



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00626

(22) Data de depozit: 07/09/2017

(41) Data publicării cererii:  
29/03/2019 BOPI nr. 3/2019

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL PENTRU FIZICA  
LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI -  
INFLPR, STR. ATOMIȘTILOR NR. 409,  
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:  
• CRĂCIUN VALENTIN,  
CALEA FLOREASCA NR.208 A, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• AXENTE EMANUEL, STR.HĂȚIȘULUI  
NR.5, BL.H 12, SC.B, ET.4, AP.28,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

## (54) PROCEDEU OPTIC PENTRU MONITORIZAREA ȘI CONTROLUL *IN SITU* ȘI ÎN TIMP REAL A COMPOZIȚIEI OȚELURILOR

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un dispozitiv optic și la un procedeu pentru monitorizarea și controlul *in situ* și în timp real a compoziției oțelurilor topite din instalații de degazare, aplicat aerosolilor extrași din topitură. Sistemul optic, conform invenției, cuprinde: o sursă laser Nd:YAG care emite pulsuri la lungimile de undă de 1064 nm, 532 nm, 355 nm și 266 nm, și energii de până la 800 mJ, un sistem optic pentru transportul fasciculului laser, și focalizarea acestuia în fluxul de aerosoli, un sistem optic pentru colectarea radiației emise de plasma generată pe aerosoli, un dispozitiv spectroscopic pentru analiza semnalului optic emis, și un calculator pentru controlul procesului și pentru analiza datelor, care permite identificarea liniilor spectrale de interes, măsurarea intensității acestora, determinarea parametrilor plamei și a compoziției aerosolilor. Procedeu conform invenției constă în analiza aerosolilor extrași din cuptor și antrenați de curgerea de gaz spre pompa de vid, pe toată durata procesului de degazare a oțelurilor, realizându-se continuu corelații și comparații între compoziția aerosolilor măsurați și standardele compoziționale, înregistrate după măsurători prealabile pe probe de oțel cu compoziție certificată.

Revendicări: 2  
Figuri: 4

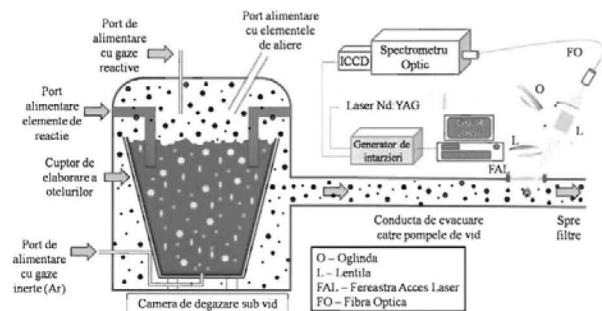


Fig. 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <u>a 2017 00626</u>
Data depozit <u>07-09-2017</u>

### Descriere a brevetului de invenție

#### ***Procedeu optic pentru monitorizarea și controlul in-situ și în timp real a compoziției oțelurilor***

elaborată de

Emanuel AXENTE și Valentin CRACIUN

Ajustarea compoziției oțelurilor lichide în oțelării este denumită generic metalurgie secundară. Pentru o sarjă sunt efectuate analize multiple în timpul elaborării. Există două probleme majore legate de această metodă și pe care prezenta invenție le poate minimiza sau chiar elimina. Prima, prin extragerea materialului în afara liniei de producție, procesul suferă o oprire momentană până ce proba este analizată. În al doilea rând, dacă au fost adăugate materiale pentru aliere și topitura nu a fost suficient de bine amestecată, compoziția poate fi neomogenă iar modificări ulterioare făcute în baza analizelor pe o singură probă s-ar putea să nu conducă la concentrațiile dorite ale elementelor de aliere. Aceste probleme afectează controlul calității și conduc la prelungirea timpului de topire, risipă de materie primă, consum inutil de energie și emisii poluante mari, chiar retopire sau rebutare a întregii șarje.

