

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 دی اکسیدتیتانیوم و نمونههای آلیاژی آلومینیوم و اینکونل با روش بینابنمایی فروشکست القایی لیزری

مرضيه همتي فارساني٬، سيد جبار موسوي٬، سيد محمدرضا درباني٬، عبدا... اسلامي مجد٬، محمود سلطان الكتابي٬

<sup>۱</sup> پژوهشکده علوم و فناوری اپتیک و لیزر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان

<sup>۲</sup> گروه پژوهشی اپتیک کوانتومی، گروه فیزیک، دانشگاه اصفهان، اصفهان

چکیده– گذارهایمولکولی 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 گسیلمولکولی AlO در پلاسمای آلومینیوم شناسایی و مکانیسمهای شکلگیری این ترکیب مولکولی ارائه گردید. تأثیر تغییر انرژی لیزر بر شدت گسیلهایمولکولی TiO و خطوط اتمی Ti در پلاسمای اینکونل بررسی شد. افزایش شدت گسیلهایمولکولی و TiO در اثر افزایش شدت خطوط اتمی Ti مشاهده شد.

كليد واژه- آلومينيوم، اينكونل، دىاكسيدتيتانيوم، گسيلهاى مولكولى TiO و AlO. LIBS،

# Identification and analysis of molecular emissions of TiO and AlO in Al and In alloys and TiO<sub>2</sub> by LIBS technique

M. Hemati Farsani<sup>1</sup>, S. J. Mousavi<sup>2</sup>, S. M. R. Darbani<sup>1</sup>, A. Eslami Majd<sup>1</sup>, M. Soltanolkotabi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Optics & Laser Science and Technology Research Center, Malek Ashtar University of Technology, Isfahan

<sup>2</sup> 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.

<sup>1</sup>Laser Induced Breakdown Spectroscopy

#### ۱– مقدمه

بينابنمايي فروشكست القايي ليزري(LIBS) أ روش آناليز چندعنصری برای شناسایی و تحلیل نمونههای جامد، مايع و گاز بوده که عدمنياز به آمادهسازى اوليه و پاسخهاى 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 باندهایمولکولی آنرا دشوار می سازد[۳]. از گذارهای مولکولی TiO در نجوم برای تعیین فراوانی اکسیژن، طبقهبندی و اندازه گیری دمای ستارگان استفاده می شود [۴]. مولکول AIO بواسطه داشتن تعداد زیادی حالت الکترونی شناخته شده مانند $\Delta^2 \Gamma_i$  مانند $B^2 \Sigma^+$ ،  $A^2 \Pi_i$ ،  $X^2 \Sigma^+$  مانند خاصی برخوردار است که در اینمیان شدیدترین گذار مشاهده شده مربوط به باند  $B^2\Sigma^+ \longrightarrow X^2\Sigma^+$  است[۵]. شناسایی خطوط اتمیAI و گسیلهای مولکولی AlO 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 AlO در دی کسیدتیتانیوم و نمونههای آلیاژی آلومینیوم۶۰۶۱ و اینکونل۷۱۸ استفاده شد. علاوهبر تأثیر نوع ماده، اثر انرژی لیزر بر شدت خطوط بینابی و گسیلهایمولکولی و همچنین وابستگی شدت گسیلهای مولکولی TiO به شدت خطوط اتمی تیتانیوم نیز بررسی گردید.

# ۲- مواد و چیدمان آزمایش

دی اکسید 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 تشکیل دهنده این آلیاژها همراه با درصدوزنی در جزئی تشکیل دهنده این آلیاژها همراه با درصدوزنی در جدول ۱ نشان داده شده است[۷]. لیزر Qسوئیچ بدول ۱ با طول موج ۱۰۶۴nm، انرژی I۰۰mL و پهنای تپ Nd:YAG با طول موج ۱۰۶۴nm، انرژی I۰۰mL و پهنای تپ ۲ns تولید پلاسمای نمونه استفاده شد. از بیناب سنج مدل A-10-10-00 ساخت شرکت Avantes که

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

جدول۱: درصدوزنی عناصر تشکیلدهنده اینکونل۷۱۸ و آلومینیوم۶۰۶۱

نام عنصر	درصدوزنی در	درصدوزنی در
	اینکونل۷۱۸	آلومينيوم۶۰۶۱
Ni	۵۰-۵۵	_
Fe	١٧	-
Cr	۱۷–۲ I	•/•۴-•/۳۵
Ti	•/&۵-1/1۵	•/10
Al	•/Y-•/A	۹۵/۸–۹۸/۶
Nb	$r/V\Delta-\Delta/\Delta$	-
Mb	$r/\lambda-r/r$	-
Si	-	• / ۴- • / X
Mn	-	٠/١۵
Mg	-	<ul> <li>/∧- ۱/۲</li> </ul>
Cu	-	•/\ <b>\</b> -•/۴

### ۳- بحث و تحليل

## TiO شناسایی باندهای مولکولی

باندهای گسیلی(B<sup>3</sup>Π→X<sup>3</sup>Δو (B<sup>3</sup>Π→X<sup>3</sup>Δ)'TiOγ مربوط به گسیلهای مولکولی مختلف TiO آلیاژ اینکونل ۷۱۸ بترتیب در شکلهای ۱.۵ و ۱.۴ نشان دادهشدهاست.





