

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА В НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ВОЗДУХЕ

В. С. Бураков, М. В. Бельков, В. В. Кирис, К. Ю. Кацалап, Н. В. Тарасенко *

УДК 621.37;543.42

Институт физики НАН Беларуси,

220072, Минск, просп. Независимости, 68-2, Беларусь; e-mail: tarasenko@ifanbel.bas-net.by

(Поступила 28 мая 2018)

На основе лазерного атомно-эмиссионного спектрального анализа разработана методика экспрессного определения содержания углерода в низколегированных сталях. В качестве аналитической выбрана линия углерода в ближней ИК области $C\ I\ 909.483$ нм. Проведена оптимизация условий регистрации спектра в указанной области. Показано, что переход к двухимпульсному режиму возбуждения увеличивает интенсивность спектральных линий элементов, входящих в состав анализируемого образца, и снижает интенсивность линий элементов, входящих в состав воздуха, что позволяет вести анализ по данной линии при нормальных атмосферных условиях. Построенная калибровочная зависимость для углеродистых сталей имеет линейный характер для практически важного диапазона концентраций определяющего компонента этого сорта сталей. Проведена оценка погрешности измерения концентрации углерода, а также уровня влияния на его определение загрязнений этим элементом атмосферы рабочей среды.

Ключевые слова: лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия, двухимпульсный режим, сталь, углерод.

Based on laser atomic emission spectroscopic analysis, a technique has been developed for the rapid determination of carbon content in low-alloy steels. The $C\ I\ 909.483$ nm carbon line in the near infrared region of the spectrum was chosen as an analytical one. Optimization of the conditions for the spectrum recording in this region is carried out. It is shown that the transition to a double-pulse mode of excitation enhances the intensity of the spectral lines of the elements included in the composition of the analyzed sample, and reduces the intensity of lines of the elements included in the composition of the air, which allows the analysis of the line under normal atmospheric conditions. The calibrated dependence for carbon steels is linear for the practically important concentration range of the determining component of this steel grade. The measurement error of the carbon concentration, and also the influence of pollution of atmosphere of a working environment by this element on its determination are estimated.

Keywords: laser atomic emission spectroscopy, double-pulse regime, steel, carbon.

Введение. В настоящее время сталь — наиболее распространенный конструкционный материал среди металлов, ее производство продолжает расти [1]. Основным легирующим компонентом, определяющим свойства стали и отличающим ее от железа и чугуна, является углерод, поэтому контроль содержания углерода — важная задача при выплавке сталей. Для анализа химического состава стали наиболее широко используется метод атомной эмиссионной спектроскопии с возбуждением в электрической искре. Достоинство данного метода — возможность определять содержание любых химических элементов в проводящих образцах без сложной пробоподготовки [2]. В отличие от электроискровой спектроскопии лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия (ЛАЭС) может применяться для

DETERMINATION OF CARBON IN LOW-ALLOY STEELS BY LASER ATOMIC-EMISSION SPECTROSCOPY IN AIR

V. S. Burakov, M. V. Belkov, V. V. Kiris, K. Yu. Catsalap, N. V. Tarasenko * (B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, 68-2 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220072, Belarus; e-mail: tarasenko@ifanbel.bas-net.by)

онлайн-контроля состава, поскольку не требуется непосредственного доступа к анализируемому образцу, достаточно оптического контакта, на что обращено внимание в работах [3, 4]. В связи с углубляющейся автоматизацией производства разработка методов онлайн-контроля актуальна для современной промышленности.

Характерные пятна поражения, возникающие при анализе с помощью ЛАЭС (как правило, десятки или сотни микрометров), на порядок меньше пятен поражения при электроискровом анализе (~ 10 мм), что важно при анализе образцов, для которых недопустимы значительные повреждения. В ЛАЭС в случае двойных импульсов после первого импульса формируется зона разрежения [5], содержащая пары элементов анализируемого образца. Воздействие второго лазерного импульса происходит в разреженной атмосфере. При этом возможен значительный рост (в отдельных случаях до двух порядков) интенсивности спектральных линий. Возбуждение плазмы двухимпульсным лазерным источником обуславливает также преимущества при анализе сталей.

