电子温度升高。当样品加热至熔融态后, 温度过高使等离子体屏蔽效应增强, 以及自吸收效应使得等离子体电子温度趋于饱和, 继续升温, 等离子体电子温度不再有明显变化。

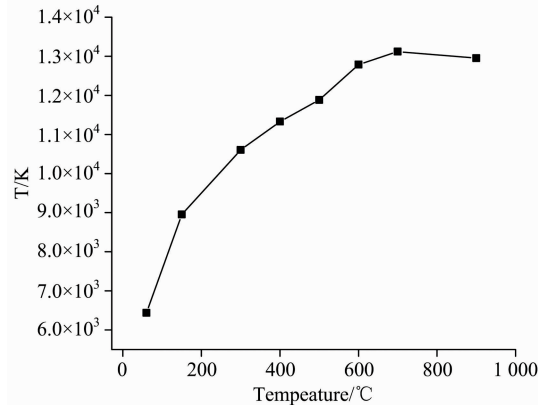


图 3 升温对激光诱导 Al 等离子体电子温度的影响

Fig. 3 Effect of increasing temperature on electron temperature of laser induced Al plasma

对谱线的 Lorentz 线型进行峰积分, 计算 FWHM, 进而得到等离子体的电子密度。如图 4 所示, 温度上升过程中等离子体电子密度的变化趋势与电子温度基本相同, 在样品加热至熔融态前, 由于温度升高使激光烧蚀率增加, 等离子体电子密度随温度上升呈增加趋势, 到达熔融态后, 继续升温, 等离子体电子密度趋于饱和。

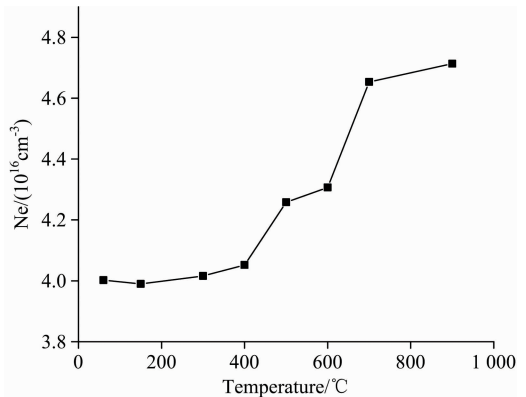


图 4 升温对激光诱导 Al 等离子体电子密度的影响

Fig. 4 Effect of increasing temperature on Al plasma electron density

## 2.3 温度下降对 Al 等离子体的影响

温度下降过程中, Al 元素的特征谱线变化趋势如图 5 所示, 整个温度下降过程可分为三个阶段。第一阶段对 Al 样停止加热, 样品温度迅速下降, 光谱强度随温度下降而降

低; 第二阶段当温度下降到一定数值时会趋于平稳, 下降速度有所减缓, 这是由于样品表面的物理性质发生变化; 第二阶段结束后, Al 等离子体光谱强度变化进入第三阶段, 此时样品温度持续下降至室温, 光谱强度也降至最低。

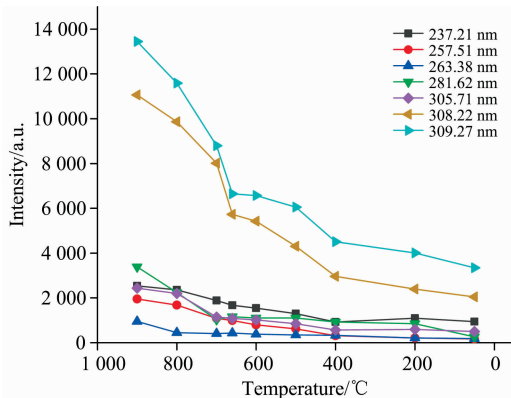


图 5 Al 特征谱线强度随温度下降变化趋势  
Fig. 5 Variation trend of Al characteristic line intensity with temperature decreasing

温度下降过程中, 由于内外温差使样品温度迅速下降, 等离子体电子温度由 24 362 K 下降至 16 672 K, 当温度下降至 660 °C 附近时, Al 样中的分子热动能降低, 处于熔融态临界点时, 等离子体电子温度下降趋势明显减缓, 稳定在 16 000

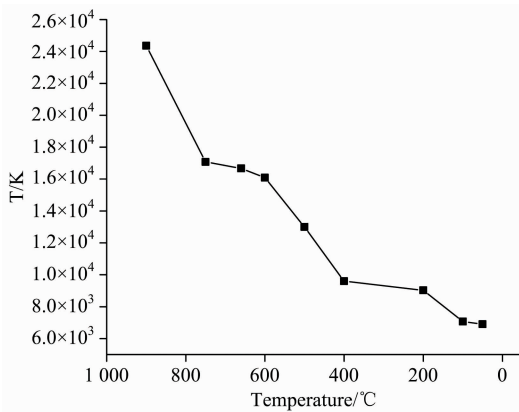


图 6 降温对激光诱导 Al 等离子体电子温度的影响  
Fig. 6 Effect of temperature decreasing on electron temperature of laser induced Al plasma

K, 之后等离子体电子温度持续下降直至样品温度达到室温。等离子体电子温度随样品温度降低的变化趋势如图 6 所示。

等离子体电子密度随样品温度降低的变化趋势如图 7 所示, 与上述电子温度随温度降低的变化趋势类似。由于样品温度迅速下降, 等离子体屏蔽效应的影响减弱, 使等离子体电子密度迅速降低, 温度下降至 660 °C 时, 等离子体电子密度达到稳定, 此时  $N_e = 7.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。

