

К.Ф. ЕРМАЛИЦКАЯ

ДВУХИМПУЛЬСНАЯ ЛАЗЕРНАЯ АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СТАЛЕЙ

Steel samples are analysed using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). A quantitative analysis is carried out for seven elements (Ni, Cr, Cu, Si, Mn, Al, C) by double pulse excitation and for different interpulse delays. The laser-induced plasmas are generated with a Nd:YAG laser operating at the fundamental wavelength. Calibrations are carried out with a set of 6 certified high-alloy steel samples. Calibration results are compared by the mean residual deviation. A model describing emission increase in laser plasma is suggested. Line intensity increases of carbon and metals are provided by different reasons.

Лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия (ЛАЭС) – это метод качественного и количественного анализа объектов, основанный на регистрации спектров излучения лазерно-индуцированной плазмы. Процесс образования плазмы происходит при взаимодействии мощного лазерного излучения с образцом и включает в себя такие стадии, как нагревание поверхностного слоя; плавление вещества; его испарение в виде отдельных атомов, ионов и жидких капель. Использование в качестве источника возбуждения спектров сдвоенных лазерных импульсов, сдвинутых относительно друг друга во времени, позволяет значительно повысить интенсивность спектральных линий элементов при неизменной суммарной энергии излучения [1]. Основная причина, вызывающая увеличение аналитического сигнала – дополнительное возбуждение частиц первичной абляционной плазмы излучением второго импульса, значительная часть которого поглощается внутри данного парогазового облака и не доходит до поверхности образца [2]. Кроме того, на рост аналитического сигнала оказывают влияние прогрев образца первым импульсом и образование вблизи эрозионного пятна приповерхностной области с повышенной относительно окружающей атмосферы температурой и пониженной плотностью частиц. Комбинация этих факторов приводит к увеличению интенсивности спектральных линий под воздействием второго импульса [1, 2].

Двухимпульсная ЛАЭС широко применяется для спектрального анализа различных объектов, в частности медных и бронзовых сплавов [3, 4]. Между тем исследования по стальным сплавам направлены на выработку методик определения концентрации лишь отдельных легирующих элементов [5, 6]. Цель данной работы – создание аналитических методик количественного анализа сталей, позволяющих одновременно определять содержание всех легирующих элементов – как металлов (Cu, Cr, Ni, Mn, Al и т. д.), так и неметаллов (C, Si). При этом необходимо принимать во внимание целый ряд факторов. Во-первых, в спектре основного компонента – железа – присутствует множество интенсивных спектральных линий, которые могут накладываться на линии легирующих элементов [7]. Во-вторых, концентрация легирующих элементов и примесей в сталях составляет десятки доли процента, поэтому в качестве аналитических линий необходимо использовать только самые интенсивные, превышающие в несколько раз уровень фона. Кроме того, для каждого из компонентов сталей существуют оптимальные условия возбуждения спектра, т. е. параметры лазерного излучения.

Исследования проводились на лазерном спектрометре LSS-1 производства совместного белорусско-японского предприятия «LOTIS-ТII» (Минск). В качестве источника испарения вещества образца и возбуждения спектров атомов использовалось излучение двухимпульсного Nd:YAG-лазера с активной модуляцией добротности. Основные параметры лазерного излучения: длина волны – 1064 нм, частота повторения импульсов – 10 Гц, длительность лазерного импульса на полувысоте – 15 нс. Энергия лазерного импульса $E_{\text{имп}}$ может изменяться в пределах от 10 до 60 мДж, временной интервал между сдвоенными лазерными импульсами Δt – от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Нулевой межимпульсный интервал соответствует одновременному воздействию на поверхность двух лазерных импульсов, что может рассматриваться как одиночный лазерный импульс, мощность которого равна суммарной мощности сдвоенных импульсов.

Излучение плазмы образца с помощью двух ахроматических объективов вводится в сдвоенный световод и направляется в два компактных полихроматора SDH-1. Рабочий диапазон одного из полихроматоров – 190÷340 нм, другого – 265÷800 нм с механической перестройкой микровинтом; ширина регистрируемой спектральной области – 150 нм. Полихроматор SDH-1 представляет собой дифракционный спектрограф, который обеспечивает линейную развертку спектров для системы регистрации, выполненной на базе многоканального 3648-пиксельного детектора TCD1304AP (Toshiba). Прибор подсоединяется к компьютеру с помощью USB-кабеля.