В настоящей работе предлагается методика экспрессного определения содержания углерода в образцах низколегированных сталей. Обсуждаются возможности метода при использовании в качестве аналитической линии углерода в ближней ИК области $C\ I\ 909.483\text{ нм}$.

Установка и методика исследований. Блок-схема экспериментальной установки дана на рис. 1.

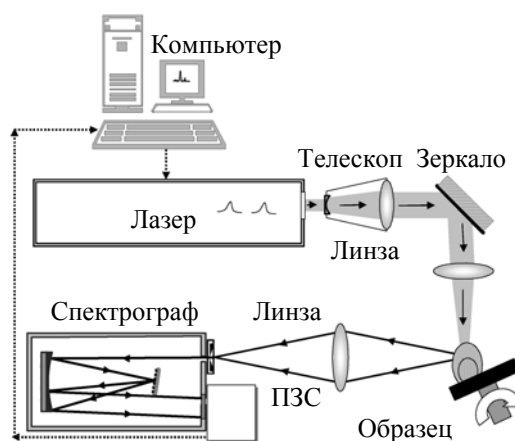


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Эрозия и возбуждение вещества анализируемых образцов осуществлялись излучением двухимпульсного YAG:Nd-лазера при следующих параметрах: длина волны излучения 1064 нм, энергия и длительность импульса генерации (на полувысоте) 100 мДж и 12 нс, расходимость излучения <1.5 мрад, задержка между импульсами могла регулироваться дискретно с шагом 1 мкс. Излучение лазера проходило через трехкратный оптический телескоп и фокусировалось линзой ($F = 50$ мм) на поверхность мишени так, что фокус находился под поверхностью образца на глубине ~ 2 мм.

Изображение факела в масштабе 1:1 проецировалось на входную щель спектрографа с помощью кварцевой линзы (фокусное расстояние 70 мм). Направление разлета плазмы составляло угол 75° с входной щелью спектрографа, что позволяло выполнять дискриминацию непрерывного излучения плазмы путем выбора зоны регистрации излучения лазерного факела на некотором расстоянии от поверхности мишени. Анализируемые образцы располагались под углом $\sim 15^\circ$ относительно оси пучка лазерного излучения. Спектры регистрировались с помощью спектрографа с фокусным расстоянием 750 мм, апертурой 1/11 и решеткой 600 штр/мм. Ширина входной щели определялась в соответствии с принципом Рэлея. Спектрограф оснащен детектором на основе ПЗС-матрицы из 2048×64 светочувствительных элементов размером 14×14 мкм. Область спектральной чувствительности 200—1100 нм.

Методика анализа разработана на основе комплекта Государственных стандартных образцов низколегированных сталей УГ0д-УГ9д. Содержание углерода (%) и погрешности аттестованных значений с абсолютной погрешностью при доверительной вероятности аттестации 0.95 % следующие: УГ0д — 1.32 ± 0.01 , УГ1д — 0.62 ± 0.01 , УГ2д — 0.010 ± 0.002 , УГ3д — 0.93 ± 0.01 , УГ4д — 0.56 ± 0.01 , УГ6д — 0.232 ± 0.003 , УГ9д — 1.10 ± 0.01 . (В образцах УГ5д и УГ7д углерод не аттестован.)

Процедура анализа включает в себя регистрацию спектров, которая состоит из 20 сдвоенных импульсов обсыкивания и 100 сдвоенных фотометрических импульсов и повторяется для 10 случайно выбранных точек образца с усреднением результирующих спектров. Такой режим воздействия приводит к формированию кратера формы, близкой к полусфере диаметром ~500 мкм и глубиной ~60 мкм.

