

УДК 535.34

К.Ф. Ермалицкая

Белорусский государственный университет, 220030, Минск, пр. Независимости, 4, Беларусь  
e-mail: [ermalitskaia@gmail.com](mailto:ermalitskaia@gmail.com)

## ДВУХИМПУЛЬСНАЯ ЛАЗЕРНАЯ АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НЕОДНОРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Проведено сравнение электрической дуги, искры, одиночных и сдвоенных лазерных импульсов как источников испарения вещества образца и возбуждения спектров атомов элементов при прямом анализе микронеоднородностей. Разработана методика количественного анализа многокомпонентных неоднородных объектов методом двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии, позволяющая одновременно определять концентрацию основного компонента, легирующих элементов и примесей.

**Ключевые слова:** электрическая дуга, лазерные импульсы, микронеоднородность, атомно-эмиссионная спектроскопия, легирующий элемент.

### Вступление

При проведении спектрального количественного анализа многокомпонентных объектов стандартными методами полученный результат представляет собой усредненное значение концентраций элементов в некотором объеме. Размер этого объема определяется деструкцией поверхности в процессе анализа, так, например, в атомно-эмиссионной спектроскопии с электрическим возбуждением даже при непродолжительном воздействии испарение происходит с области поверхности диаметром несколько миллиметров. Однако, в ряде случаев возникает необходимость анализа неоднородностей, размеры которых составляют десятки микрометров. Так, при кристаллизации сплавов с образованием твердого раствора, имеет место, так называемая ликвация – при охлаждении расплава в первую очередь выпадают кристаллы тугоплавкого элемента. Образующиеся при этом зерна неоднородны по составу: центральная часть обогащается примесями и легкоплавкими элементами, а поверхность состоит преимущественно из чистого металла основы сплава (железо в сталях, медь в бронзах и латунях). Одной из наиболее вероятных причин формирования больших химических и физических

неоднородностей размером  $\sim 10\div 100$  мкм в сплавах является плавление частиц легирующих элементов в замкнутых полостях кристаллизующегося металла.

Зоны с повышенным содержанием легкоплавких легирующих компонентов могут быть обнаружены даже при визуальном контроле застывшего расплава, однако прямой экспресс-анализ микронеоднородностей, позволяющий определить концентрацию всех элементов, является трудной задачей. С одной стороны при проведении количественного исследования необходимо минимизировать зону деструкции поверхности, однако при этом уменьшается объем испаряемого вещества, и, следовательно, снижается и величина аналитического сигнала. В свою очередь это приводит к снижению чувствительности метода и существенному увеличению погрешности определения концентрации легирующих компонентов, содержание которых в сплавах обычно не превышает десятых долей процента. Целью данной работы было сравнение наиболее распространенных в прямом количественном атомно-эмиссионном анализе источников испарения вещества образца и возбуждения спектров (электрическая дуга и искра, одиночные и сдвоенные лазерные импульсы) и изучения возможности их применения для исследования микронеоднородностей.

### Методика эксперимента

При сравнении различных источников возбуждения спектров при прямом количественном анализе многокомпонентных образцов использовались стандартные генераторы искры и дуги, параметры которых соответствуют наиболее распространенным в заводских и научно-исследовательских лабораториях атомно-эмиссионным спектрометрам. Так, ток дуги в экспериментах варьировался от 4 до 10 А, напряжение пробоя искры  $10\text{--}12 \cdot 10^3$  В, частота искрового разряда составляла 10, 100, 200, 300 и 400 Гц, длительность в обоих случаях составляла  $50 \cdot 10^{-3}$  с.

Исследование лазерного испарения вещества и возбуждения спектров атомов проводилось на двухимпульсном лазерном атомно-эмиссионном спектрометре LSS-1, производства совместного белорусско-японского предприятия LOTIS ТП (г. Минск, Беларусь). В качестве источника использовалось излучение двухимпульсного Nd:YAG-лазера с активной модуляцией добротности. Основные параметры лазерного излучения: длина волны – 1064 нм, частота следования импульсов – 10 Гц, длительность на полувывоте – 15 нс, энергия  $E_{имп}$  –  $10\text{--}100$  мДж, временной интервал между сдвоенными  $\Delta t$  –  $0\text{--}100$  мкс (шаг – 1 мкс). При фиксированных значениях энергии накачки и  $\Delta t$  энергия обоих импульсов одинакова. Нулевой межимпульсный интервал соответствует одновременному воздействию на поверхность двух лазерных импульсов, что можно рассматривать как одиночный импульс, мощность которого равна суммарной мощности сдвоенных.

