

文章编号: 0258-7025(2010)08-2126-05

金相组织对激光诱导钢铁等离子体的影响

潘圣华 陆继东 姚顺春 蒋梅城 李 婷

(华南理工大学电力学院, 广东 广州 510640)

摘要 将激光诱导击穿光谱技术应用于钢铁检测,研究了不同金相组织对激光诱导钢铁等离子体特性的影响。选用 45[#] 钢,通过热处理,分别得到珠光体+铁素体、贝氏体和马氏体 3 种不同金相组织的钢铁样品。分析了不同激光脉冲能量下,3 种不同金相组织的等离子体温度、电子密度和元素特征谱线强度的变化规律。实验结果表明,不同金相组织钢铁的等离子体温度、电子密度和元素特征谱线强度随脉冲能量的变化趋势基本一致。相同实验条件下,珠光体+铁素体组织的等离子体温度、电子密度和元素谱线强度均较大,贝氏体组织次之,马氏体组织最小。

关键词 激光技术;等离子体物理学;激光诱导击穿光谱;金相组织;谱线强度;等离子体温度;电子密度

中图分类号 O53;TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL20103708.2126

Impact of Metallurgical Structure on Laser Induced Steel Plasma

Pan Shenghua Lu Jidong Yao Shunchun Jiang Meicheng Li Ping

(Power Electric College, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

Abstract Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) method was used to analyze steel samples. The impact of metallurgical structure on laser ablation properties of steel was analyzed. Heat-treating process was used on 45[#] steel to obtain three different metallurgical structures (pearlite+ferrite, bainite, and martensite). The changes of plasma temperature, electron density, and line intensity with laser energy for different metallurgical structures were analyzed. The results showed that plasma temperature, electron density, and line intensity of three different metallurgical structures had almost same tendency with the increase of laser energy. Under the same experimental conditions, the plasma temperature, electron density, and line intensity of pearlite+ferrite were the highest, those of bainite were the second and those of martensite were the lowest.

Key words laser technique; plasma physics; laser induced breakdown spectroscopy; metallurgical structures; line intensity; plasma temperature; electron density

1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种基于原子发射光谱的物质成分和浓度分析测量技术。由于其具有分析速度快、多元素同步分析和可结合光纤进行远距离测量等特点,已引起人们的广泛关注^[1~5]。但是 LIBS 技术受基体效应的影响明显,被

分析物的物理特性和化学组成,例如基体内元素间的相互影响^[6]、粒径大小^[7]、表面粗糙度^[8]和热导性能^[9]等都是造成基体效应的主要因素。

在冶金过程中,往往会根据实际应用需要对相同成分的钢铁进行不同的热处理,得到不同机械性能的钢铁材料。不同热处理工艺会使钢铁材料本身

收稿日期: 2009-10-26; 收到修改稿日期: 2009-12-10

基金项目: 广东省科技计划项目(2008B010400044)资助课题。

作者简介: 潘圣华(1983—),男,硕士研究生,主要从事激光测量与诊断技术在钢铁领域等方面的研究。

E-mail: sh.pan@mail.scut.edu.cn

导师简介: 陆继东(1957—),男,博士,教授,主要从事清洁燃烧理论与技术、燃烧系统的优化运行以及激光测量与诊断技术在燃烧领域的应用等方面的研究。E-mail: jdлу@scut.edu.cn(通信联系人)

的物理化学特性产生变化。研究不同金相组织对激光诱导钢铁发射光谱的影响,可为 LIBS 对不同金相组织钢铁检测中实验参数的优化和基体效应的修正提供依据。本文选用 45# 钢,通过热处理得到不同金相组织的钢铁样品,研究激光诱导钢铁等离子体的等离子体温度、电子密度以及元素特征谱线强度等随脉冲能量的变化规律,分析了不同金相组织对 LIBS 测量钢铁样品的影响。