Выбор аналитической спектральной линии углерода. В большинстве работ для анализа углерода в сталях с помощью ЛАЭС используются наиболее интенсивные спектральные линии в вакуумной УФ области: С I 193.090 нм [6], С I 165.700 нм [7], С III 97.702 нм [8]. Уровень непрерывного излучения лазерной плазмы в данном диапазоне ниже по сравнению с ближним и средним УФ диапазонами. Кроме того, в нем ниже плотность спектральных линий железа и других металлов (марганца, хрома, никеля, ванадия, вольфрама и др.), присутствующих в стали в качестве легирующих добавок. Однако для работы в данной области спектра необходимо удаление кислорода со всего пути распространения света от точки плазмообразования до детектора спектрального аппарата, что обычно достигается за счет продувки инертными газами или вакуумирования всей системы. Работа в вакуумной УФ области требует использования соответствующей оптики и детекторов излучения, сенсibilизированных для данной области. В итоге усложняются оборудование и его эксплуатация, а также повышается его стоимость.

В электроискровой атомно-эмиссионной спектроскопии для анализа углерода используются также ионные линии углерода в видимом диапазоне спектра: С II 426.726 [9], 657.805 и 658.288 нм [10]. Однако, как показали наши измерения (рис. 2, а, б), при концентрациях углерода, характерных для сталей, данные линии в спектрах ЛАЭС не проявляются, что, вероятно, связано в основном с очень

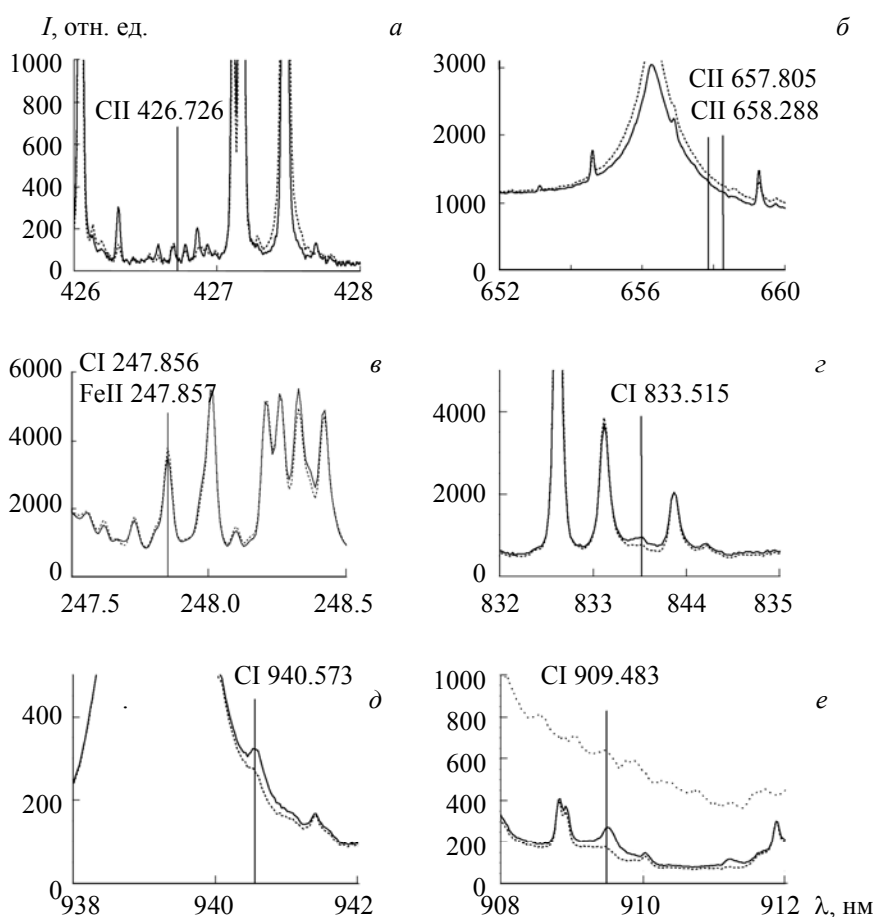


Рис. 2. Участки зарегистрированных в двухимпульсном режиме с межимпульсной задержкой 7 мкс, при энергии каждого импульса 100 мДж спектров излучения лазерной плазмы стальных образцов, содержащие различные линии углерода: сплошная линия — образец УГ0д (1.32 % углерода), штриховая линия — УГ2д (0.01 % углерода), пунктир — УГ0д в одноимпульсном режиме при нулевой задержке между импульсами