Аналитические методики спектрального анализа сталей основаны на использовании градуировочных графиков зависимости интенсивности I спектральных линий элементов от их концентрации C в сплаве:

$$I = f(C). \quad (1)$$

Градуировочные графики строились по данным лазерного двухимпульсного спектрального анализа стандартных образцов сталей – комплектам ГСО 138а (2а, 3а, 4а, 5а), УГ4е и УГ9е производства ЗАО «Институт стандартных образцов» (Екатеринбург), содержание основных элементов в которых приведено в таблице.

Содержание элементов в стандартных образцах стали, %

Образец	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Al
2а	0,249	0,133	0,205	0,135	0,177	0,078	0,55
3а	0,348	0,192	0,290	0,234	0,236	0,182	0,464
4а	0,622	0,304	0,510	0,342	0,372	0,239	0,84
5а	0,918	0,393	0,787	0,458	0,486	0,345	0,129
УГ4е	0,59	1,25	1,23	0,4	0,47	0,169	0,032
УГ9е	0,26	0,176	0,51	0,182	0,139	0,163	0,038

Задача количественного спектрального анализа углеродистых сталей – определение марки данных сплавов, т. е. концентрации углерода в образце. При лазерной абляции сталей одиночными импульсами углерод поступает в эрозионную плазму в виде отдельных атомов. Чем меньше масса частицы, тем больше ее скорость в расширяющемся парогазовом облаке [8]. Атом углерода по массе уступает остальным компонентам сплава, и можно предположить, что, находясь на периферии плазмы, он взаимодействует с атмосферой воздуха, в результате чего образуются молекулы CN и CO. Интенсивность спектральных атомных линий углерода при этом находится на уровне фона. Один из способов решения данной проблемы, исключая взаимодействие углерода с азотом и кислородом, – проведение измерений в вакууме или в инертном газе. Однако данный подход наряду с повышением

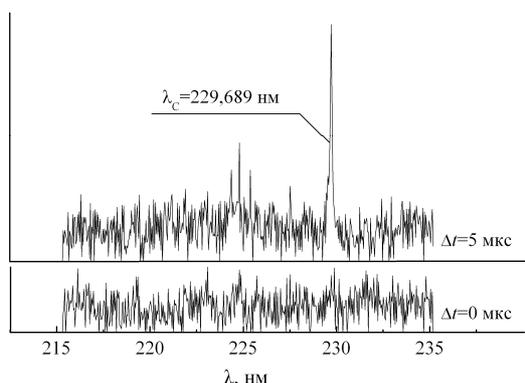


Рис. 1. Фрагмент спектра углерода, зарегистрированный при воздействии на образец одиночных ($\Delta t=0$ мкс) и сдвоенных ($\Delta t=5$ мкс) импульсов

нейшее же увеличение межимпульсного интервала приводит к постепенному снижению I_C .

Сопоставление данных литературы [9, 10] и результатов наших исследований позволяет определить преимущественный механизм, приводящий к увеличению интенсивности спектральных линий углерода. При воздействии первого лазерного импульса в приповерхностной области образуется плотная горячая плазма, которая расширяется со скоростью, в несколько раз превышающей скорость звука, выталкивая окружающую атмосферу. За ударной волной следует объем с высокой температурой и сниженной плотностью частиц воздуха [9]. Испарившийся в результате второго импульса углерод поступает в данный объем, где вероятность образования химических соединений с кислородом и азотом значительно ниже по сравнению с передним фронтом ударной волны (рис. 2).

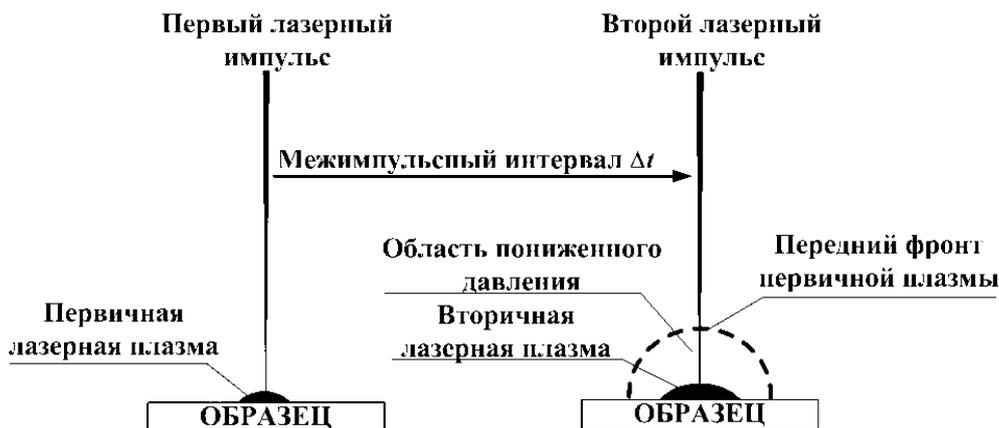


Рис. 2. Схема образования плазмы под воздействием сдвоенных лазерных импульсов, сдвинутых относительно друг друга по времени

Уменьшение интенсивности спектральных линий углерода при значениях межимпульсных интервалов на величину больше 6 мкс обусловлено диффузией окружающей атмосферы в остывающую приповерхностную область [10].

