

12Cr1MoV 晶粒度等级与激光诱导击穿光谱特性的关联性研究

戴 沅¹ 董 璇² 钟万里¹ 董美蓉² 林介东¹ 李 军² 姚顺春² 陆继东^{2*}

(¹ 广东电网公司电力科学研究院, 广东 广州 510600)
(² 华南理工大学电力学院, 广东 广州 510640)

摘要 为了将激光诱导击穿光谱(LIBS)应用到受热面金属材料特性的研究,选择不同晶粒度等级(7级、6级、5级和4级)的12Cr1MoV合金钢为对象,研究不同实验条件下(不同激光能量和光斑直径),12Cr1MoV晶粒度等级与激光诱导击穿光谱特性的关联性。研究表明,当光斑直径为206 μm时,在不同能量条件下,不管是基体元素Fe还是合金元素Cr的谱线强度,均与样品的晶粒度等级之间存在较好的关联性。分析Fe离子线与原子线比值时发现,当采用100.6 mJ激光能量、206 μm光斑直径时得到的拟合度达到0.987,优于直接根据谱线强度得到的拟合效果。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 晶粒度; 12Cr1MoV; 光谱特性; 关联性

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201441.0415004

Study of the Relevance between Different Grain Sizes of 12Cr1MoV and Characteristics of Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Dai Yuan¹ Dong Xuan² Zhong Wanli¹ Dong Meirong² Lin Jiedong¹
Li Jun² Yao Shunchun² Lu Jidong²

(¹Electricity Research Institute of Guangdong Power Grid Company, Guangzhou, Guangdong 510600, China)
(²Power Electric College, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

Abstract In order to apply laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) to the study of the features of heating surface metallic materials, 12Cr1MoV steel samples with different grain sizes (class 7, 6, 5 and 4) are selected as the objects. Under different experimental conditions (both laser energy and spot diameter), the relevance between spectral characteristics and different classes of 12Cr1MoV grain size is investigated. The results show that it makes a well correlation between Fe or Cr spectral intensities and different grain size classes in different energy conditions with the spot diameter of 206 μm. It is found that in the condition of 100.6 mJ laser energy and 206 μm spot diameter, the fitting degree is 0.987 which is better than the fitting effect directly obtained by the spectral intensity, when analyse the ratio of Fe ion line and atomic line.

Key words spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; grain size class; 12Cr1MoV; spectral characteristics; relevance

OCIS codes 300.6365; 300.2140; 300.6170; 300.6210

1 引 言

12Cr1MoV作为一种耐高温结构钢,广泛应用于制造火力发电厂中蒸气温度不超过540℃的集

箱、蒸气管道,管壁温度不超过580℃的过热器、再热器等。热处理过程的差异会导致金属晶格尺寸不同。金属晶粒的大小对金属的力学性能有很大的影

收稿日期: 2013-09-29; 收到修改稿日期: 2013-11-08

基金项目: 国家自然科学基金(51206055)、中央高校基本科研业务费(2012ZM0014)

作者简介: 戴 沅(1966—),女,学士,高级工程师,主要从事电力设备材料及性能、电力设备检测等方面的研究。

E-mail: daiy1997@163.com

* 通信联系。E-mail: jdllu@scut.edu.cn

响,不同工作温度对晶粒大小要求不一样。譬如在高温下工作的金属材料,大小适中的晶粒才具有较高的蠕变强度^[1]。本文将激光诱导击穿光谱技术应用于不同晶粒度等级的光谱特性分析。激光诱导击穿光谱(LIBS),是一种原子发射光谱技术,它无需复杂的样品预处理,能够实现微损、多元素、快速、同步检测^[2-9]。目前,国内外学者已利用该技术在金属材料分析领域开展了大量的工作。潘圣华等^[10-12]对不同金相组织的金属样品进行等离子体特性分析,结合三维(3D)形貌图和等离子体温度,认为两种组织的原子线强度差异较小的原因是两者的等离子体温度基本一致,而珠光体+铁素体的离子线强度明显大于马氏体,是因为其烧蚀量更大,从而使等离子体中基态原子更多,导致一次电离产生的离子线强度更大。屈华阳等^[13]利用 LIBS 判断汽车板表面划痕缺陷,对比了汽车板表面划痕缺陷部位与非缺陷部位的深度分布特点,根据缺陷部位某些元素的缺失现象,推断该部位缺陷类型,所得结果与扫描电镜检测结果相符。Labutin 等^[14-15]研究金属样品,分析不同样品特性产生的影响,选用不同硬度的材料,分析样品的烧蚀量、光谱信号强度和样品的硬度的相关性,认为烧蚀量能反映材料的机械性能。Hiroyuki 等^[16]利用 LIBS 技术对钢铁产品中的缺陷进行快速分析,通过比较缺陷部位与正常部位的信号强弱,分析导致缺陷的杂质类型,得到的结果与电子探针研究的结果一致,说明了 LIBS 技术可用于钢铁产品缺陷的快速分析。董美蓉等^[17]利用 LIBS 技术对液相和固相钢铁进行分析,结果表明高温液态钢的等离子体温度和电子密度均高于常温固态钢,样品本身温度和形态的差异是导致两种形态样品等离子体特性和光谱特性存在差异的重要原因。李俊彦等^[18]利用 LIBS 技术分析不同硬度的

