

# 不同硬度受热面材料的激光诱导 等离子体光谱特性分析

李俊彦 陆继东 李 军 姚顺春 董美蓉

(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(LIBS)用于锅炉受热面材料特性分析,选用受热面常用的珠光体耐热钢 12Cr1MoV,并通过热处理工艺制备了不同硬度的实验样品。选择样品中基体元素 Fe 和合金元素 Mn、Cr、V 合适的分析谱线,对比分析了不同硬度条件下离子谱线与原子谱线的强度比和等离子体温度的变化规律。实验结果表明,由于等离子体冲击波特性和激光烧蚀质量的变化,导致了特征元素离子谱线与原子谱线强度比随着样品硬度的增加而增强,等离子体温度随硬度的增加而升高。

**关键词** 光谱学;激光诱导击穿光谱;硬度;金属材料

**中图分类号** O53;TN249

**文献标识码** A

**doi:** 10.3788/CJL201138.0815002

## Laser-Induced Plasma Spectra of Heating Surface Materials with Different Hardnesses

Li Junyan Lu Jidong Li Jun Yao Shunchun Dong Meirong

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

**Abstract** Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is used to analyze the properties of boiler heating surface materials. Ovenproof steel 12Cr1MoV is made to a series of samples with different hardnesses by heat treatment process. The appropriate spectral lines of the characteristic elements are selected and the impact of different hardnesses on laser induced plasma properties of alloy steel is analyzed. Not only the relation between the hardness and the ionic to atomic spectral lines intensity ratio of a matrix element and three alloy steel elements, but also the relation between the hardness and the plasma temperature is analyzed. Experimental results show that the ionic to atomic spectral lines intensity ratio and plasma temperature increased with the increasing hardness, because the plasma shockwave characteristic and the ablation quality are different.

**Key words** spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; hardness; metal material

**OCIS codes** 300.0300; 300.6365; 300.2140; 300.6170; 300.6210

## 1 引 言

激光诱导击穿光谱(LIBS)是一项基于原子发射光谱的物质成分分析技术,具有快速便捷、对材料破坏小、能多元素同步分析等优点,被广泛应用于物质成分的定量定性分析上<sup>[1,2]</sup>。激光诱导击穿光谱技术存在明显的基体效应,其分析精度易受到分析

对象物理化学特性的影响,如粒径大小、表面粗糙度、样品含水量和组成元素间的相互影响等<sup>[3~6]</sup>。为此,很多研究者通过优化实验参数或利用不同的光谱数据处理等方法,来减小基体效应带来的影响,以提高该技术在传统定量分析中的可靠性<sup>[6,7]</sup>。

但正由于基体效应的存在,激光诱导击穿光谱

**收稿日期:** 2011-03-08; **收到修改稿日期:** 2011-04-14

**基金项目:** 国家自然科学基金(51071069)和广东省科技计划(2008B010400044)资助课题。

**作者简介:** 李俊彦(1987—),男,硕士研究生,主要从事激光测量与诊断技术应用等方面的研究。

E-mail: xuehua112@tom.com

**导师简介:** 陆继东(1957—),男,教授,博士生导师,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应用等方面的研究。E-mail: jdlu@scut.edu.cn(通信联系人)

特性可以用来反映分析对象的物理化学特性。国内外已有研究者利用 LIBS 的基体效应,在材料特性分析方面开展了相关研究。Nasrazadani 等<sup>[8]</sup>将磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )在空气中加热氧化,使之变为磁赤铁矿( $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ )和赤铁矿( $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ),利用 LIBS 技术来鉴别铁矿物的这种物相变化过程。Abdel-Salam 等<sup>[9~11]</sup>的研究发现,样品表面硬度与激光等离子体冲击波的性质存在关联。他们还通过 Ca 和 Mg 的离子线和原子线强度比与材料硬度的变化规律,区分了牙齿牙釉质、贝壳和蛋壳三种硬度不同的钙化组织。Labutin 等<sup>[12,13]</sup>研究了不同硬度铝合金的激光诱导等离子体特性,发现样品的烧蚀质量会随硬度的增大而减小,并认为可以根据烧蚀质量变化规律反映材料的机械性能。潘圣华等<sup>[14]</sup>研究了不同金相组织的激光诱导钢铁等离子体特性,发现相同实验条件下,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。Yao 等<sup>[15]</sup>分析了 20 G 锅炉钢的激光诱导击穿光谱特性,发现由于材料微观结构不同,基体元素与合金元素的谱线特性存在差异,同时利用这种差异并结合主成分分析方法对不同钢样品的光谱特性进行了区分归类。