Интенсивность спектральных линий углерода прямо пропорционально зависит от энергии лазерных импульсов. Выбор оптимального значения $E_{имп}$ связан с требованиями, предъявляемыми к конкретным аналитическим методикам. Так, при анализе массивных образцов спектры необходимо регистрировать при максимальной энергии (60 мДж). Интенсивность линий в этом случае будет наибольшей, следовательно, уменьшится погрешность количественного анализа. При количественном анализе микронеоднородностей, образовавшихся в процессе кристаллизации стали, размер кратера на поверхности должен быть наименьшим, поэтому анализ необходимо проводить при $E_{имп} \leq 40$ мДж.

Максимальные значения интенсивности спектральных линий металлов, входящих в состав сталей, наблюдаются при межимпульсных интервалах 10÷12 мкс. Разница в значениях Δt , оптимальных для определения углерода и остальных легирующих элементов, связана с тем, что увеличение эмиссии

чувствительности метода имеет и существенный недостаток, выражающийся в усложнении самого процесса анализа, снижении его экспрессности и невозможности дистанционного анализа, когда образец находится на значительном расстоянии от лазера.

Использование для возбуждения спектров стали сдвоенных лазерных импульсов по сравнению с одиночными позволяет значительно увеличить интенсивность линий углерода I_C . Это наглядно демонстрирует фрагмент спектра углерода, зарегистрированный при воздействии на образец одиночных ($\Delta t=0$ мкс) и сдвоенных ($\Delta t=5$ мкс) импульсов (рис. 1).

В ходе эксперимента было установлено, что максимальное значение интенсивности спектральных линий углерода наблюдается при $\Delta t=5-6$ мкс, даль-

металлов при переходе от одиночных импульсов к сдвоенным вызвана одновременным действием целого ряда механизмов. Помимо увеличения эмиссии за счет поступления атомов, испарившихся в результате второго импульса в область с высокой температурой и пониженной плотностью атмосферы, важную роль играют процессы взаимодействия эрозионной плазмы, образованной первым импульсом, с поверхностью образца и вторым импульсом. Необходимо также принимать во внимание увеличение абляции за счет разогрева поверхности объекта первым импульсом и ударной волной расширяющейся плазмы [11]. Совместное действие всех перечисленных механизмов приводит к максимальной интенсивности эмиссионных линий в металлах при $\Delta t = 10 \div 12$ мкс. Увеличение эмиссии при росте межимпульсного интервала от 1 до 10 мкс связано с происходящими в плазме процессами. Плотность мощности лазерного импульса равна 10^{10} Вт/см². Образованная под воздействием такого излучения плазма имеет высокую температуру и плотность. Поэтому при малых значениях Δt значительная доля лазерного излучения поглощается передним фронтом разлетающейся плазмы, экранирующей второй импульс [12]. С течением времени температура плазмы снижается, ее плотность уменьшается, и она становится более прозрачной для излучения.

При создании аналитической методики количественного анализа необходимо подобрать оптимальные условия для достижения наибольшей интенсивности спектральных линий легирующих металлов и углерода. В данном случае определение концентрации элементов в сталях методом двухимпульсной лазерной спектроскопии проводилось при следующих параметрах излучения: $E_{\text{имп}} = 60$ мДж, $\Delta t = 8$ мкс, число импульсов в точку – 40 (глубина кратера на поверхности – 100 мкм), количество точек облучения – 4. В качестве аналитического сигнала использовалась суммарная интенсивность спектральных линий элемента за все 160 импульсов. Градуировочные графики для всех элементов строились в стандартных координатах:

$$I_i = k_1 C_i + k_2, \quad (2)$$

где I_i и C_i – интенсивность спектральной линии элемента и его концентрация в образце соответственно, k_1 и k_2 – коэффициенты.

Градуировочные графики линейны для всех исследуемых элементов – квадрат коэффициента корреляции линейной аппроксимации экспериментальных точек во всех случаях превышает значение 0,9. Градуировочные графики для определения концентрации марганца и углерода в сталях приведены на рис. 3.