Передний фронт плазмы, образованной первым импульсом, как и любое нагретое тело, испускает сплошной спектр; для того чтобы избежать его влияния на интенсивность линий исследуемого вещества, регистрация аналитического сигнала осуществляется синхронно с приходом второго импульса. Свечение плазмы, образованной вторым импульсом, гораздо менее интенсивное из-за

сниженной плотности частиц окружающей атмосферы в приповерхностной области. Излучение плазмы образца с помощью двух ахроматических объективов вводится во входной торец сдвоенного световода и направляется в два компактных полихроматора SDH-1 (производство SOLAR LASER SYSTEMS, г. Минск). В SDH-1 используется дифракционная решетка – 1200 штр/мм, при этом среднее значение обратной линейной дисперсии составляет 5,3 нм/мм, спектральное разрешение – 0,12 нм. Рабочий диапазон первого из полихроматоров – 190–340 нм, второго – 265–800 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).

Все эксперименты как при использовании электрических разрядов, так и лазерных импульсов, проводились в воздухе при нормальном атмосферном давлении без предварительной химической и механической подготовки поверхности образцов, что максимально отвечает требованиям к источникам возбуждения спектров при спектральном анализе объектов в промышленности. Деструкция поверхности измерялась на микроинтерферометре Линника МИИ-4, абсолютная погрешность при этом составляла  $\pm 3$  мкм, кроме того, оценивался такой параметр, как равномерность испарения вещества образца со всей облучаемой поверхности. Важным фактором, принимаемым во внимание при сравнении электрических разрядов и лазерных импульсов, была возможность одновременного определения концентрации всех компонентов сплава как металлов, так и неметаллов, при этом интенсивность аналитических линий элементов должна в несколько раз превышать уровень фона.

### Обсуждение результатов

При сравнении различных источников возбуждения спектров при прямом

количественном анализе многокомпонентных образцов использовались стандартные генераторы искры и дуги, параметры которых соответствуют наиболее распространенным в заводских и научно-исследовательских лабораториях для атомно-эмиссионной спектроскопии. Фотографии образца, диаметром 3 см, а также снимки его поверхности с увеличением в 300 раз, полученные с помощью микроинтерферометра Линника, приведены на рис. 1. При использовании дуги испарение вещества происходит неравномерно по облучаемой площади, причем размеры ее достигают 4 мм, глубина – сотни микрометров.

Таким образом, минимальная деструкция поверхности образца имеет место при воздействии высоковольтной искры, однако, проведенные спектральные измерения показали, что данный источник возбуждения можно использовать исключительно для определения концентрации макрокомпонентов, содержание которых составляет несколько десятков процентов. Искра не дает возможности определить концентрацию легирующих элементов и примесей, а также сравнить содержание компонентов в микронеоднородностях и остальных областях образца. Кроме того, необходимо отметить, что при электрическом возбуждении спектров невозможно зафиксировать место деструкции – разряд может перемещаться по поверхности, испаряя вещество не только из микронеоднородности, но и из соседних зон.

Проведенные исследования показали, что при использовании лазерных импульсов радиус эрозионного пятна в зависимости от энергии излучения можно изменять от 50 до 200 мкм. Переход от одиночных к сдвоенным лазерным импульсам, при неизменной энергии и мощности излучения, приводит к увеличению глубины кратера на поверхности образца в 1,2-1,5 раза, однако его диаметр остается при этом неизменным [1]. При исследовании неоднородных объектов необходимо принимать во внимание, что степень деструкции поверхности зависит и от теплофизических

свойств вещества, в частности толщина испаряемого лазерным излучением слоя снижается при увеличении теплоты плавления материала.

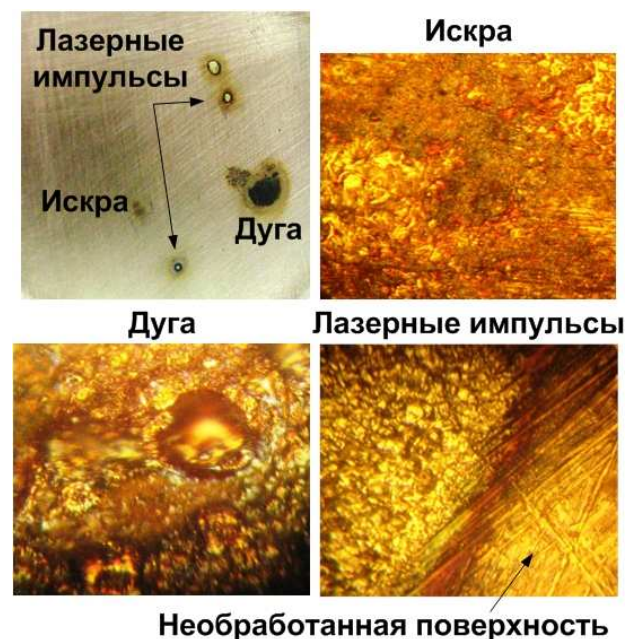


Рис. 1. Фотографии образца, диаметром 3 см, а также снимки его поверхности после воздействия электрической искры, дуги и лазерных импульсов с увеличением в 300 раз, полученные с помощью микроинтерферометра Линника.