высокими потенциалами их возбуждения (~ 16 эВ). В [11] предложено использовать для анализа атомную линию углерода C I 247.856 нм, но данная линия испытывает наложение гораздо более интенсивной при соотношении концентраций углерода и железа, характерных для сталей, ионной линии железа Fe II 247.857 нм, на что указано в [12] и четко проявилось в наших экспериментах.

Авторы [13] предлагают использовать атомную линию углерода C I 833.515 нм в ближнем ИК диапазоне, но ее интенсивность, как следует из рис. 2, *з*, для анализа сталей низкая, в ИК области существуют более интенсивные линии. Согласно спектральной базе данных Гарвардского центра астрофизики, наиболее интенсивными в ближней ИК области спектра являются линии C I 909.483 нм и C I 940.573 нм (рис. 2, *д*, *е*), однако вторая уступает по интенсивности первой, при этом находится в более далекой ИК области, где чувствительность детектора падает, и испытывает наложение крыла линии азота N I 939.279 нм из окружающего воздуха. Таким образом, вне вакуумной УФ области наиболее подходящей для анализа с помощью ЛАЭС представляется линия C I 909.483 нм, хотя она испытывает наложение ионной линии железа Fe II 909.515 нм. Однако интенсивность данной линии железа невелика вследствие высокого потенциала возбуждения ~ 11 эВ.

Оптимизация параметров регистрации спектров. Для повышения чувствительности анализа углерода проведена оптимизация параметров регистрации спектров — длительности задержки между импульсами и зоны отбора лазерного излучения. Критерием оптимизации разработанных методик служила регистрируемая интенсивность спектральной линии углерода C I 909.483 нм. Проводилась оптимизация межимпульсного интервала и зоны отбора излучения. Зона, из которой происходил отбор излучения лазерного факела при оптимизации задержки, отличалась от оптимальной менее чем на 0.5 мм. Зависимости интенсивности различных спектральных компонент от задержки между импульсами и зоны отбора излучения по длине лазерного факела приведены на рис. 3.

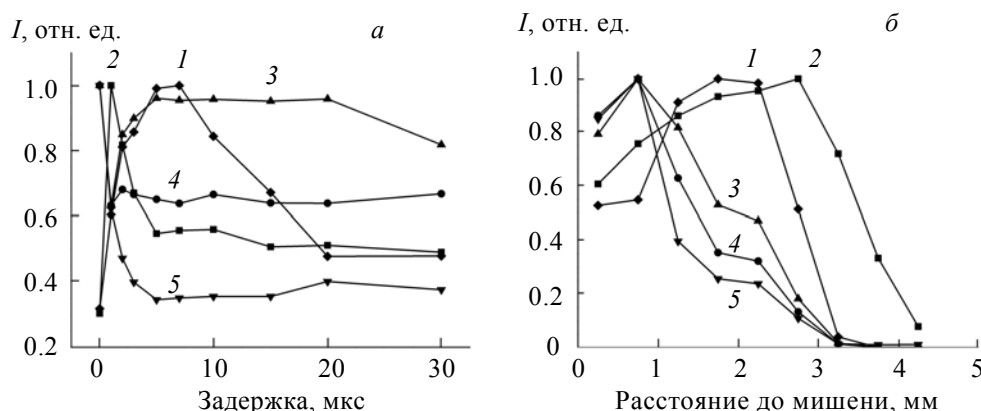


Рис. 3. Зависимости нормированной интенсивности спектральных компонент от интервала между лазерными импульсами (*а*) и от зоны отбора излучения лазерного факела (*б*):