受热面金属材料时发现,等离子体冲击波特异性差异和激光烧蚀质量的变化,导致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增加而升高。因此,对金属材料的研究,主要针对的是宏观形态、缺陷,从微观的金相组织或者物理性能指标方面进行研究。考虑到不同晶粒尺寸对金属性能的影响,本文着重从微观不同晶粒尺寸着手,研究不同晶粒尺寸金属样品的光谱特性。以不同晶粒度等级的 12Cr1MoV 合金钢为实验对象,在大气环境中,分别采用不同激光能量和激光光斑,对样品进行 LIBS 实验。对比分析不同实验条件下基体元素和合金元素的谱线特征与样品晶粒度等级之间的关联性,为 LIBS 技术应用于不同晶粒度金属材料特性的研究提供一定的基础依据。

2 实验与样品制备介绍

本文搭建的实验系统如图 1 所示。激光光源为 Nd:YAG 固体脉冲激光器(Quantel, EaZy),工作波长为 1064 nm,脉宽为 6 ns,实验采取了三种工作能量;24.2、55.8、100.6 mJ。实验系统中信号通过光纤光谱仪(AvaSpec-2048FT-8-RM, Avantes)采集,该光谱仪集成了 2048 pixel 线阵电荷耦合器件(CCD)作为探测器件,由光谱仪对等离子体发射谱线进行分光,CCD 探测器进行光电转换。该光纤光谱仪固定延迟时间为 1.28 μs ,由 8 个探测通道组成,波长覆盖 175~1075 nm,分辨率为 0.05~0.13 nm,实验采用光谱仪最小积分时间为 2 ms,设置延迟时间为 1.6 μs 。实验时,Nd:YAG 激光器发出激光经反射镜片抬升、转折,透过焦距为 75 mm 的聚焦透镜,聚焦于实验样品上。对应于实验采取的每一个工作能量,分别调节激光到样品表面的距

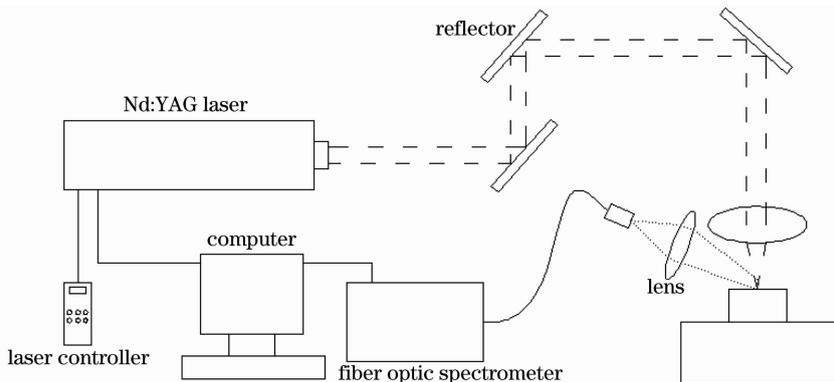


图 1 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic of experimental system

离,使得激光在样品表面的光斑直径分别为 101、104、206 μm 。样品被激发后,等离子体冷却过程中发射的光谱信号被 45° 放置的收光镜片聚焦,耦合进入收光探头,经光纤传输到光纤光谱仪,实现对光谱信号的采集和处理。

实验采用 12Cr1MoV 合金钢,其主要化学成分如表 1 所示。经过不同回火温度、保温时间热处理,得到不同晶粒大小的金属样品。金属组织中晶粒大小用晶粒度级别指数来表示,实验对象为 7 级、6 级、5 级和 4 级 4 种不同晶粒度样品。图 2 是光学显微镜放大 100 倍得到 7 级、6 级、5 级和 4 级样品的金相组织图。7 级、6 级、5 级、4 级样品晶格尺寸分别约为 30、45、65、90 μm 。实验前,经过打磨机抛光打磨,以减小样品表面氧化影响。实验采集 200 次激光击穿所得数据,平均处理得到 1 个数据点进行分析。针对