Таким образом, одиночные лазерные импульсы обеспечивают минимальное повреждение поверхности при анализе и позволяют анализировать микронеоднородности диаметром 50 мкм и глубиной 3 мкм. Переход к двухимпульсному испарению вещества и возбуждению спектров атомов при неизменной суммарной энергии излучения приводит к многократному (от 5 до 10 раз) росту интенсивности спектральных линий всех компонентов образца [2]. Это приводит к увеличению чувствительности метода и снижению погрешности количественного анализа. Исследования влияния параметров лазерного излучения на динамику интенсивностей спектральных линий металлов и неметаллов, а также на степень деструкции поверхности, позволило определить три основные причины роста аналитического сигнала – рис. 2 [3]:

- дополнительное возбуждение плазмы, образованной первым импульсом, излучением второго импульса;
- испарение вещества вторым импульсом с области поверхности образца, предварительно прогретой первым импульсом;
- испарение вторым импульсом вещества в приповерхностную область с пониженной плотностью частиц и повышенной температурой вследствие сверхзвукового распространения переднего фронта плазмы, образованной первым импульсом.

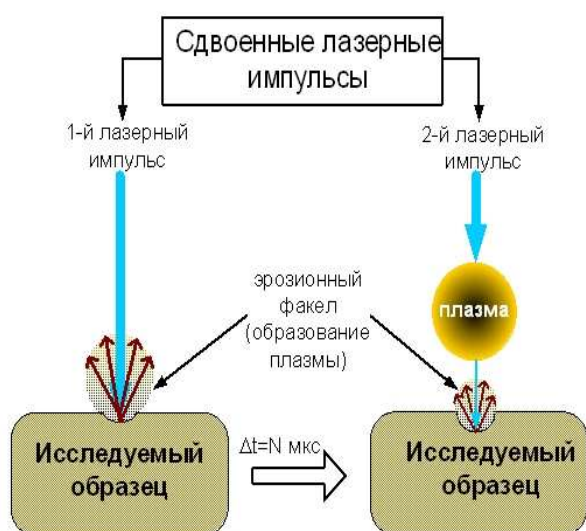


Рис. 2. Схема испарения вещества образца и возбуждения спектров излучением сдвоенных лазерных импульсов, смещенных во времени на микросекундные интервалы.

Важной особенностью сдвоенных лазерных импульсов, смещенных во времени на микросекундные интервалы, как источников возбуждения спектров является возможность определения концентрации элементов труднодетектируемых другими стандартными методами анализа при измерении образцов в атмосфере воздуха при нормальном давлении [4]. Для примера на рис. 3 приведены фрагменты спектров углерода и бериллия, зарегистрированных при одноимпульсном и двухимпульсном лазерном воздействии.

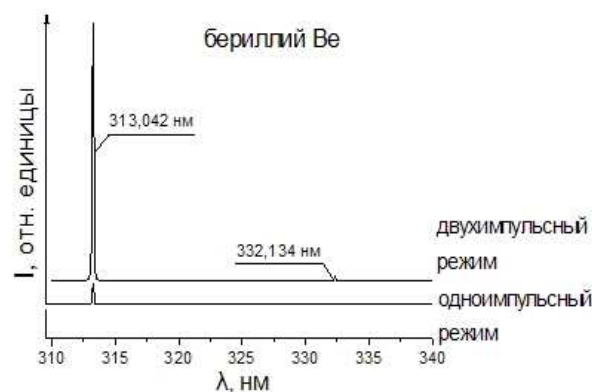
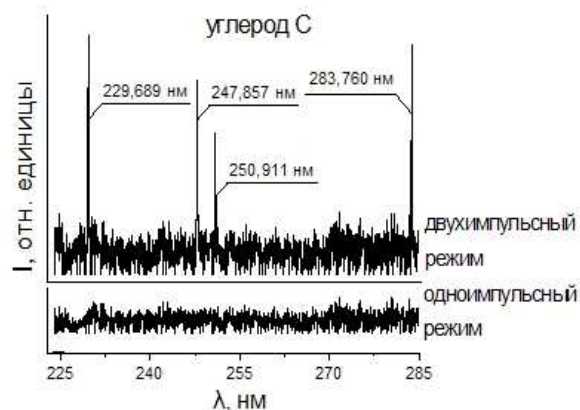


Рис. 3. Фрагменты спектров углерода и бериллия, зарегистрированные при одноимпульсном и двухимпульсном лазерном воздействии.