1 — C I 909.483 нм; 2 — Fe I 899.956 нм; 3 — O I 926.278 нм; 4 — N I 904.588 нм; 5 — фоновое излучение на $\lambda = 910.5$ нм

Спектральные линии элементов воздуха (O I 926.278 нм, N I 904.588 нм) демонстрируют несколько иное поведение, чем входящих в состав мишени (углерод, железо). Интенсивность спектральных линий элементов, входящих в состав воздуха, достигает максимума в зоне у поверхности мишени и в дальнейшем только уменьшается, в то время как линии элементов, входящих в состав мишени (C 909.483 нм, Fe I 899.956 нм), достигают максимума на некотором удалении от мишени.

Из сравнения поведения линий углерода, фонового излучения и элементов, входящих в состав воздуха, в качестве оптимальной для регистрации линии углерода выбрана зона факела на расстоянии 1.75 мм от поверхности мишени. В данной зоне линии углерода достигают максимума, а интенсивности фонового излучения и линий кислорода и азота снижаются в 2—4 раза относительно своих максимальных значений. Дальнейшее удаление от поверхности мишени зоны отбора излучения приводит к быстрому падению интенсивности линии углерода. В то же время видно, что линия Fe I 899.956 нм достигает максимума в зоне факела, более удаленной от поверхности мишени, и далее медленно спадает. Вероятно, такое поведение можно объяснить более высокими потенциалами

возбуждения указанных линий азота и кислорода (13.728 и 12.079 эВ) и существенно более низким потенциалом возбуждения линии углерода (8.851 эВ) и еще более низким (4.209 эВ) линии железа.

Переход от одноимпульсного режима возбуждения плазмы, когда задержка между импульсами нулевая, к двухимпульсному существенно увеличивает интенсивность спектральных линий анализируемого материала и снижает интенсивность линий элементов, входящих в состав воздуха, а также интенсивность фонового излучения (рис. 3, б). С ростом задержки между лазерными импульсами наблюдается некоторое различие в вариации интенсивности линий кислорода и азота при близких энергиях возбуждения и малом отличии потенциалов ионизации этих элементов. Возможно, проявляется влияние форсированного роста концентрации атомов железа в плазме на частичное связывание кислорода с образованием оксида железа.

На рис. 4 приведена калибровочная зависимость, построенная по линии углерода при оптимальной задержке между импульсами 7 мкс и зоне отбора 2.25 мм от поверхности мишени. Нормирование интенсивности линии углерода на интенсивность линий железа, регистрируемых в рабочем интервале 885—937 нм, ухудшает точность измерений. Вероятно, это связано с различием энергий верхних уровней данных линий железа (~3—4 эВ) и аналитической линии углерода (8.85 эВ), что приводит к разному поведению данных линий при вариации условий в плазме.

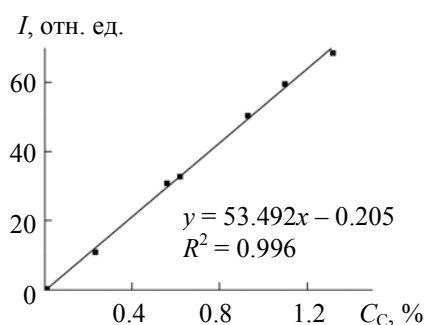


Рис. 4. Калибровочный график, построенный по линии углерода C I 909.483 нм

Оценка погрешности определения концентрации углерода. Поскольку калибровочная зависимость имеет линейный вид (рис. 4), оценка пределов погрешности определения концентрации углерода и калибровка проведены по двум стандартным образцам с наибольшей (УГ0д) и наименьшей (УГ2д) концентрациями углерода, а в качестве анализируемых выбраны образцы УГ4д, УГ6д, УГ9д. На основе построенной калибровочной зависимости определен химический состав каждого тестируемого стандартного образца 10 раз. Для оценки пределов погрешности использованы известные формулы определения среднего измеренных значений ($\bar{A}_{изм}$), среднеквадратичного отклонения (s), границы случайной погрешности (Δ_r), систематической погрешности (Δ_m), суммарной погрешности (Δ_s), полной погрешности ($\pm\Delta$). Результаты измерений границ погрешности приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Оценка (в % концентрации углерода) предела погрешности определения концентрации углерода

