



بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



شناسایی و تحلیل گسیل‌های مولکولی TiO و AlO در دی‌اکسیدتیتانیوم و نمونه‌های آلیاژی آلومینیوم و اینکونل با روش بیناب‌نمایی فروشکست القایی لیزری

مرضیه همتی فارسانی^۱، سید جبار موسوی^۲، سید محمدرضا دربانی^۱، عبدا... اسلامی مجد^۱، محمود سلطان‌الکتابی^۲

^۱ پژوهشکده علوم و فناوری اپتیک و لیزر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان

^۲ گروه پژوهشی اپتیک کوانتومی، گروه فیزیک، دانشگاه اصفهان، اصفهان

چکیده- گذارهای مولکولی TiO در پلاسمای آلیاژهای اینکونل و آلومینیوم و همچنین دی‌اکسیدتیتانیوم با استفاده از روش $LIBS$ شناسایی شدند. وابستگی شدت این گذارها به نوع ماده مورد مطالعه مشاهده شد. باندهای مختلف گسیل مولکولی AlO در پلاسمای آلومینیوم شناسایی و مکانیسم‌های شکل‌گیری این ترکیب مولکولی ارائه گردید. تأثیر تغییر انرژی لیزر بر شدت گسیل‌های مولکولی TiO و خطوط اتمی Ti در پلاسمای اینکونل بررسی شد. افزایش شدت گسیل‌های مولکولی TiO در اثر افزایش شدت خطوط اتمی Ti مشاهده شد.

کلید واژه- آلومینیوم، اینکونل، دی‌اکسیدتیتانیوم، گسیل‌های مولکولی TiO و AlO ، $LIBS$

Identification and analysis of molecular emissions of TiO and AlO in Al and In alloys and TiO_2 by LIBS technique

M. Hemati Farsani¹, S. J. Mousavi², S. M. R. Darbani¹, A. Eslami Majd¹, M. Soltanolkotabi²

¹ Optics & Laser Science and Technology Research Center, Malek Ashtar University of Technology, Isfahan

² Quantum Optics Research Group, Department of Physics, University of Isfahan, Isfahan

Abstract- Molecular transitions of TiO in plasma of Al and In alloys as well as TiO_2 have been identified by LIBS technique. Intensity dependence of these transitions to type of material has been observed. Different bands of AlO molecular emission in Al plasma have been identified and formation mechanisms of this molecular species has been represented. The effect of laser energy variation on TiO molecular emissions and Ti atomic lines intensity in plasma of In has been investigated. Increasing intensity of TiO molecular emissions subsequent increasing intensity of Ti atomic lines intensity have been observed.

Keywords: Aluminum, Inconel, LIBS, Molecular emissions of TiO and AlO , Titanium dioxide.

¹Laser Induced Breakdown Spectroscopy

۱- مقدمه

بیناب‌نمایی فروشکست القایی لیزری (LIBS) روش آنالیز چندعنصری برای شناسایی و تحلیل نمونه‌های جامد، مایع و گاز بوده که عدم‌نیاز به آماده‌سازی اولیه و پاسخ‌های سریع و با دقت از ویژگی‌های آن است [۱]. به‌منظور توسعه حوزه کاربردی این روش، در سالهای اخیر تلاش‌های چشمگیری برای استفاده از نتایج آن در تحلیل بیناب‌های مولکولی انجام شده است [۲]. مولکول TiO باندهای مولکولی زیادی دارد که در سرتاسر بیناب با یکدیگر همپوشانی داشته و شناسایی صحیح باندهای مولکولی آن را دشوار می‌سازد [۳]. از گذارهای مولکولی TiO در نجوم برای تعیین فراوانی اکسیژن، طبقه‌بندی و اندازه‌گیری دمای ستارگان استفاده می‌شود [۴]. مولکول AIO بواسطه داشتن تعداد زیادی حالت الکترونی شناخته شده مانند $C^2\Pi_r$ ، $B^2\Sigma^+$ ، $A^2\Pi_i$ ، $X^2\Sigma^+$ از اهمیت خاصی برخوردار است که در این‌میان شدیدترین گذار مشاهده‌شده مربوط به باند $(0,0)$ $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ است [۵]. شناسایی خطوط اتمی Al و گسیل‌های مولکولی AIO با استفاده از LIBS در تشخیص سریع تراشه‌های آلومینیوم در خطوط تولید کارخانه‌های بازیافت بکار می‌رود [۶]. در این تحقیق از روش LIBS برای شناسایی باندهای مولکولی TiO و AIO در دی‌اکسیدتیتانیوم و نمونه‌های آلیاژی آلومینیوم ۶۰۶۱ و اینکونل ۷۱۸ استفاده شد. علاوه‌بر تأثیر نوع ماده، اثر انرژی لیزر بر شدت خطوط بینایی و گسیل‌های مولکولی و همچنین وابستگی شدت گسیل‌های مولکولی TiO به شدت خطوط اتمی تیتانیوم نیز بررسی گردید.