本文将激光诱导击穿光谱技术用于受热面材料的硬度分析中,制备不同硬度的受热面金属材料作为分析对象,选择经优化后的实验参数,并选取合适的特征谱线和光谱数据处理方法,建立样品硬度与等离子体特性和光谱强度之间的关联性,为激光诱导击穿光谱应用于受热面材料特性分析提供依据。

## 2 样品制备和实验

### 2.1 样品制备

实验选用受热面材料中最常见的珠光体耐热合金钢 12Cr1MoV,其主要化学成分如表 1 所示(GB/T 3077-1999)。为了获得不同硬度的实验样品,对样品进行热处理。首先将样品进行淬火:将马弗炉升温至 970 °C 时,将样品放入炉子,保温 10 min,取出进行水冷。再进行回火:将经过淬火处理的样品,放入马弗炉逐渐加热至回火温度 750 °C,保温 2 h 后取出空冷,得到实验样品。其余样品回火温度调节为 650,400,200 °C,依次重复以上回火操作<sup>[16]</sup>。

表 1 12Cr1MoV 化学成分

Table 1 Chemical composition of 12Cr1MoV

Element	Mass fraction / %	Element	Mass fraction / %
C	0.08~0.15	Cr	0.90~1.20
Si	0.17~0.37	V	0.15~0.30
Mn	0.40~0.70	Mo	0.25~0.35

采用 HBE-3000A 布氏硬度计对原材料以及经过上述热处理过程后的样品进行硬度测试<sup>[17]</sup>,得到各样品的硬度如表 2 所示,HBW 表示布氏硬度。

表 2 实验样品的硬度

Table 2 Hardness of experimental samples

No.	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
Temper temperature / °C	raw material	750	650	400	200
Brinell hardness / HBW	149	183	285	321	363

用金相显微镜对上述样品表面拍照(放大 500 倍),发现不同硬度的样品其金相组织结构存在很大差异,如图 1 所示。其中 1<sup>#</sup>为原材料,其金相组织