Propunem astfel implementarea tehnicii de spectroscopie a plasmii induse laser (LIBS) pentru monitorizarea și controlul *in-situ* și în timp real a compoziției oțelurilor prin investigarea aerosolilor evacuați pe durata procesului de elaborare. LIBS este o tehnică de spectroscopie optică ce folosește un puls laser focalizat într-un punct al unei probe dintr-un material solid, lichid sau gaz, având energie de ordinul a zeci sau sute de mJ, pentru a genera o plasmă (străpungere electrică a gazului la suprafața materialului) [1-4]. Străpungerea are loc doar dacă intensitatea pulsului laser depășește o valoare de prag care depinde atât de materialul iradiat cât și de parametri de iradiere (lungime de undă, durată a pulsului, fluentă de iradiere). Plasma indusa laser emite radiație ce poate fi detectată și folosită la obținerea informației calitative și cantitative despre compoziția elementelor țintei iradiate. Analiza constă în măsurarea intensităților de emisie relative ale atomilor, ionilor și moleculelor aflate în plasmă.

Stadiul tehnicii LIBS este prezentat în brevetele US 5847825 A (Dennis R. Alexander, 1998), US20070296966 A1 (Pamela King Benicewicz *et al.*, 2007), WO2010052380 A1



(US008942927 B2) (Jörg Hermann, 2010), RO 125260 B1 (Striber Joakim *et al.* 2011), WO 2015104049 A1 (José Antonio Aguilera and Carlos Aragon, 2015).

Brevetul US 5847825 A se referă la un aparat și metodă pentru detecția și măsurarea concentrației unor urme metalice prin LIBS. Autorul folosește pulsuri laser cu durata femtosecundelor focalizate pe suprafața probei de analizat pentru generarea plasmei, emisia acesteia fiind analizată spectral. Noutatea o reprezintă utilizarea pulsurilor ultra-scurte, ceea ce duce la îmbunătățirea acurateții măsurătorilor.

Brevetul US20070296966 A1 prezintă un aparat de spectroscopie a plasmelor laser și metodă pentru analize în profunzime *in-situ*. Autorii propun un sistem pentru analiza automată, aproape în timp real a compoziției elementare în profunzimea materialelor ce include: un fascicul optic pulsant, transportul acestuia pe suprafața țintei de analizat și generarea plasmei, un sistem spectroscopic de detecție rezolvat în timp și un sistem de achiziție și procesare a datelor pentru analiza elementară în profunzime.

Brevetul WO2010052380 A1 (US008942927 B2) se referă la un sistem și procedeu de analiză cantitativă a compoziției elementare a materialelor prin LIBS. Materialul de analizat este iradiat pentru a genera o plasmă, iar compoziția chimică a acesteia este determinată prin analiza spectrală a radiației acesteia. Liniile de emisie de interes sunt identificate pentru fiecare constituent al probei, odată cu măsurarea intensității de emisie a acestora. În continuare este calculată compoziția chimică a plasmei. Se calculează coeficienții de absorbție în funcție de lungimea de undă pentru fiecare zonă spectrală de interes. În continuare se calculează radianța spectrală pentru aceeași zonă spectrală pentru ca apoi aceasta să fie comparată cu măsurătorile experimentale. Calculul radianței spectrale și comparația cu spectrul măsurat se repetă iterativ pentru a determina temperatura, densitatea electronică, lungimea și valorile relative ale concentrațiilor elementare din plasmă.

Brevetul RO 125260 B1 prezintă un dispozitiv, procedeu de analiză a compoziției chimice și procedeu de analiză stratigrafică a compoziției chimice a straturilor superficiale ale operelor de artă folosind tehnica LIBS. Pe scurt, procedura constă în iradierea cu pulsuri laser a unui anumit punct de pe suprafața unui obiect de studiat pentru inițierea procesului de ablație laser și generare a plasmei. Ulterior, semnalul optic este colectat și transmis prin fibră optică către un spectrograf cuplat cu un detector ICCD. Identificarea liniilor de emisie caracteristice

atomilor și ionilor elementelor prezente în probă și analiza liniilor spectrale se realiza cu un software specializat.