۲- مواد و چیدمان آزمایش

دی‌اکسید تیتانیوم بکاررفته در این پژوهش ساخت شرکت AR و با خلوص ۹۹٪ بوده که بصورت قرص مورد آنالیز قرارگرفت. نمونه‌های آلیاژی اینکونل ۷۱۸ و آلومینیوم ۶۰۶۱ از شرکت ASM تهیه شد. عناصر اصلی و جزئی تشکیل‌دهنده این آلیاژها همراه با درصدوزنی در جدول ۱ نشان داده شده است [۷]. لیزر Q سوئیچ Nd:YAG با طول موج ۱۰۶۴nm، انرژی ۱۰۰mJ و پهنای تب 7 ± 2 ns جهت تولید پلاسمای نمونه استفاده شد. از بیناب‌سنج مدل 20-01-13-A ساخت شرکت Avantes که

قابلیت بیناب‌نگاری در ناحیه طول‌موجی ۱۸۰ تا ۱۱۵۷ نانومتر را دارا بود، جهت ثبت تابش نشری پلاسمای استفاده شد. از یک مدار تأخیرانداز الکترونیکی با قابلیت اعمال تأخیر تا حدود ۵ میکروثانیه جهت دریافت گسیل‌های مولکولی با بیشینه شدت استفاده شد.

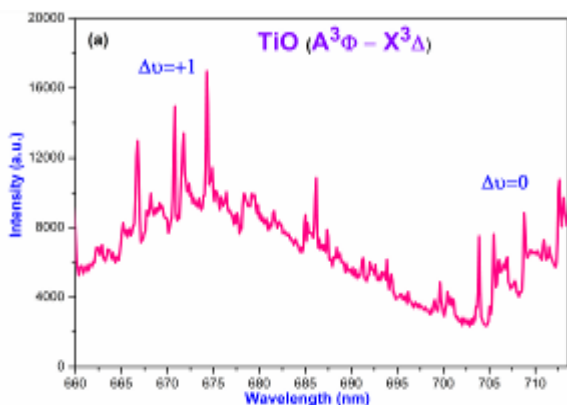
جدول ۱: درصدوزنی عناصر تشکیل‌دهنده اینکونل ۷۱۸ و آلومینیوم ۶۰۶۱

| نام عنصر | درصدوزنی در اینکونل ۷۱۸ | درصدوزنی در آلومینیوم ۶۰۶۱ |
|----------|-------------------------|----------------------------|
| Ni | ۵۰-۵۵ | - |
| Fe | ۱۷ | - |
| Cr | ۱۷-۲۱ | ۰/۰۴-۰/۳۵ |
| Ti | ۰/۶۵-۱/۱۵ | ۰/۱۵ |
| Al | ۰/۲-۰/۸ | ۹۵/۸-۹۸/۶ |
| Nb | ۴/۷۵-۵/۵ | - |
| Mb | ۲/۸-۳/۳ | - |
| Si | - | ۰/۴-۰/۸ |
| Mn | - | ۰/۱۵ |
| Mg | - | ۰/۸-۱/۲ |
| Cu | - | ۰/۱۵-۰/۴ |