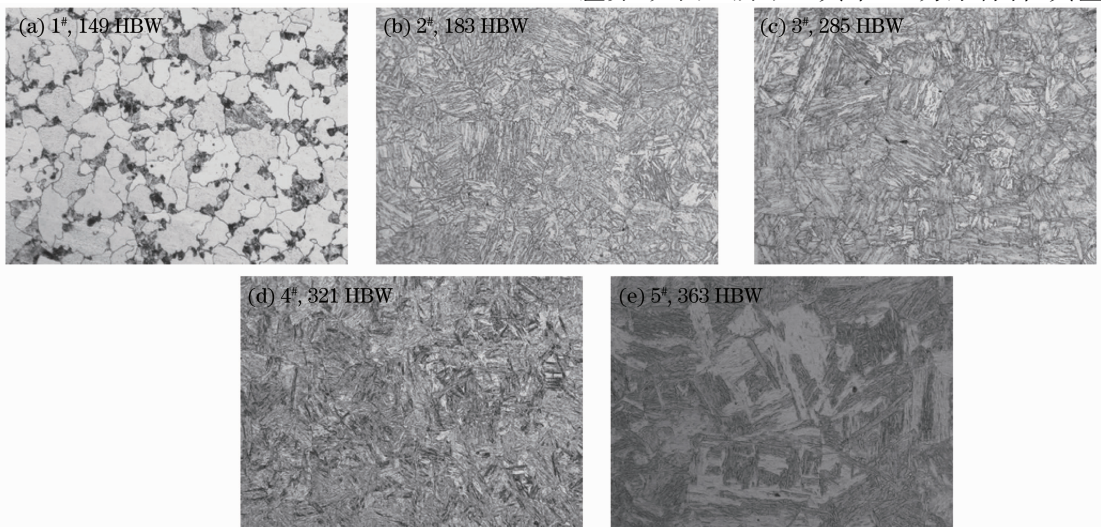


图 1 不同硬度样品对应的金相组织结构

Fig. 1 Metallographic structure of different hardness samples

结构为珠光体+铁素体；2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>为不同回火温度得到的回火索氏体；4<sup>#</sup>为回火马氏体；5<sup>#</sup>为板条状回火马氏体，带有少量残余奥氏体。

## 2.2 实验

所用激光光谱分析系统如图2所示。其中激光光源采用Nd:YAG固体脉冲激光器(Elite-200)，工作波长为532 nm，单脉冲激光最大能量100 mJ，脉冲宽度6 ns。采用的光纤光谱仪(AvaSpec-2048FT-8-RM)由8个探测通道组成，每个通道集成了2048 pixel的线阵CCD作为探测器件。探测波长范围为175~1075 nm，光谱分辨率为0.05~0.10 nm。

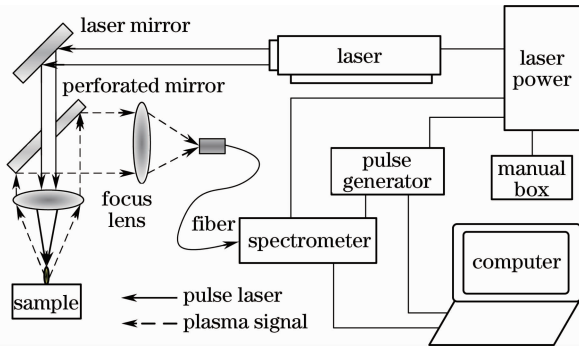


图2 LIBS实验系统示意图

Fig. 2 Schematics diagram of LIBS experimental setup

实验时，激光器发出的脉冲激光光束水平入射至45°放置的反射镜上，经反射后通过焦距为100 mm的聚焦透镜聚焦作用于样品表面。聚焦后的高能量密度的激光使样品消融激发形成等离子体。等离子体发射出的光谱信号反向通过凸透镜，得到一束平行光。该平行光由穿孔反射镜反射后，通过焦距为100 mm的透镜。经过聚焦后的信号耦合进光纤并传输至光谱仪进行分光 and 光电转换，生成的数字信号输入计算机进行分析处理。

样品被切割成厚薄均匀的片状，并打磨光滑。由于Fe的化学性质比较活泼，在空气中样品表面很容易被氧化形成一层薄的氧化层。为降低氧化层对实验带来的干扰，在每次收集数据前，利用50次脉冲激光重复作用于测量点以去除氧化层。

将激光聚焦作用点调至样品表面下方3 mm处，减小由于空气击穿引起的等离子体信号扰动。对每个被测样品的测量点采用250次激光击打。为降低实验仪器参数波动给光谱分析带来的误差，每50个脉冲信号进行累加平均处理。数据采集的延迟时间根据最佳信噪比原则设为1700 ns，积分时间2 ms。实验激光能量62.98 mJ，相对标准偏差

(RSD)为1.850%。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 等离子体光谱特性分析

选用12Cr1MoV合金钢的基体元素Fe和合金元素Mn、Cr、V进行光谱分析。根据采集到等离子体光谱数据，结合原子光谱标准与技术数据库(NIST)，选用各元素离子谱线与原子谱线作为分析线<sup>[14,18,19]</sup>。具体的谱线参数如表3所示，部分谱线标注于图3所示的光谱图中。