2 实 验

研究所使用的实验装置如图 1 所示。实验光源为 Nd:YAG 调 Q 脉冲激光器(Elite-200;北京镭宝光电技术有限公司),工作波长为 532 nm,脉宽 6 ns,最大激光能量 100 mJ,能量波动小于 5%;实验光谱仪为集成 2048 pixel 的 CCD,具有 8 个探测通道的光纤光谱仪(AvaSpec-2048FT-8-RM;荷兰 Avantes 公司),波长范围为 175~1075 nm,光谱分辨率 0.05~0.1 nm。激光器发出的激光光束通过其前端的能量衰减器衰减到所需能量后,水平入射至 45° 放置的反射镜上,经反射后通过焦距为 200 mm 的聚焦透镜聚焦,形成高能量密度的激光光束作用于放置在旋转平台上的钢铁样品,等离子体发射的光谱信号由准直透镜在侧面与样品表面成 45° 处收集,进入光纤,并传输至光谱仪进行分光,由 CCD 探测器同时转化为数字信号传入计算机,光谱仪自带软件进行处理和保存,可以通过该软件设置积分时间和光谱平均次数等参数。

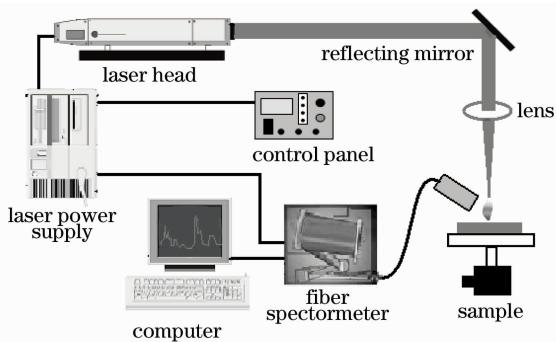


图 1 LIBS 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of LIBS experimental system

实验选用 45# 钢,其化学成分如表 1 所示,经过不同热处理后分别得到珠光体+铁素体、贝氏体和马氏体 3 种组织,并统一加工为相同的外形尺寸(直径×高度)和表面粗糙度。为了减弱样品表面空气击穿的影响,得到稳定的等离子体,将透镜的聚焦点调节至样品表面以下 6 mm。为了避免多次脉冲激

光作用在样品的同一点上,旋转平台保持一定的旋转速度偏心旋转,平均 50 次脉冲信号,得到一组光谱数据。积分时间设置为光谱仪采集信号的最小宽度 2 ms。根据最佳信噪比,选择延迟时间为 1700 ns,其中光谱仪的固定延迟时间为 1300 ns。

表 1 45# 钢主要元素含量(质量分数,%)

Table 1 Element contents of 45# steel (mass fraction, %)

Element	Contents
C	0.42~0.5
Si	0.17~0.37
Mn	0.5~0.8
Cr	≤0.25
Ni	≤0.3
Cu	≤0.25
Fe	The rest

3 实验结果与讨论

3.1 等离子体温度和电子密度

等离子体温度和电子密度直接关系到等离子体信号的辐射强度,如果主要参数电子密度和温度有很大变化时,则进行定量测量是非常困难的^[10]。在等离子体局部热平衡已建立条件下,利用萨哈-玻尔兹曼曲线法^[11,12],通过测量同一元素不同电离态的谱线强度(如原子和一价离子谱线),可以同时得到等离子体温度和电子密度。由于 45# 钢中 Fe 元素的各级电离态的谱线较丰富,同时为了避免自吸收对计算结果造成影响,选用非共振谱线进行计算。所选谱线分别为离子线 Fe II 261.19 和 Fe II 273.96,原子线 Fe I 400.51, Fe I 411.85 和 Fe I 426.05,谱线的各项参数如表 2 所示。

表 2 所选 Fe 原子及离子谱线的光谱参数

Table 2 Spectroscopy parameters of Fe I and Fe II

λ / nm	$A_{ki} / (10^8 \text{ s}^{-1})$	g_k	E_k / eV
Fe II 261.19	1.1	8	4.79
Fe II 273.96	1.9	8	5.51
Fe I 400.51	0.20	5	4.65
Fe I 411.85	0.58	13	6.58
Fe I 426.05	0.32	11	5.31

萨哈-玻尔兹曼联合方程为

$$\frac{I_{b,k}}{I_{a,j}} = \left(\frac{A_{b,k} g_{b,k} \lambda_a}{A_{a,j} g_{a,j} \lambda_b} \right) \times \left[\frac{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{N_e h^3} \right] \times \exp \left[- \frac{(\chi - \Delta\chi + E_{b,k} - E_{a,j})}{k_B T} \right], \quad (1)$$