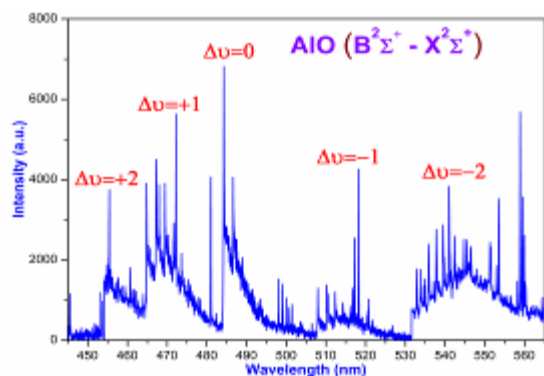
۳- بحث و تحلیل

۳-۱- شناسایی باندهای مولکولی TiO

باندهای گسیلی $TiO\gamma(A^3\Phi \rightarrow X^3\Delta)$ و $TiO\gamma'(B^3\Pi \rightarrow X^3\Delta)$ مربوط به گسیل‌های مولکولی مختلف TiO آلیاژی اینکونل ۷۱۸ بترتیب در شکل‌های ۱.a و ۱.b نشان داده شده‌است.

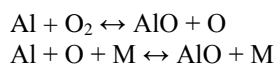


درصد خلوص ۹۹٪ دی‌اکسیدتیتانیوم و بواسطه آن بالا بودن مقدار غلظت تیتانیوم موجود در آن و همچنین اختلاف درصدوزنی عنصر تیتانیوم (۱/۱۵-۰/۶۵) در اینکونل و ۰/۱۵ در آلومینیوم)، روند کاهشی شدت گسیل‌های مولکولی متناظر را توجیه می‌نماید. با توجه به انجام آزمایش در شرایط اتمسفری آزمایشگاه بازترکیب اتم‌های تیتانیوم برانگیخته‌شده از پلاسمای نمونه‌های مورد مطالعه با اکسیژن ناشی از پلاسمای هوا تشکیل مولکول‌های TiO را ممکن می‌سازد. بیناب گسیل مولکولی ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) در AIO در آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ متناظر با پنج باند ارتعاشی از $\Delta v=+2$ تا $\Delta v=-2$ در محدوده بینابی ۴۵۰-۵۶۰nm در شکل ۳ نشان داده شده است. عدم وجود آلومینیوم در نمونه دی‌اکسیدتیتانیوم و همچنین زیاد بودن خطوط اتمی در بیناب گسیلی اینکونل ۷۱۸ دلیل عدم مقایسه بین شدت‌های گسیلی AIO در این ناحیه بینابی است.

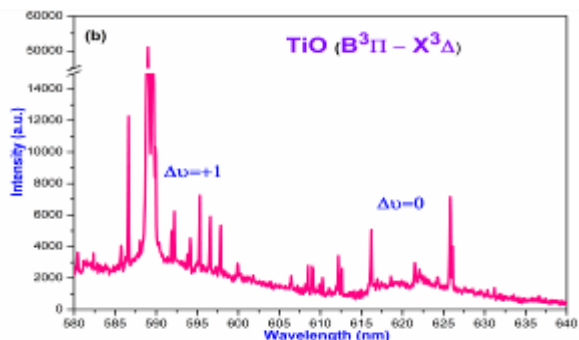


شکل ۳: باندهای ارتعاشی گسیل مولکولی AIO در آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱

شکل‌گیری گونه‌های مولکولی AIO در فرآیند بازترکیب اتم‌های آلومینیوم جداشده از سطح نمونه با اتم‌ها و یا مولکول‌های اکسیژن عمدتاً از طریق برهمکنش‌های زیر صورت می‌پذیرد [۹].



اتم‌های اکسیژن شرکت‌کننده در فرآیند بازترکیب با اتم‌های آلومینیوم را علاوه بر اتم‌های اکسیژن ناشی از پلاسمای هوا به اتم‌های اکسیژن برانگیخته‌شده موجود در سطح نمونه به علت اکسیدشدن سطح نیز می‌توان نسبت داد [۱۰].