表3 所选分析元素的离子与原子谱线参数

Table 3 Ionic and atomic spectral lines of the

analyzed elements				
Wavelength / nm	Lower level $E_i$ /eV	Upper level $E_k$ /eV	Transition probability $A_{ki}$ / ( $10^8 \cdot s^{-1}$ )	
FeI 271.903	0.0	4.5585220	1.4	
FeII 275.573	0.9863313	5.4841322	2.1	
MnI 279.482	0.0	4.434911	3.7	
MnII 257.610	—	—	—	
CrI 425.435	0.0	2.913485	0.315	
CrII 283.563	1.549361	5.920446	2.0	
VII 311.071	—	—	—	
VI 318.398	0.040104	3.932991	2.5	

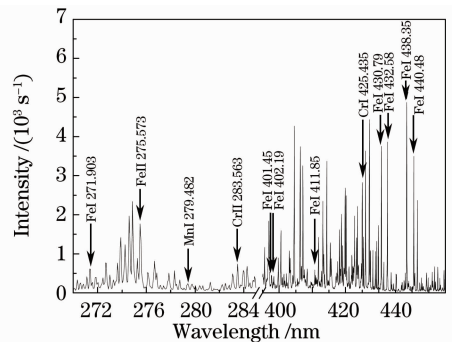


图3 激光诱导击穿光谱图

Fig. 3 Spectrogram of LIBS

由于光谱仪各通道的光谱响应特性不一样，将所得到的光谱数据进行通道内归一化处理，得到了同一元素离子谱线与原子谱线强度比和硬度之间的关系，如图4所示。从中可以看出，随着样品硬度的增加，各分析元素的离子谱线与原子谱线的强度比均呈现增大的变化趋势。这与图1所示样品的金相结构密切相关，金相结构不同的样品产生的等离子体光谱特性存在很大差异<sup>[14]</sup>。由于各谱线存在不同的激发特性和自吸收效应的影响，不同的元素谱线强度比具有不同的变化趋势。

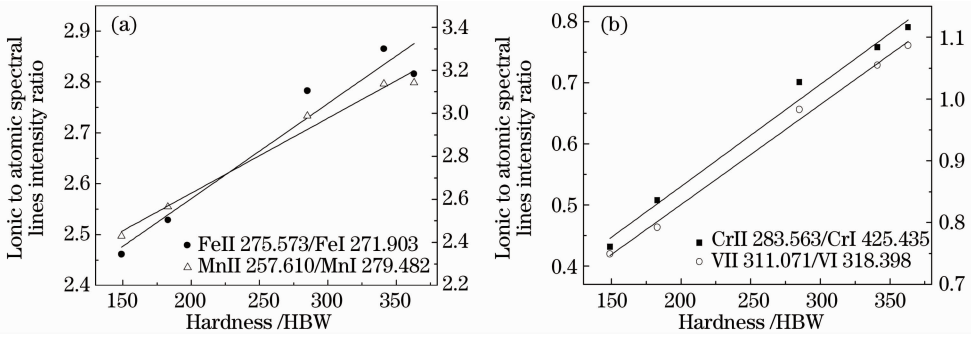


图 4 离子谱线与原子谱线强度比和样品硬度的关系

Fig. 4 Correlation between the ionic to atomic spectral lines intensity ratio and sample hardness