式中 I 表示光谱强度, A 表示跃迁几率, g 表示能级简并度, λ 表示波长, E 表示高能级能量, 下标 a 表示原子参数, b 表示离子参数, k, l 分别表示离子相

邻电离级次中的高和低次级, j, i 分别表示原子相邻电离级次中的低和高次级。 χ 为一级电离电势(参数可从 NIST^[13] 数据库中查得), $\Delta\chi$ 为等离子体中由于带电粒子相互作用而产生的电离势的修正值(此处取值为 0.1 eV^[14]), m_e 为电子质量, h 为普朗克常数, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为等离子体温度, N_e 为电子密度。将(1)式取对数得

$$\ln\left(\frac{I_{b,k}g_{a,j}A_{a,ji}\lambda_b}{I_{a,j}g_{b,k}A_{b,kl}\lambda_a}\right) = -\frac{(\chi - \Delta\chi + E_{b,k} - E_{a,j})}{k_B T} + \ln\left[\frac{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{N_e h^3}\right]. \quad (2)$$

根据(2)式,采用同一种元素的中性原子和一价离子的谱线强度来确定等离子体温度和电子密度。由(2)式可绘出,

$$\left[(\chi - \Delta\chi + E_{b,k} - E_{a,j}), \ln\left(\frac{I_{b,k}g_{a,j}A_{a,ji}\lambda_b}{I_{a,j}g_{b,k}A_{b,kl}\lambda_a}\right) \right]$$

所构成的二维平面,根据所得的 6 个数据点拟合成直线,斜率为 $K = -1/(k_B T)$, 截距为 $B = \ln\left[\frac{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{N_e h^3}\right]$ 。

实验选用 10~80 mJ 之间 6 组不同能量的脉冲激光分别烧蚀不同金相组织的 3 种钢样,每次测量前后均由激光能量计检测脉冲能量,50 次脉冲能量值的相对标准偏差在 1.452%~2.750% 之间。基于 400 ns 延时谱线数据计算得到的 2 ms 门宽内平均电子密度和等离子体温度随激光能量的变化曲线分别如图 2,3 所示。

由图 2,3 可以看出,随着能量的增大,3 种不同组织钢样的电子密度和等离子体温度总体呈上升趋势。相同能量脉冲激光作用下,珠光体+铁素体组织钢样的电子密度和等离子体温度均高于贝氏体组

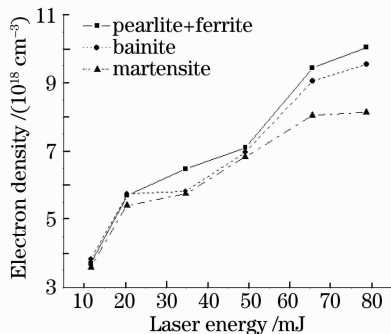


图 2 电子密度随激光能量的变化曲线
Fig. 2 Changes of electron density with laser energy

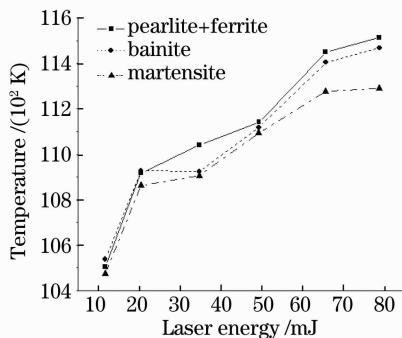


图 3 等离子体温度随激光能量的变化曲线

Fig. 3 Changes of plasma temperature with laser energy

织和 马氏体组织钢样,马氏体组织钢样的电子密度和等离子体温度均最低。随着能量的增大,珠光体+铁素体组织钢样的电子密度和等离子体温度递增的速度最快,贝氏体组织钢样次之,马氏体组织钢样递增速度最慢。

3.2 特征谱线强度

探测 80 mJ 激光分别烧蚀 3 种不同组织钢样形成的等离子体发射信号,针对钢样所含的 C 和 Mn 元素,选取 192.5~193.5 nm,402.5~404 nm 波段的光谱如图 4 所示。