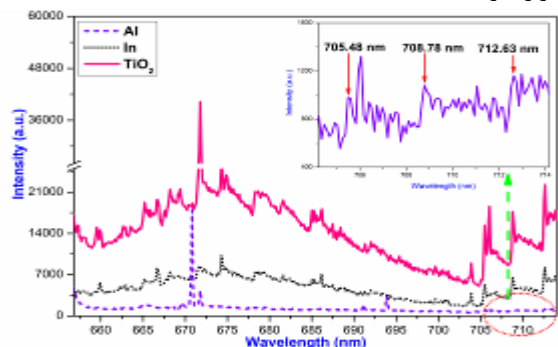


شکل ۴: گسیل‌های مولکولی آلیاژ اینکونل ۷۱۸ - a: TiO γ و b: TiO γ'

باندهای ارتعاشی $\Delta v=0$ و $\Delta v=+1$ در نواحی بینابی ۶۶۰-۶۸۰nm و ۷۰۵-۷۱۵nm مربوط به $TiO \gamma$ و $\Delta v=+1$ و $\Delta v=0$ در نواحی ۵۸۰-۶۰۰nm و ۶۱۵-۶۴۰nm مربوط به $TiO \gamma'$ است [۳]. با افزایش $|\Delta v|$ کاهش شدت باندهای ارتعاشی انتظار می‌رود [۴]، اما بدلیل تنوع و گستردگی خطوط اتمی مربوط به عناصر تشکیل‌دهنده اینکونل ۷۱۸ از جمله ظاهرشدن خطوط اتمی تیتانیوم با طول موج‌های ۵۸۶/۶۴nm، ۵۹۵/۳۱nm و ۶۷۴/۵۵nm و خطوط اتمی سدیم با طول موج‌های ۵۸۸/۹۹nm و ۵۸۹/۵۵nm در نواحی بینابی ۶۶۰-۶۸۰nm (باند $\Delta v=+1$ $TiO \gamma$) و ۵۸۰-۶۰۰nm (باند $\Delta v=+1$ $TiO \gamma'$) انتظار فوق برآورده نشد [۸].

۳-۲- گسیل‌های مولکولی $TiO \gamma$ و AIO در نمونه‌های مختلف

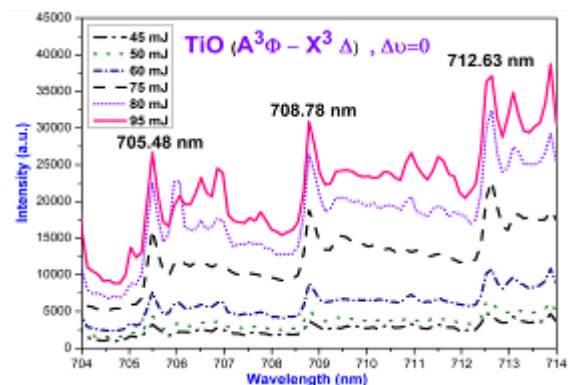
بیناب نمونه‌های دی‌اکسیدتیتانیوم، آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ و اینکونل ۷۱۸ در محدوده بینابی ۶۶۰-۷۱۵nm به‌منظور بررسی تأثیر نوع ماده بر شدت گسیل‌های مولکولی $TiO \gamma$ ، در شکل ۲ نشان داده شده است. شدت بیناب گسیل مولکولی برای دی‌اکسیدتیتانیوم بیشینه و برای آلیاژهای اینکونل ۷۱۸ و آلومینیوم ۶۰۶۱ در مراتب بعدی قرار دارد.



شکل ۲: گسیل‌های مولکولی $TiO \gamma$ در نمونه‌های مختلف

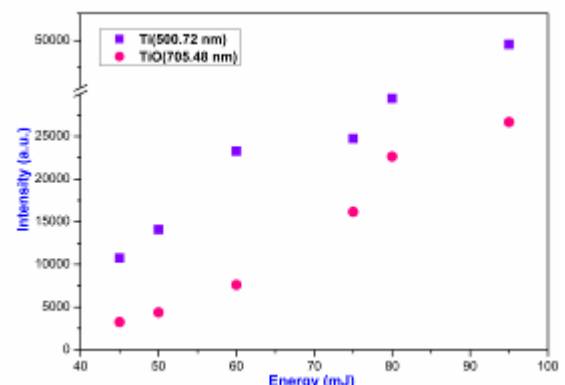
۳-۳- بررسی تأثیر انرژی لیزر بر شدت خطوط اتمی و گسیل‌های مولکولی

تغییرات شدت بینایی باند ارتعاشی $\Delta v=0$ گسیل مولکولی γ TiO در نمونه اینکونل ۷۱۸ در بازه‌های مختلف انرژی در شکل ۴ دیده می‌شود. با افزایش شدت لیزر میزان کندی لیزری نمونه بیشتر شده و بواسطه آن میزان عناصر ترکیبات آلیاژی از جمله تیتانیوم در پلاسمای حاصل نیز افزایش پیدا کرده که در اثر آن فرایندهای بازترکیبی و شدت گسیل‌های مولکولی افزایش می‌یابد.