等离子体光谱信号中离子谱线与原子谱线强度比随受热面材料表面硬度的这种变化规律,与激光诱导等离子体的产生机制有很大关系。当高能量的脉冲激光聚焦作用在样品表面后,样品消融并开始气化;气化的样品继续吸收激光能量开始离解,产生初始的原子、离子和自由电子的粒子团,形成初始的等离子体。自由电子吸收激光能量被加速获得能量,通过逆韧致辐射和激发态粒子的光电离等作用机制,使得等离子体自由电子不断增多,电离化程度增大。等离子体电离化程度达到最大后,冲击波前沿传播速度下降并开始冷却。冷却过程中,处于激发态的自由电子开始向下能级跃迁,产生频率分立的光子,反映出来的就是能代表原子(离子)特性的线性光谱。等离子体形成过程中,辐照表面快速气化的压力大于环境压力,形成了等离子体冲击波斥力。硬度小的材料,斥力越小,等离子体冲击波前沿的传播速度越慢,使得等离子体的电离程度随之降低,等离子体内离子与中性原子的密度比也减小<sup>[20]</sup>。等离子体在冷却过程中发生跃迁时,电子密度低的样品所发出的特征光谱中离子谱线相对强度低。有研究者通过进一步测量等离子体冲击波速度也得到了相同的结果<sup>[9,10]</sup>。

### 3.2 等离子体温度特征分析

等离子体温度作为等离子体特性表征的重要参数,可以用来进一步分析其光谱特性的变化原因。激光诱导形成的等离子体温度通常在  $10^4$  K 左右,且等离子体的生命周期为微秒量级,直接测量十分困难<sup>[21]</sup>。一般根据玻尔兹曼(Boltzmann)平面法估算等离子体温度<sup>[22]</sup>。

假定等离子体处于局部热平衡状态时,元素中性原子和离子的布居数可由玻尔兹曼定律描述。此时,能级跃迁产生的发射谱线强度可以用以计算等离子体温度。当由上能级  $k$  跃迁到下能级  $i$  时,产

生的谱线强度  $I_{ki}$  理论上可表示为

$$I_{ki} = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ki}} \frac{N(T)}{U(T)} g_k A_{ki} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right), \quad (1)$$

式中  $\lambda_{ki}$ 、 $A_{ki}$ 、 $g_k$ 、 $E_k$  分别代表波长、跃迁几率、上能级的统计权重和上能级激发能量,可以从相应的数据库中查出; $c$ 、 $k$ 、 $h$  分别代表光速、玻尔兹曼常数和普朗克常数; $T$  为等离子体温度; $N(T)$  和  $U(T)$  分别代表总粒子数密度和配分函数。(1)式通过转换,可简写成

$$\ln\left(\frac{I_{ki}\lambda_{ki}}{g_k A_{ki}}\right) = -\frac{E_k}{kT} + \ln\left[\frac{N(T)}{U(T)}\right]. \quad (2)$$

如果几条谱线属于同一电离级次,例如都是原子谱线或一级电离离子谱线,那么总粒子数密度  $N(T)$  和总配分函数  $U(T)$  就相等。因此根据(2)式中存在的线性关系,选用同一元素的同一电离级次的多条谱线,以它们的上能级能量值  $E_k$  为横坐标,以  $\ln\left(\frac{I_{ki}\lambda_{ki}}{g_k A_{ki}}\right)$  值为纵坐标,做出一个玻尔兹曼平面图,再将该平面上的坐标点拟合得到直线的斜率  $-\frac{1}{kT}$ ,即求得等离子体温度。

文中选取 Fe 元素的同一通道中相邻几条原子谱线来计算等离子体温度,谱线参数如表 4 所示<sup>[19]</sup>。

表 4 计算等离子体温度所用 Fe 的原子谱线

Table 4 Selected atomic lines of Fe to calculate the plasma temperature

NIST $\lambda$ /nm	$A_k/(10^8 \cdot s^{-1})$	$g_k$	$E_k$ /eV
FeI 401.45	0.24	11	6.66
FeI 402.19	0.10	9	5.84
FeI 411.85	0.58	13	6.58
FeI 430.79	0.35	9	4.44
FeI 432.58	0.51	7	4.47
FeI 438.35	0.46	11	4.31
FeI 440.48	0.275	9	4.37

计算得到的各样品等离子体温度与样品表面硬度的关系如图 5 所示。可以看出,本实验条件下该合金材料等离子体温度均在 15000 K 以上。当样品硬度为 149 HBW 时,等离子体温度最低,随着硬度的增大,等离子体温度也随之升高。这种变化规律与样品的金相结构的差异有关,是由于样品的硬度影响了激光作用于材料表面时样品的烧蚀质量,使得等离子体温度发生变化。