Образец	$A_{изм}$	$A_{эт}$	$\Delta_{эт}$	$S(A_{изм})$	Δ_r	Δ_m	Δ_s	$\pm\Delta$
УГ4д	0.526	0.56	0.01	0.021	0.047	-0.034	0.039	0.061
УГ6д	0.218	0.232	0.003	0.014	0.032	-0.014	0.016	0.035
УГ9д	1.081	1.1	0.01	0.064	0.144	-0.019	0.024	0.143

Оценка уровня влияния углерода, входящего в состав воздуха. В спектрах ЛАЭС образцов стали наблюдаются также линии элементов, входящих в состав воздуха (азота, кислорода, водорода) (рис. 5). В атмосфере присутствует и углерод, в первую очередь в виде углекислоты. Ее содержание в атмосфере в среднем ~0.04 %, однако в промзонах или закрытых помещениях оно может быть на порядок выше, чем в чистом воздухе. Поэтому необходима оценка уровня возможного влияния углерода воздуха на измерения. С помощью безэталоного метода анализа проведена оценка общей доли воздуха в составе лазерного факела при оптимальных условиях регистрации линии углерода. При

этом учитывались только азот и кислород как элементы, составляющие основу, а для стали взят только углерод, относительно известной концентрации которого рассчитаны остальные элементы. Для измерения температуры плазмы дополнительно зарегистрированы линии в интервале 840—893 нм с существенно различными энергиями верхних уровней. Электронная температура 1.36 эВ определена по группе линий кислорода O I 777.194, 777.417, 777.539 и 822.18 нм. Концентрация электронов $1.7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ измерена по штарковскому уширению линии водорода H_{α} [14]. Для снижения погрешности при определении интенсивности линии аппроксимированы контуром Фойгта. Длины волн линий, энергии их верхних уровней, вероятности переходов и кратность вырождения уровней взяты из базы данных Гарвардского центра астрофизики.

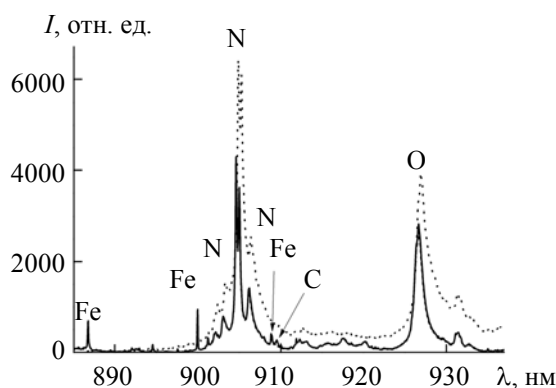


Рис. 5. Рабочий участок спектра лазерной плазмы от образца стали УГ0Д в двухимпульсном режиме с задержкой между импульсами 7 мкс (сплошная линия) и одноимпульсном режиме (пунктир)

Рассчитанное соотношение молярных концентраций кислорода и азота ~1:5 (для воздуха ~1:4) можно считать удовлетворительным для оценки такого рода. Молярная доля материала мишени в аналитической зоне лазерного факела ~8 %, в то время как компоненты воздуха составляют ~92 %. При оценке влияния воздушного углерода следует учесть, что в плазме азот и кислород присутствуют в виде атомов и ионов, а в воздухе — в виде двухатомных молекул в отличие от оксида углерода, молекула которого содержит только один атом углерода. В итоге 0.04 % объемной доли оксида углерода в воздухе обеспечат аналитический сигнал такой же интенсивности, как 0.05 % массовой доли углерода в стали.