При анализе металлов переход от одноимпульсного к двухимпульсному режиму приводит к многократному увеличению интенсивностей спектральных линий, однако определить углерод при использовании одиночных лазерных импульсов невозможно. Это связано с тем, что атомы данного элемента, поступая в приповерхностную область, вступают во взаимодействие с кислородом и азотом окружающего воздуха и образуют молекулярные соединения CO, CO<sub>2</sub>, CN. При двухимпульсном воздействии, испаренный вторым импульсом в область с пониженной плотностью частиц углерод успевает быть зарегистрированным до того, как вступит в химические реакции.

Объектом исследования являлись поперечные срезы стальной катанки производства РУП «Белорусский металлургический завод», г. Жлобин, Беларусь. В образцах визуально обнаружены

неоднородности диаметром 100-150 мкм, более темные по сравнению с основным объемом катанки. Двухимпульсный лазерный атомно-эмиссионный количественный анализ данных микро-неоднородностей показал, что в них содержится:

- в 2,5 раза больше хрома Cr, чем в светлой основе (0,091 и 0,036 % соответственно);
- в 1,2 раза больше марганца Mn (1,21 и 0,98 %);
- в 4 раза больше меди Cu (0,84 и 0,21 %);
- в 2 раза больше никеля Ni (0,28 и 0,13 %).

Таким образом, можно сделать вывод, что кристаллизация расплава углеродистой стали начинается на легирующих элементах и примесях данного сплава.

## Выводы

Проведенные исследования показали, что двухимпульсная лазерная спектроскопия обладает целым рядом преимуществ по сравнению со стандартными методами прямого количественного анализа многокомпонентных неоднородных объектов:

- локальность деструкции поверхности образца – глубина повреждения 5 мкм, диаметр 50÷150 мкм;
- возможность проведения анализа без предварительной химической и механической подготовки поверхности образца в атмосфере воздуха при нормальном давлении;
- возможность определения концентрации таких элементов, как углерод и бериллий, труднодетектируемых другими методами.
- высокая чувствительность – определение концентрации элементов до  $10^{-4}$  %.

Стаття надійшла до редакції 30.05.2011

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермалицкая К.Ф. Молодежь в науке // Вести НАН Беларуси – 2009. – 2010. – 132.
2. Ермалицкая К.Ф., Воропай Е.С., Зажогин А.П. // ЖПС 77. – 2010. – 165.
3. Воропай Е.С., Ермалицкая К.Ф., Зажогин А.П. и др. // Вест. БГУ 1. – 2009. – 14.
4. Ермалицкая К.Ф. // БГУ 2. – 2010. – 14.

K.F. Ermalitskaia

Belarusian State University, 220030, Belarus, Minsk, pr. Nezavisimosti, 4

e-mail: [ermalitskaya@gmail.com](mailto:ermalitskaya@gmail.com)

## DOUBLE PULSE LASER ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY OF HETEROGENEOUS OBJECTS

A comparison of an electric arc, spark, single and double laser pulses for substance evaporation and spectra excitation during direct analysis of microheterogeneities was performed. The method of quantitative analysis of multicomponent heterogeneous objects by double pulse laser atomic emission spectroscopy was developed. The method allows to determine simultaneously the concentrations of the basic alloy component, addition elements and impurities.

**Key words:** electric arc, laser pulses, microheterogeneity, atomic-emission spectroscopy, an alloy component.

К.Ф. Єрмаліцкая

Білоруський державний університет, 220030, Білорусь, Мінськ, пр. Незалежності, 4  
e-mail: [ermalitskaia@gmail.com](mailto:ermalitskaia@gmail.com)

## ДВУХІМПУЛЬСНА ЛАЗЕРНА АТОМНО-ЕМІСІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ НЕОДНОРІДНИХ ОБ'ЄКТІВ

Проведено порівняння електричної дуги, іскри, одиночних і здвоєних лазерних імпульсів як джерел випаровування речовини зразка і збудження спектрів атомів елементів при прямому аналізі мікронеоднорідностей. Розроблено методику кількісного аналізу багатокомпонентних неоднорідних об'єктів методом двухімпульсної лазерної атомно-емісійної спектроскопії, що дозволяє одночасно визначати концентрацію основного компонента, легуючих елементів і домішок.

**Ключові слова:** електрична дуга, лазерні імпульси, мікронеоднорідність, атомно-емісійна спектроскопія, легуючий елемент.