Brevetul **WO 2015104049 A1** se referă la o metodă de analiză cantitativă pentru determinarea compoziției elementare a materialelor cu ajutorul tehnicii LIBS. Metoda prezentată în invenție are la bază relația funcțională (curbe  $C_o$ ) dintre intensitatea liniilor de emisie și concentrația elementelor în proba de analizat.

Abordările anterioare bazate pe analize LIBS a compoziției oțelurilor lichide testate la scară industrială în Uniunea Europeană au fost abandonate datorită unor caracteristici speciale ale topiturii. În timpul elaborării oțelului stratul de zgură format la suprafața topiturii împiedică achiziția corectă și continuă a datelor. Rata mare de vaporizare a atomilor din oțelul topit acoperă elementele optice utilizate cu un film metalic, degradând rapid performanțele acestora. Mișcările rapide și dezordonate ale suprafeței topiturii afectează calitatea focalizării fascicolului laser folosit pentru producerea plamei și în consecință precizia și repetabilitatea măsurătorilor. În plus, efectul radiațiilor de fond emise de topitură, poate interfera cu semnalul măsurat prin LIBS afectând raportul semnal-zgomot. Aceste considerente ne-au îndreptat spre o nouă direcție de acțiune, respectiv să analizăm aerosolii care sunt evacuați din cuptor în timpul procesului de elaborare și degazare sub vid a oțelurilor.

Sistemul optic pentru analiza *in-situ* și în timp real a aerosolilor evacuați pe durata elaborării oțelurilor cuprinde:

- i) o sursă laser pentru generarea plamei ce emite radiații;
- ii) un sistem optic pentru transportul fascicolului laser și focalizarea acestuia în fluxul de aerosoli;
- iii) un sistem optic pentru colectarea radiației emise de plasma generată pe aerosoli;
- iv) un dispozitiv spectroscopic pentru analiza semnalului optic emis;
- v) un calculator pentru controlul procesului și analiza datelor ce permite identificarea liniilor spectrale de interes, măsurarea intensității acestora, determinarea parametrilor plamei și a compoziției aerosolilor.

Reprezentarea schematică a procedurii LIBS pentru monitorizarea și optimizarea *in-situ* și în timp real a compoziției oțelurilor este prezentată în figurile 1 și 2. Într-o primă variantă, propunem analiza directă a aerosolilor din conducta de evacuare, pe traseul spre sistemul de vidare și filtrare. În acest caz, laserul este focalizat în fluxul de aerosoli printr-o fereastră optică,



transparentă la lungimea de undă de emisie a laserului (Figura 1). În varianta alternativă, laserul este focalizat prin fereastră pe un substrat solid, ca de exemplu o placheta de Siliciu (suport chimic ultrapur), plasată pe tubulatura conductei de evacuare (Figura 2), prin simpla modificare a poziție punctului focal al lentilei față de suprafața probei de analizat. În ambele variante, monitorizarea procesului de elaborare a oțelurilor se poate efectua continuu, pe toata durata sintezei, sau la intervale de timp prestabilite. Teoretic, orice tip de laser poate fi utilizat în cadrul procedurii, atâta timp cât energia acestuia este suficient de mare să genereze plasma. Datorită energiei emise mari și a compactității acestora, prezenta invenție propune utilizarea de laseri cu solid (de ex. Nd:YAG), care prezintă în plus avantajul de a putea fi folosiți la mai multe lungimi de undă: 1064 nm, 532 nm, 355 nm și 266 nm. Aceștia emit pulsuri în domeniul nanosecundelor (5-10 ns) cu energii de până la 800 mJ/puls (la 1064 nm) și pot fi operați la rate de repetiție de 10-20 Hz. Prin modificarea poziției lentilei de focalizare (L), pot fi monitorizate ușor zone diferite din fluxul de aerosoli. Semnalul optic produs ca urmare a interacțiunii dintre pulsurile laser și aerosoli este colectat cu ajutorul a două lentile plano-convexe (telescop) și introdus în spectrometru cu ajutorul unei (sau mai multor) fibre optice. Sincronizarea dintre laser și spectrometru se face cu ajutorul unui generator de pulsuri și întârzieri care este comandat de un calculator, pentru a înregistra spectre de emisie la intervale de timp controlate după generarea plasmiei.