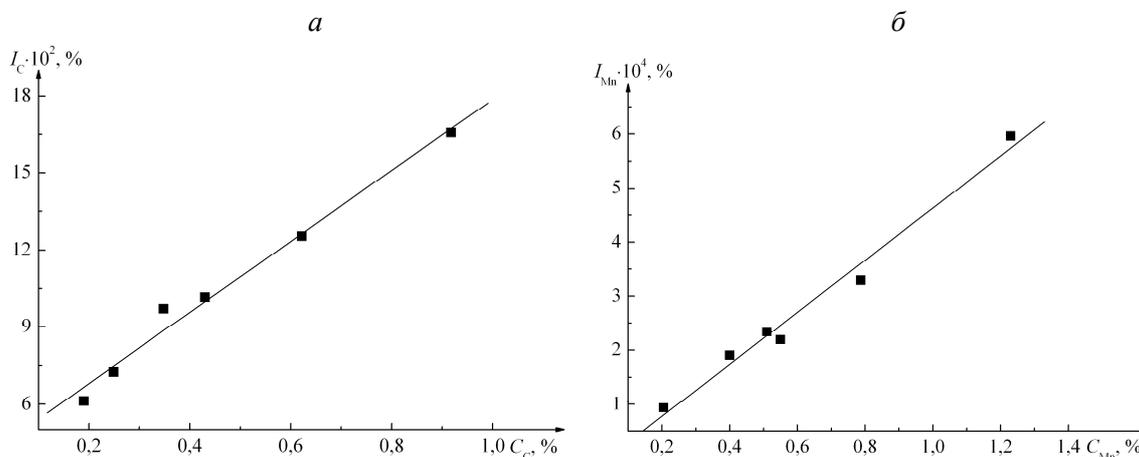


Рис. 3. Градуировочные графики для определения концентрации углерода (а) и марганца (б) в сталях методом двухимпульсной лазерной спектроскопии ($R^2 = 0,98$)

Таким образом, использование в качестве источника возбуждения спектров сдвоенных лазерных импульсов с энергиями $E_{\text{имп}} \geq 60$ мДж, сдвинутых во времени относительно друг друга на $1 \div 8$ мкс, позволяет одновременно определять концентрацию углерода и легирующих элементов в сталях. Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная абляция приводит к значительному усилению эмиссии в плазме по сравнению с одноимпульсной. Увеличение интенсивности спектральных линий углерода и металлических примесей при воздействии сдвоенных импульсов вызвано разными механизмами. По этой причине оптимальное значение межимпульсного интервала для определения концентрации металлов и неметаллов различно.

1. Воропай Е.С., Ермалицкая К.Ф., Зажогин А.П. и др. // Вестн. БГУ. 2009. Сер. 1. № 1. С. 14.
2. Scaffidi J., Angel S.M., Cremers D.A. // Anal. Chem. 2006. Vol. 43. P. 25.
3. Giacomo A.D., Dell' Aglio M., Pascale O.D. et al. // App. Surf. Science. 2007. Vol. 253. Iss. 19. P. 7677.
4. Maisterrena-Epstein R., Camacho-López S. // Superficies y Vacío. 2007. 20 (3). P. 1.
5. Marwa A. Ismail, Hisham Imam, Asmaa Elhassan et al. // J. Anal. At. Spectrom. 2004. Vol. 19. P. 489.
6. Loebe K., Uhl A., Lucht H. // Appl. Opt. 2003. Vol. 42. № 3. P. 6166.
7. Куба Й., Кучера Л., Плзак Ф. и др. Таблицы совпадений по атомной спектроскопии. Прага, 1964.
8. Bychenkov V.Yu., Novikov V.N., Batani D. et al. // Phys. Plasmas. 2004. Vol. 11. P. 3242.
9. Capitelli M., Casavola A., Colonna G., Giacomo A.D. // Spectrochim. Acta P. B: At. Spectrosc. 2004. Vol. 59. Iss. 3. P. 271.
10. Scaffidi J. et al. // Appl. Opt. 2004. Vol. 43. P. 5243.
11. Corsi M., Cristoforetti G., Giuffrida M. et al. // Spectrochim. Acta P. B: At. Spectrosc. 2004. Vol. 59. Iss. 5. P. 723.
12. Agullera J.A., Aragon C., Penalba F. // App. Surf. Science. 1998. Vol. 127-129. P. 309.

Поступила в редакцию 22.12.09.

Ксения Федоровна Ермалицкая – аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии. Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой лазерной физики и спектроскопии Е.С. Воропай.