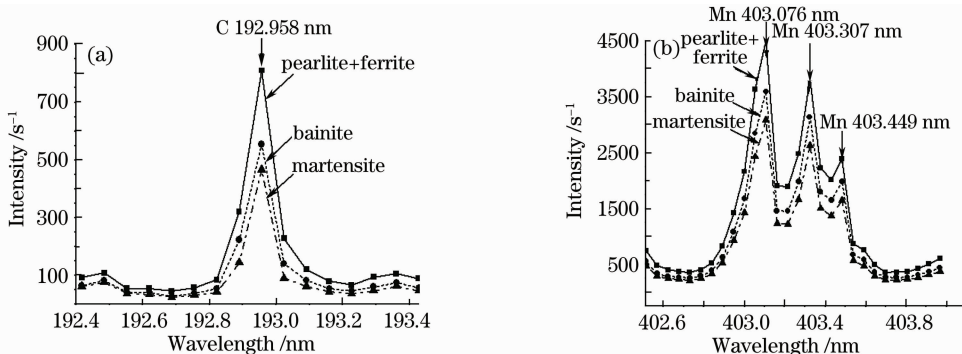


图 4 80 mJ 激光作用下 3 种不同组织钢样的 C(a), Mn(b) 光谱图

Fig. 4 Spectra of C (a) and Mn (b) of three different metallurgical structures under 80 mJ pulse

由图 4 可以看出,相同实验条件下,珠光体+铁素体组织光谱强度总体较高,贝氏体组织次之,马氏体组织的最低。

根据谱线干扰小、无自吸、信号强且稳定为原则,选取原子线 C I 192.958 nm 和 Mn I 403.076 nm 特征谱线作为分析线,其强度随激光能量的变化趋势如图 5,6 所示。

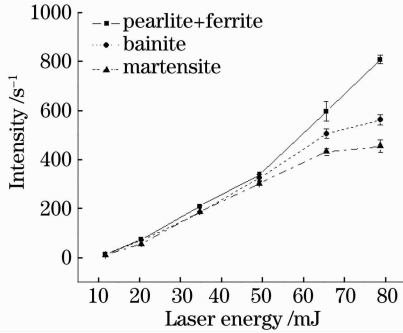


图 5 C 元素谱线强度随激光能量的变化

Fig. 5 Changes of line intensity of C with laser energy

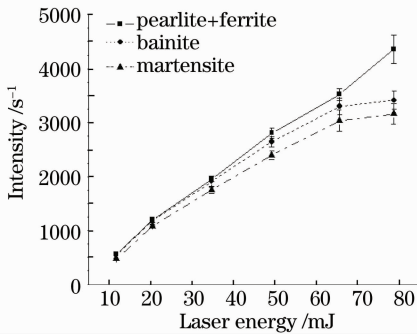


图 6 Mn 元素谱线强度随激光能量的变化

Fig. 6 Changes of line intensity of Mn with laser energy

图 5,6 中谱线强度是指谱线峰值点的强度,误差棒表示每个数据点重复 3 次测量值的标准偏差,珠光体+铁素体、贝氏体和马氏体两条谱线对应的相对标准偏差值(RSD)分别在 1.79%~7.79%, 3.15%~6.09%和 1.08%~8.14%之间。由图 5,6 可以看出,珠光体+铁素体、贝氏体和马氏体组织的 C I 193.03 nm 和 Mn I 403.11 nm 谱线强度随激光能量的变化趋势基本一致。随着能量的增大,谱线强度逐渐提高,其中珠光体+铁素体组织递增的速度最快,受激发能量的影响比较灵敏,贝氏体组织的次之,马氏体组织递增的速度最慢。

根据等离子体原子发射光谱谱线辐射理论,当电子从高能级 p 向低能级 q 跃迁时,产生的发射光谱强度可表示为^[14]

$$I_{pq} = A_{pq} h \nu_{pq} \frac{g_p}{g_0} N_e \exp\left(\frac{-E_p}{k_B T}\right) = f(N_e, T), \quad (3)$$

式中 A_{pq} 为跃迁几率, ν_{pq} 为发射谱线频率, g_p 和 g_0 为激发态和基态的统计权重, E_p 为激发态 p 的激发电位。(3) 式表明,等离子体发射谱线强度与等离子体温度 T 和电子密度 N_e 有重要关系。随着激光能量的增加,等离子体温度和电子密度不断升高,因而特征谱线强度不断增大。由于珠光体+铁素体组织的等离子体温度和电子密度的递增速度较快,所以使其特征谱线的递增速度较快,而贝氏体组织递增的速度次之,马氏体递增速度最慢。