Заключение. Проанализированы аналитические возможности метода лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии для определения содержания углерода в низколегированных сталях при использовании линии углерода в ближней ИК области спектра C I 909.483 нм. Установлено, что в лазерной плазме интенсивность ионных линий углерода C II 426.726, C II 657.805, C II 658.288 нм в видимой области недостаточна для проведения анализа при концентрациях углерода, характерных для сталей. Атомная линия C I 247.856 нм в области среднего ультрафиолета перекрывается с интенсивной линией железа Fe II 247.857 нм. Таким образом, единственным приемлемым вариантом остаются линии углерода в ближней ИК области, лучшая из которых C I 909.483 нм. При ее использовании в качестве аналитической практически достижимы приемлемая концентрационная чувствительность и точность определения углерода в соответствующих марках сталей.

При оптимизации параметров регистрации спектров, таких как зона отбора лазерного излучения и длительность задержки между импульсами, продемонстрирована возможность получения линейной калибровочной зависимости с высоким коэффициентом детерминации ($R^2 = 0.996$) для практически важного диапазона концентраций углерода в низколегированных сталях. На основе оценки, проведенной с помощью безэталонного лазерного спектрального анализа, молярная доля элементов воздуха в лазерном факеле составляет ~92 % даже в режиме двухимпульсного лазерного воздействия. Таким образом, при определении углерода следует принимать во внимание, что изменение его содержания в воздухе может влиять на конечные результаты анализа.

-
- [1] **E. Basson.** World Steel in Figures 2017, World Steel Association, Brussels (2017)
- [2] **Z. Zhou, K. Zhou, X. Hou, H. Luo.** Appl. Spectr. Rev., **40** (2005) 165—185
- [3] **Volker Sturm, Rüdiger Fleige, Martinus de Kanter, Richard Leitner, Karl Pilz, Daniel Fischer, Gerhard Hubmer, Reinhard Noll.** Anal. Chem., **86** (2014) 9687—9692
- [4] **Lanxiang Sun, Haibin Yu, Zhibo Cong, Yong Xin, Yang Li, Lifeng Qi.** Spectrochim. Acta, B, **112** (2015) 40—48
- [5] **E. Tognoni, G. Cristoforetti.** J. Anal. At. Spectrom., **29** (2014) 1318—1338
- [6] **C. Aragon, J. A. Aguilera, F. Penalba.** Appl. Spectr., **53** (1999) 1259—1267
- [7] **L. Peter, V. Sturm, R. Noll.** Appl. Opt., **42** (2003) 6199
- [8] **M. A. Khater, P. van Kampen, J. T. Costello, J.-P. Mosnier, E. T. Kennedy.** J. Phys. D: Appl. Phys., **33** (2000) 2252
- [9] ГОСТ Р 54153-2010 Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа
- [10] **Н. С. Стенин, В. Г. Дьяконов, В. П. Котельников, А. А. Низовцев.** Журн. прикл. спектр., **22**, № 1 (1975) 126
- [11] **S. N. Abdulmadjid, N. Idris, M. Pardede, E. Jobilong, R. Hedwig, Z. S. Lie, H. Suyanto, M. O. Tjia, K. H. Kurniawan, K. Kagawa.** Spectrochim. Acta, B, **114** (2015) 1—6
- [12] **S. M. Zaytsev, A. M. Popov, N. B. Zorov, T. A. Labutin.** Spectrochim. Acta, B, **118** (2016) 37—39
- [13] **T. A. Labutin, S. M. Zaytsev, A. M. Popov, N. B. Zorov.** Opt. Express, **22**, 19 (2014) 22382
- [14] **В. Визе.** В кн. “Диагностика плазмы”, под ред. Р. Хаддистоуна и С. Леонарда, Москва, Мир (1967) 218—262