Parametri experimentali, ce includ fluenta laser, numărul de achiziții spectrale și de medieri, durata decalării pornirii și lărgimea porții temporale a dispozitivului ICCD în raport cu pulsul laser, pot fi stabiliți prin intermediul calculatorului de proces conectat printr-o interfață cu spectrometrul. Spectre LIBS tipice pentru analiza oțelurilor sunt prezentate în Figura 3, acestea fiind dominate de liniile de emisie atomice și ionice ale elementelor majoritare (ex. Fe). Procedura de lucru se desfășoară conform diagramei din Figura 4. Astfel, în primul pas al procedurii, după înregistrarea spectrului de emisie al plasmiei, are loc analiza calitativă a aerosolilor. Identificarea liniilor de emisie caracteristice fiecărui element chimic în parte este efectuată automat de către calculator. În același timp, are loc o prima selecție a liniilor ce vor fi utilizate ulterior în pasul doi, adică acele linii de emisie, a căror intensitate de emisie ( $I_{măsurat}$ ) este mai mare decât o intensitate de prag, prestabilă în codul de calcul ( $I_{prag}$ ). Sunt comparate apoi elementele identificate cu cele corespunzătoare compozițiile teoretice a oțelului din baza de date a calculatorului. În cazul în care acestea nu corespund, se reia procedura descrisă anterior. În



cazul în care toate elementele au fost identificate, se trece la pasul doi, respectiv analiza cantitativă a aerosolilor, utilizând liniile de emisie selectate pentru analiză în pasul anterior. Codul de calcul va trasa curbe de calibrare pentru fiecare element identificat, în raport cu o linie de emisie de referință aparținând unui element majoritar (ex. Fe I 538.34 nm). Acestea vor fi suprapuse peste curbele de calibrare trasate ca urmare a analizei pe etaloane de oțeluri cu compoziție certificată. Se vor identifica coeficienți de corelare, respectiv deviații de la compoziția standard, pentru fiecare element de aliere în parte. Similar pasului I, dacă valorile măsurate sunt comparabile cu cele “teoretice”, atunci putem concluziona că șarja de oțel deține specificațiile dorite și se încheie analiza. În caz contrar, se reia bucla de analiză până la momentul în care diferențele compoziționale sunt mai mici decât o valoare prestabilită, considerată satisfăcătoare.

Detaliile tehnice legate de înregistrarea spectrelor optime de emisie a plasmei, procedura de minimizare a efectului matricei, a codului de identificare automata a liniilor de emisie pentru analiză, și a procedurii de generare a curbelor de calibrare – efectuare a analizei cantitative a oțelurilor fac obiectul competențelor și proprietății intelectuale a autorilor acestui brevet de invenție.

În concluzie, considerăm că procedeul optic pentru monitorizarea *in-situ* și în timp real a compoziției oțelurilor descris în această propunere de brevet va permite optimizarea duratei procesului și creșterea calității oțelului fabricat, rezultând o economie semnificativă de energie și o reducere a costului, concomitent cu creșterea calității și productivității.

### Referințe:

- [1] Radziemski, L.J., Cremers, D.A., Laser-induced Plasma and Applications; Eds.; Marcel Dekker: New York, NY, USA, 1989.
- [2] Singh, J. P.; Thakur, S. N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy; Elsevier: Amsterdam, 2007.
- [3] Noll, R. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications; Springer: Berlin, 2012.
- [4] Fortes, F. J.; Moros, J.; Lucena, P.; Cabalín, L. M.; Laserna, J. J. Anal. Chem. 2013, 85, 640–669.