4 结 论

为了研究不同金相组织对激光诱导击穿光谱测量钢铁的影响,实验分析了珠光体+铁素体、贝氏体和马氏体组织在不同激光脉冲能量下的烧蚀特性。研究表明,在相同的实验条件下,珠光体+铁素体组织的等离子体温度、电子密度和特征谱线强度均高于其他两种组织,贝氏体组织次之,马氏体组织的各项烧蚀特性参数最低。随着激光脉冲能量的增加,各项烧蚀特性参数的差异越趋明显。所以在进行不同金相组织钢铁的 LIBS 定量分析时,需要通过优化实验参数,减小金属组织引起的基体效应。

参 考 文 献

- Li Wang, Chijian Zhang, Yuan Feng. Controlled calibration method for laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(1): 5~8
- Chengli Xie, Jidong Lu, Jie Li *et al.*. Correction and analysis of lead content in soil by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, **7**(6): 545~548
- Yao Shunchun, Lu Jidong, Lu Zhimin *et al.*. Influence of sample morphology on laser ablation properties of coal [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(4): 1126~1130
- 姚顺春, 陆继东, 卢志民等. 样品形态对燃煤的激光烧蚀特性影响分析[J]. *光学学报*, 2009, **29**(4): 1126~1130
- Li Ping, Lu Jidong, Xie Chengli *et al.*. Influence of moisture on plasma characters of laser-induced pulverized coal [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(4): 828~832
- 李 婷, 陆继东, 谢承利等. 水分对激光诱导煤粉等离子体特性的影响[J]. *中国激光*, 2009, **36**(4): 828~832
- Cong Ran, Zhang Baohua, Fan Jianmei *et al.*. Experimental investigation on time and spatial evolution of emission spectra of Al atom in laser-induced plasmas[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(9): 2594~2600
- 从 然, 张保华, 樊建梅等. 激光诱导等离子体中 Al 原子发射光谱的时间、空间演化特性实验研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(9): 2594~2600
- S. Laville, M. Sabsabi, F. R. Doucet. Multi-elemental analysis of solidified mineral melt samples by laser-induced breakdown spectroscopy coupled with a linear multivariate calibration[J]. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2007, **62**(12): 1557~1566
- Xie Chengli, Lu Jidong, Li Jie *et al.*. Study on the property of laser-induced plasma of pulverized coal [J]. *J. Engineering Thermophysics*, 2007, **28**(s2): 133~136
- 谢承利, 陆继东, 李 捷等. 激光诱导煤粉等离子体的特性研究

- [J]. 工程热物理学报, 2007, **28**(s2): 133~136
- 8 I. Rauschenbach, V. Lazic, S. G. Pavlov *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy on soils and rocks: influence of the sample temperature, moisture and roughness[J]. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2008, **63**(10): 1205~1215
- 9 L. M. Cabalin, J. J. Laserna. Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation[J]. *Spectrochimica Acta, Part B*, 1998, **53**(5): 723~730
- 10 Tang Xiaoshuan, Li Chunyan, Zhu Guanglai *et al.*. Experimental investigation on the electron density and electron temperature of laser-induced Al plasma[J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(6): 687~692
唐晓闫, 李春燕, 朱光来等. 激光诱导 Al 等离子体中电子密度和温度的实验研究[J]. 中国激光, 2004, **31**(6): 687~692
- 11 C. A. Bye, A. Scheeline. Saha-Boltzmann statistics for determination of electron temperature and density in spark discharges using an Echelle/CCD system [J]. *Appl. Spectroscopy*, 1993, **47**(12): 2022~2030
- 12 F. Bredice, F. O. Borges, H. Sobral *et al.*. Measurement of Stark broadening of Mn I and Mn II spectral lines in plasmas used for laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2007, **62**(11): 1237~1245
- 13 A. W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Fundamentals and Applications [M]. New York: Cambridge University Press, 2006. 129
- 14 Emission Spectral Analysis Editor Group. Emission Spectral Analysis [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1977. 17~21
发射光谱分析编写组. 发射光谱分析[M]. 北京:冶金工业出版社, 1977. 17~21