باندهای ارتعاشی  $1+=\Delta v=0$  و  $\Delta v=0$  در نواحی بینابی TiO γ و ۲۰۵–۷۰۵ و ۲۱۵nm مربوط به TiO γ و  $\delta v=+1$  و  $\delta v=0$  در نواحی  $\delta v=-$ ۰۸۳ و  $\delta v=+1$ مربوط به ' $\gamma$  TiO است[۳]. با افزایش  $|\Delta v|$  کاهش شدت باندهای ارتعاشی انتظار می رود [۴]، اما بدلیل تنوع و گستردگی خطوط اتمی مربوط به عناصر تشکیل دهنده اینکونل۷۱۸ از جمله ظاهرشدن خطوط اتمی تیتانیوم با طول موجهای ۵۹۵/۳۱nm، ۵۸۶/۶۴nm و ۵۹۵/۳۱nm و خطوط اتمی سدیم با طولموجهای ۵۸۸/۹۹nm و  $\Delta v = +1$  در نواحی بینابی ۶۶۰-۶۸۰nm در نواحی بینابی ۵۸۹/۵۵nm و TiO  $\gamma$  (TiO  $\gamma'$   $\Delta v = +1$  (باند TiO  $\gamma'$  ) و TiO  $\gamma$ فوق برآورده نشد[۸].

# ۲-۳- گسیلهایمولکولیγ TiO و AlO در نمونههای مختلف

بيناب نمونههای دی اکسیدتیتانیوم، آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ و اینکونل۷۱۸ در محدوده بینابی ۷۱۵m–۶۶۰ بهمنظور بررسی تأثیر نوع ماده بر شدت گسیلهای مولکولیγ TiO، در شکل۲ نشان داده شده است. شدت بیناب گسیلمولکولی برای دیاکسیدتیتانیوم بیشینه و برای آلیاژهای اینکونل۷۱۸ و آلومینیوم۶۰۶۱ در مراتب بعدی قرار دارد.



شکل۲: گسیلهای مولکولی ۲iOγ در نمونههای مختلف

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 مولكولى متناظر را توجيه مىنمايد. با توجه به انجام آزمایش در شرایط اتمسفری آزمایشگاه بازترکیب اتمهای تیتانیوم برانگیخته شده از پلاسمای نمونه های مورد مطالعه با اکسیژن ناشی از پلاسمای هوا تشکیل مولکولهای TiO  $(B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+)$  را ممکن می سازد. بیناب گسیل مولکولی ( $X^2\Sigma^+$ AlO در آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ متناظر با پنج باند ارتعاشی از  $\Delta v=+2$  تا  $\Delta v=-\Delta v$ در محدوده بینابی  $\Delta v=+2$  در شکل۳ نشان داده شده است. عدم وجود آلومینیوم در نمونه دی کسیدتیتانیوم و همچنین زیاد بودن خطوط اتمی در بیناب گسیلی اینکونل۷۱۸ دلیل عدم مقایسه بین شدتهای گسیلی AlO در این ناحیه بینابی است.



شکل۳: باندهای ارتعاشی گسیلمولکولیAIO در آلیاژ آلومینیوم۶۰۶۱

شکل گیری گونههای مولکولی AIO در فرآیند بازترکیب اتمهای آلومینیوم جداشده از سطح نمونه با اتمها و یا مولکولهای اکسیژن عمدتاً از طریق برهمکنشهای زیر صورت مي پذيرد[٩].

#### $Al + O_2 \leftrightarrow AlO + O$ $Al + O + M \leftrightarrow AlO + M$

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

# ۳-۳- بررسی تأثیر انرژی لیزر بر شدت خطوط اتمی و گسیلهایمولکولی

تغییرات شدت بینابی باند ارتعاشی 0=۷۵ گسیل مولکولی γ TiO در نمونه اینکونل ۷۱۸ در بازههای مختلف انرژی در شکل ۴ دیده می شود. با افزایش شدت لیزر میزان کندگی 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 گسیل های مولکولی افزایش می یابد.



شکل۴: تغییرات شدت گسیلمولکولی γ TiO برحسب انرژیهای مختلف در آلیاژ اینکونل۷۱۸

وابستگی مستقیم شدت خط اتمی ۵۰۰/۷۲nm تیتانیوم و گذارمولکولی(۲،۲) در طولموج ۷۰۵/۴۸nm به انرژی لیزر در شکل۵ ترسیم شده است. از طرفی روند افزایشی شدت گسیلهایمولکولی با افزایش شدت خطوط اتمی در شکل۵ مشاهده می شود.



#### ۴- نتیجهگیری

باندهای مختلف گسیلهایمولکولی TiO در نمونههای آلیاژی اینکونل۷۱۸، آلومینیوم۶۰۶۱ و همچنین

دی اکسیدتیتانیوم با استفاده از روش LIBS آشکارسازی شدند. گسیلهای مولکولی AIO در تابش پلاسمای آلیاژ آلومینیوم ۶۰۶۱ مشاهده و مکانیسم شکل گیری 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 خطوط اتمی Ti که نشاندهنده بیشترشدن تعداد اتمهای تیتانیوم موجود در فرآیند بازترکیب با اتمهای اکسیژن هوا و درنتیجه 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

- 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 laserinduced 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 laserinduced plasma, Opt. Lett. 37 (2012) 5139-5141.
- [5] Chaudhari M M., Londeh C T ., Behere S H., Determination of rotational temperature of AlO 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, <u>http://asm. matweb.</u> <u>com/</u>
- [8] Ahmad K., Tawfik W., Farooq W A., Singh J. P., Analysis of alumina-based titanium carbide composites by laserinduced breakdown spectroscopy, Appl. Phys. A. 014 (2014) 8544-8547.
- 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.