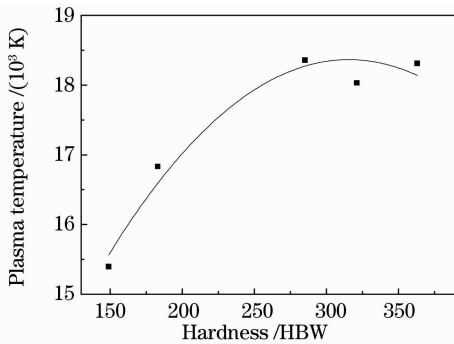


图 5 等离子体温度和样品表面硬度的关系

Fig. 5 Correlation between the plasma temperature and sample hardness

激光对材料的气化蒸发量取决于材料表面对激光能量的吸收效率、激光通量以及与等离子体电子密度相关的等离子体屏蔽,其中表面对激光能量的吸收效率是一个至关重要的影响因素<sup>[23]</sup>。材料硬度表征了材料抵抗外界破坏的能力,所以硬度大的样品,高能量的脉冲聚焦激光作用时,消融气化过程就变得困难,样品表面对激光能量的吸收效率低。在相同的激光能量和作用时间下,硬度大的样品烧蚀质量减小,使得气化的基态粒子数量减少;相同的激光能量作用在更少量的烧蚀质量上,激发所形成的等离子体温度就会更高。等离子体温度随硬度的这种变化,同样与材料内部微观结构不同有关,可以用来反映材料机械性能的变化趋势。

## 4 结 论

为了研究不同硬度受热面材料的激光诱导击穿光谱特性,选用最常见的耐热钢 12Cr1MoV 合金钢,通过热处理方法获得了一系列不同硬度的样品。研究表明,样品等离子体光谱特性和等离子体温度与硬度之间存在明显的关联性。随着样品硬度的增加,基体元素 Fe 和合金元素 Mn、Cr、V 的离子谱线与原子谱线强度的比均呈现增大的变化趋势,等离子体温度呈现升高的变化趋势。因此,硬度作为材料的重要机械性能指标之一,一定程度上可以

通过 LIBS 技术产生的特征元素的离子谱线与原子谱线强度比和等离子体温度来表征。

## 参 考 文 献

- Guo Qianjin, Yu Haibin, Xin Yong *et al.*. Experimental study on high alloy steel sample by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30** (3): 783~787
- 郭前进, 于海斌, 辛 勇等. 激光诱导等离子体光谱法检测合金钢组分的实验研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, **30**(3): 783~787
- Yao Shunchun, Lu Jidong, Pan Shenghua *et al.*. Analysis of unburned carbon in coal fly ash by using laser-induced breakdown spectroscopy in deep UV[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(4): 1114~1117
- 姚顺春, 陆继东, 潘圣华等. 粉煤灰未燃碳的深紫外激光诱导击穿光谱分析[J]. *中国激光*, 2010, **37**(4): 1114~1117
- Xie Chengli, Lu Jidong, Li Jie *et al.*. Matrix effect on laser-induced breakdown spectroscopy of fine coal [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2008, **29**(2): 331~334
- 谢承利, 陆继东, 李 捷等. 激光诱导煤粉发射光谱的基体效应研究[J]. *工程热物理学报*, 2008, **29**(2): 331~334
- I. Rausch Enbach, 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
- R. Wisbrun, I. Schechter, R. Niessner *et al.*. Detector for trace elemental analysis of solid environmental samples by laser plasma spectroscopy[J]. *Anal. Chem.*, 1994, **66**(18): 2964~2975
- 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
- Jens Vrenegor, Reinhard Noll, Volker Sturm *et al.*. Investigation of matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy plasmas of high-alloy steel for matrix and minor elements[J]. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2005, **60** (7-8): 1083~1091
- S. Nasrazadani, H. Namduri. Study of phase transformation in iron oxides using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2006, **61**(5): 565~571
- Z. A. Abdel-Salam, M. Abdelhamid, S. M. Khalil *et al.*. LIBS New application: determination of metallic alloys surface hardness [C]. 7th International Conference on Laser Applications-ICLA, 2009, **1172**: 49~52
- Z. A. Abdel-Salam, Z. Nanjing, D. Anglos *et al.*. Effect of experimental conditions on surface hardness measurements of calcified tissues via LIBS[J]. *Appl. Phys. B-Lasers and Optics*, 2009, **94**(1): 141~147
- Z. A. Abdel-Salam, A. H. Galmed, E. Tognoni *et al.*. Estimation of calcified tissues hardness via calcium and magnesium ionic to atomic line intensity ratio in laser induced breakdown spectra [J]. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2007, **62**(12): 1343~1347
- Timur A. Labutin, Andrey M. Popov, Dmitriy N. Sychev *et al.*. Correlation between mechanical properties of aluminum alloys and characteristics of laser-induced plasma [C]. *SPIE*, 2007, **7022**: 70221C
- Timur A. Labutin, Andrey M. Popov, Vasily N. Lednev *et al.*. Correlation between properties of a solid sample and laser-induced plasma parameters [J]. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2009, **64**(10): 938~949
- Pan Shenghua, Lu Jidong, Yao Shunchun *et al.*. Impact of