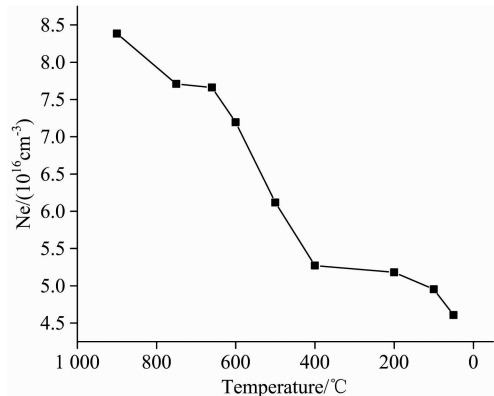


图 7 降温对激光诱导 Al 等离子体电子密度的影响  
Fig. 7 Effect of temperature decreasing on Al plasma electron density

### 3 结 论

通过设置不同的温度梯度, 分别对温度上升和下降两个过程中熔融 Al 等离子体的光谱强度、电子温度及电子密度的变化趋势进行了研究。实验结果表明, 在温度上升过程中, 由于升温增强了脉冲激光与样品之间的耦合, 使样品烧蚀效率提高, 导致 Al 等离子体电子温度及电子密度逐渐增加, 进而导致光谱强度的增加, 当温度上升至 700 °C 时光谱强度达到饱和, 等离子体电子温度稳定在 13 122 K, 电子密度与室温相比增加了  $6.54 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ; 而在降温过程中, 由于内外温差使样品温度迅速降低, 光谱强度迅速下降, 当样品温度下降至 660 °C 左右时, 光谱强度及等离子体特征参数下降速度减慢并趋于稳定。由此可以得到 LIBS 的最佳测量温度, 并提高检测的精度和重复性, 并为温度补偿模型的建立奠定了基础。

### References

- [ 1 ] Guo L B, Zhu Z H, Li J M, et al. Optics Express, 2018, 26(3): 2634.
- [ 2 ] Zhang G Y, Song H, Liu Y, et al. Optik, 2018, 165(5): 87.
- [ 3 ] YANG You-sheng, ZHANG Yan, YANG You-liang, et al(杨友盛, 张 岩, 杨友良, 等). Laser & Optoelectronics Progress(激光与光电子学进展), 2015, 52(5): 209.
- [ 4 ] Sturm V, Fleige R, De K M, et al. Analytical Chemistry, 2014, 86(19): 9687.
- [ 5 ] Lednev V N, Grishin M Y, Sdvizhenskii P A, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2019, 34(3): 607.
- [ 6 ] Gill R K, Smith Z J, Lee C, et al. Journal of Biophotonics, 2016, 9(1-2): 171.
- [ 7 ] Li T, Hou Z, Fu Y, et al. Analytica Chimica Acta, 2019, 1058: 39.
- [ 8 ] Mansour S A M. Optics & Photonics Journal, 2015, 5(3): 79.

- [9] WANG Li, FU Yuan-xia, XU Li(王 莉, 傅院霞, 徐 丽). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(4): 1248.
- [10] Shao J F, Guo J, Wang Q, et al. Plasma Science and Technology, 2020, 22(7): 8.
- [11] Cui M C, Deguchi Y, Wang Z, et al. Plasma Science and Technology, 2019, 21(3): 56.
- [12] Liu Y, Tong Y, Li S, et al. Chinese Optics Letters, 2016, 14(12): 136.
- [13] Liu Y, Tong Y, Wang Y. Plasma Science and Technology, 2017, 19(12): 125501.
- [14] Wang Y, Chen A, Jiang Y, et al. Physics of Plasmas, 2017, 24(1): 013301.
- [15] Guo Y M, Deng L M, Yang X Y, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(12): 2401.

## Effect of Heating and Cooling on the Characteristic Lines of Al During Melting

GONG Zheng<sup>1</sup>, LIN Jing-jun<sup>2\*</sup>, LIN Xiao-mei<sup>3\*</sup>, HUANG Yu-tao<sup>1</sup>

1. Department of Electronics and Electrical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China

2. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China

3. Jilin University of Architecture and Technology, Changchun 130114, China

**Abstract** In order to solve the problem of low accuracy and poor repeatability caused by temperature change when LIBS technology is applied to the analysis of metallurgical process composition, the influence of temperature change on plasma is studied in this paper. The results show that the intensity of the characteristic lines of Al increases with the increase of temperature and reaches saturation at 700 °C. When the temperature rises to 700, 500 and 200 °C, Al I increases. When the sample temperature is 700 °C, the plasma electron temperature rises to 13122 K, and the electron density increases to  $4.65 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  respectively. In the first stage, the sample stops heating and naturally cools down, and the plasma parameters drop rapidly with the sample temperature; in the second stage, when the sample temperature drops to about 660 °C, the spectral intensity decreases slowly and becomes stable. At this time, the plasma electron temperature was stable at about 16 000 K, and the electron density was  $7.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ; in the third stage, the plasma characteristic parameters continued to decrease until the sample temperature dropped to room temperature. When LIBS technology is applied to the detection of molten metal components, the best measurement point can be obtained by controlling the sample temperature, thereby improving the detection accuracy of LIBS technology.

**Keywords** Laser induced breakdown spectroscopy; Sample temperature; Electron temperature; Electron density

(Received Dec. 29, 2020; accepted Feb. 4, 2021)

\* Corresponding authors