**Revendicări:**

1. Dispozitiv și procedeu optic pentru analiza *in-situ* și în timp real a compoziției oțelurilor topite din instalații de degazare pe baza tehnicii LIBS aplicată aerosolilor extrași din topitură; constând dintr-o sursă laser Nd:YAG ce emite pulsuri la lungimile de undă de 1064 nm, 532 nm, 355 nm și 266 nm și energii de până la 800 mJ, un sistem optic pentru transportul și focalizarea fasciculului laser pe probă; un sistem optic pentru colectarea radiației emise de plasma generată pe aerosoli; un dispozitiv spectroscopic pentru analiza semnalului optic emis.

2. Protocol pentru generarea, analiza și cuantificarea compoziției plasmelor induse laser pe aerosoli și filme subțiri; constând dintr-un algoritm iterativ de monitorizare și control al procesului și analiza datelor ce permite identificarea liniilor spectrale de interes, măsurarea intensității acestora, determinarea parametrilor plasmelor și a compoziției probei; corelarea compoziției aerosolilor cu cea a oțelului lichid.



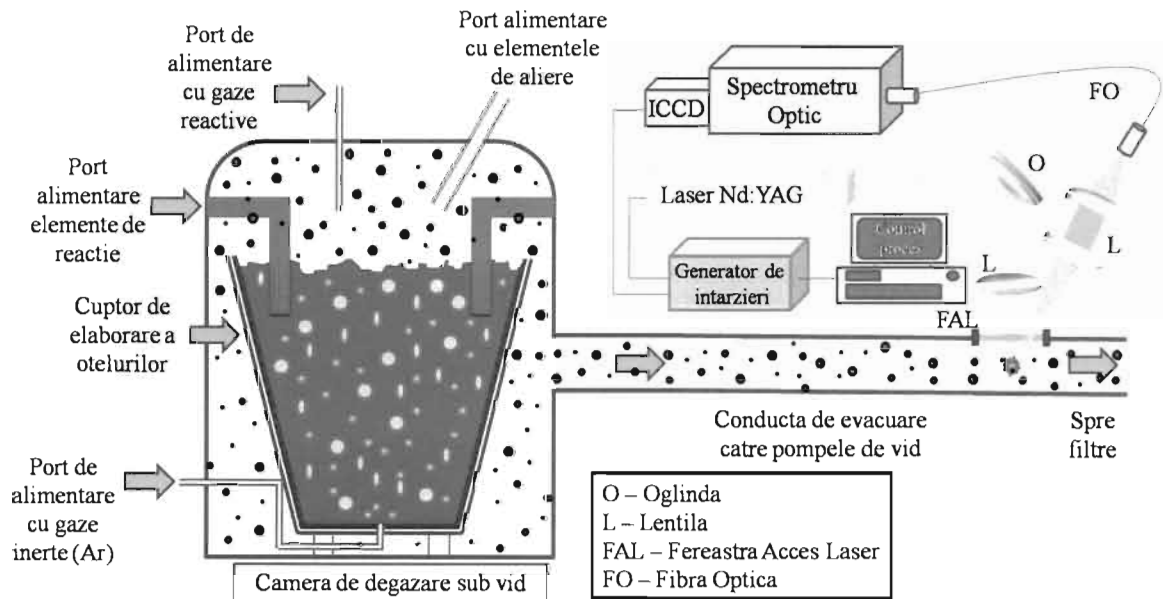


Figura 1. Reprezentarea schematică globală a procedurii LIBS pentru monitorizarea și optimizarea in-situ și în timp real a compoziției oțelurilor – prin analiza fluxului de aerosoli.