- metallurgical structure on laser induced steel plasma[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 2126~2130  
 潘圣华, 陆继东, 姚顺春等. 金相组织对激光诱导钢铁等离子体的影响[J]. 中国激光, 2010, **37**(8): 2126~2130
- 15 Shunchun Yao, Jidong Lu, Kai Chen *et al.*. Study of the laser-induced plasma spectra of steel with different microstructure[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**(7): 3103~3110
- 16 Li Yu. Typical Metal and Institutions Heat-Treatment New Technology and Metal Hardness Testing Technology and Practical Practice Handbook [M]. Beijing: The Northern Industrial Press, 2006  
 李煜. 典型金属及机构零件热处理新工艺与金属硬度检测技术和实践实务手册[M]. 北京: 北方工业出版社, 2006
- 17 Han Dewei. Metal Hardness Testing Technical Manuals[M]. Changsha: Central South University Press, 2003. 7~37  
 韩德伟. 金属硬度检测技术手册[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003. 7~37
- 18 Physical Measurement Laboratory. NIST atomic spectra database [OL]. [2011-3-25]. <http://www.nist.gov/physlab/index.cfm>
- 19 Ümit Aydın, Peter Roth, Christoph Dominic Gehlen *et al.*. Spectral line selection for time-resolved investigations of laser-induced plasmas by an iterative Boltzmann plot method[J]. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2008, **63**(10): 1060~1065
- 20 K. Tsuyuki, S. Miura, N. Idris *et al.*. Measurement of concrete strength using the emission intensity ratio between Ca(II) 396.8 nm and Ca(I) 422.6 nm in a Nd:YAG laser-induced plasma[J]. *Appl. Spectroscopy*, 2006, **60**(1): 61~64
- 21 Tang Xiaoshuan, Li Chunyan, Zhu Guanglai *et al.*. Experimental investigation on the electron density and electron temperature of laser-induced Al plasmas[J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(6): 687~692  
 唐晓闾, 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
- 22 S. Mohamad, C. Paolo. Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization [J]. *Appl. Spectroscopy*, 1995, **49**(4): 499~507
- 23 Fan Jianmei, Yao Guanxin, Zhang Xianyi *et al.*. Experimental investigation on emission spectra of femtosecond laser-induced Ni plasmas[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 1956~1960  
 樊建梅, 姚关心, 张先焱等. 飞秒激光诱导 Ni 等离子体发射光谱的实验研究[J]. 中国激光, 2010, **37**(8): 1956~1960