شکل ۴: تغییرات شدت گسیل مولکولی γ TiO بر حسب انرژی‌های مختلف در آلیاژ اینکونل ۷۱۸

وابستگی مستقیم شدت خط اتمی $500.72/72\text{nm}$ تیتانیوم و گذار مولکولی (۲،۲) در طول موج $705.48/48\text{nm}$ به انرژی لیزر در شکل ۵ ترسیم شده است. از طرفی روند افزایشی شدت گسیل‌های مولکولی با افزایش شدت خطوط اتمی در شکل ۵ مشاهده می‌شود.



شکل ۵: وابستگی شدت خط اتمی تیتانیوم و گسیل‌های مولکولی

۴- نتیجه‌گیری

باند‌های مختلف گسیل‌های مولکولی TiO در نمونه‌های آلیاژی اینکونل ۷۱۸، آلومینیوم ۶۰۶۱ و همچنین

دی‌اکسید تیتانیوم با استفاده از روش LIBS آشکارسازی شدند. گسیل‌های مولکولی AIO در تابش پلاسمای آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ مشاهده و مکانیسم شکل‌گیری آنها ارائه گردید. وابستگی شدت گسیل‌های مولکولی γ TiO به نوع ماده مورد مطالعه و انرژی لیزر و همچنین افزایش شدت گسیل‌های مولکولی TiO در اثر افزایش شدت اتمی Ti که نشان‌دهنده بیشتر شدن تعداد اتم‌های تیتانیوم موجود در فرآیند بازترکیب با اتم‌های اکسیژن هوا و در نتیجه افزایش گونه‌های مولکولی TiO و شدت‌های مربوطه است، دیده شد.

سپاسگزاری

از پرسنل پژوهشکده علوم و فناوری اپتیک و لیزر دانشگاه صنعتی مالک اشتر که ما را در انجام این پژوهش یاری نموده‌اند، سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

- [1] Miziolek A W., Palleschi V., Schechter I., *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, Cambridge University Press, New York, 2006.
- [2] Parigger C G., *Atomic and molecular emissions in laser-induced breakdown spectroscopy*, **Spectrochim Acta. B.** 79-80 (2013) 4-16.
- [3] Woods A C., Parigger C G., Keszler A, Nemes L., Hornkohl J O., *Analysis of TiO Spectral Transitions in Laser-induced and Radio-frequency Thermal Plasmas*, **IRAMP.** 3 (2012) 51-59.
- [4] Woods A C., Parigger C G., Hornkohl G.O., *Measurement and analysis of titanium monoxide spectra in laser-induced plasma*, **Opt. Lett.** 37 (2012) 5139-5141.
- [5] Chaudhari M M., Londeh C T., Behere S H., *Determination of rotational temperature of AIO from the $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ system*. **PRAMANA. J. Phys.** 66 (2006) 596-600.
- [6] Noll R., Sturm V., Aydin Ü., Eilers D., Gehlen C., Höhne M., Lamott A., Makowe J., Vrenegor J., *Laser-induced breakdown spectroscopy-From research to industry, new frontiers for process control*. **Spectrochim Acta. B.** 63 (2008) 1159-1166.
- [7] ASM Aerospace Specification Metals, <http://asm.matweb.com/>
- [8] Ahmad K., Tawfik W., Farooq W A., Singh J. P., *Analysis of alumina-based titanium carbide composites by laser-induced breakdown spectroscopy*, **Appl. Phys. A.** 014 (2014) 8544-8547.
- [9] Yuasa S., Zhu Y., Sogo S., *Ignition and combustion of aluminum in oxygen/nitrogen mixture streams*, **Combust. Flame.** 108 (1997) 387-390.
- [10] Cremers D A., Radziemski L J., *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 2006.