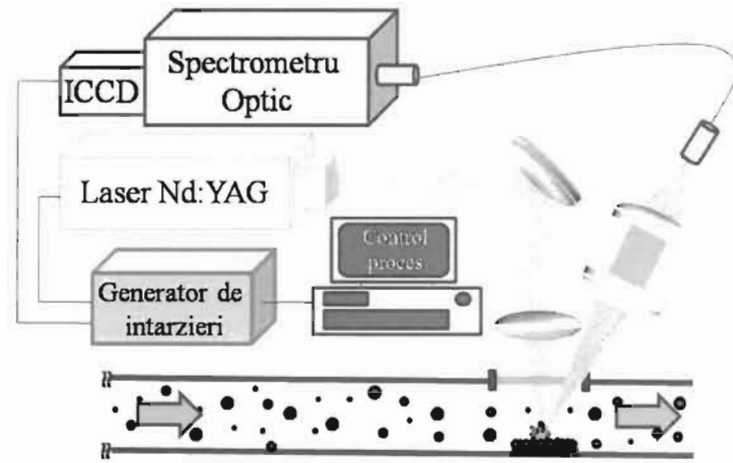


Figura 2. Reprezentarea schematică a procedurii LIBS pentru monitorizarea și controlul in-situ și în timp real a compoziției oțelurilor – prin analiza aerosolilor colectați pe substraturi solide.

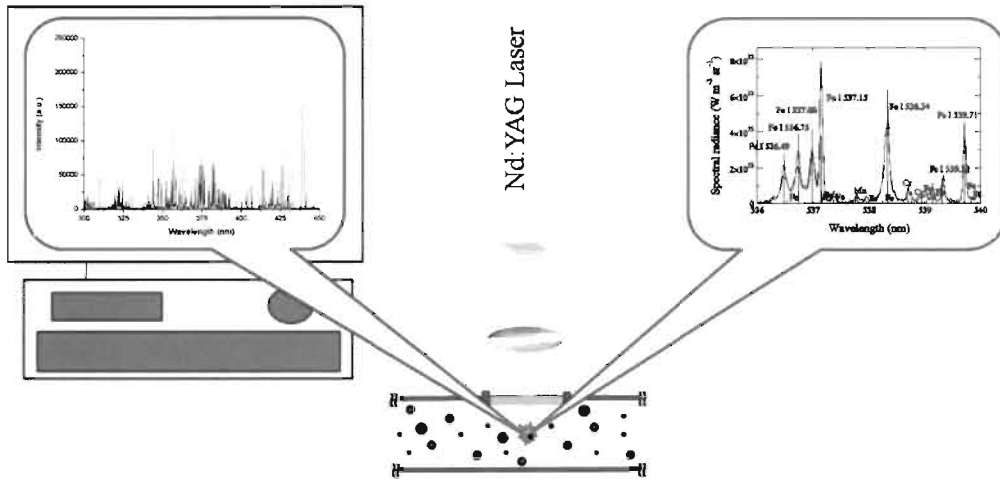


Figura 3. Spectre tipice LIBS pentru monitorizarea și optimizarea in-situ și în timp real a compoziției oțelurilor.

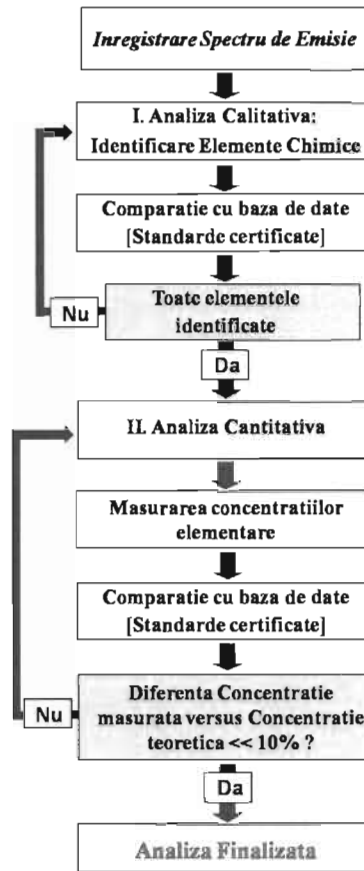


Figura 4. Diagramă ce prezintă algoritmul iterativ pentru analiza in-situ și în timp real a compoziției oțelurilor.