样品本身的化学成分,文中谱线分析包括基体元素 Fe 的原子谱线 Fe I404.5813 nm 和合金元素 Cr 的原子谱线 Cr I425.435 nm,以及 Fe 元素离子线 Fe II261.382 nm 与原子线 Fe I404.5813 nm 的比值。

表 1 12Cr1MoV 主要化学成分含量

Table 1 Main chemical constituents of 12Cr1MoV

Component	Mass fraction / %
C	0.08~0.15
Mn	0.40~0.70
Si	0.17~0.37
Cr	0.90~0.12
Mo	0.25~0.35
V	0.15~0.30
S	≤ 0.035
P	≤ 0.045
Fe	The rest

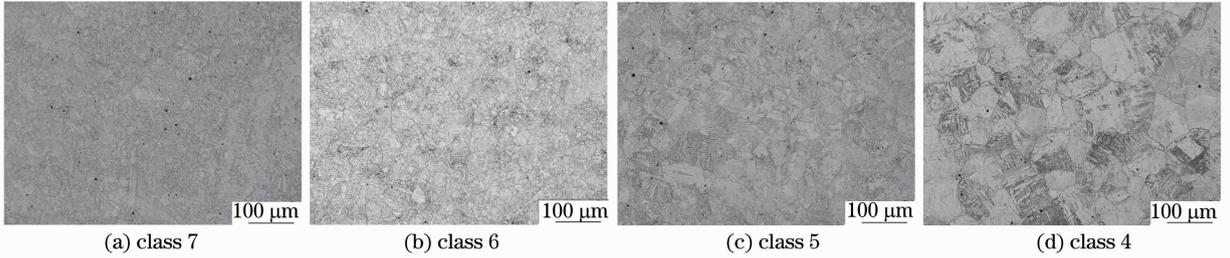


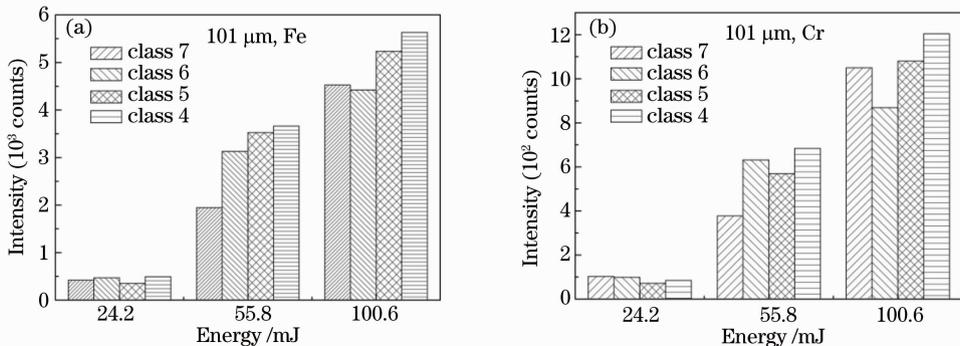
图 2 不同晶粒度样品 100 倍放大金相组织图

Fig. 2 Metallographic organization figures with 100 times magnification of samples with different grain size classes

3 实验结果与分析

图 3 是光斑直径为 101 μm 时,不同晶粒度样品的基体元素 Fe I404.5813 nm 和合金元素 Cr I425.435 nm 在不同能量下的绝对强度比较。可以发现,对于基体元素 Fe I404.5813 nm,如图 3(a)所示,当能量为 55.8 mJ 时,Fe 谱线绝对强度随着晶粒度的减小而增加,呈现较好的负相关关系,其相关

关系如图 4 所示,相关系数 $R=0.873$ 。在较低的激光能量 24.2 mJ 或者是较高的激光能量 100.6 mJ 时,不管是合金元素还是基体元素的谱线强度与晶粒度等级之间均不存在明显的关联性,难以通过不同样品的绝对强度区分不同的样品晶粒度。主要是因为较小的能量和烧蚀光斑(24.2 mJ 和 101 μm)条件下,激光烧蚀金属表面的烧蚀量较小,得到的等

图 3 光斑直径 101 μm 时,不同晶粒度样品 (a) Fe I404.5813 nm 和 (b) Cr I425.435 nm 光谱强度Fig. 3 Spectral intensities of (a) Fe I404.5813 nm and (b) Cr I425.435 nm for different grain sized samples with spot size of 101 μm

离子体信号不足以区别不同的样品晶粒度。而当能量高达 100.6 mJ 时,容易造成空气击穿形成对样品等离子体的屏蔽效应,使收集到的信号不只包含金属样品被激发的信息。对于合金元素 Cr,三个能量下,谱线绝对强度与样品晶粒度等级都没有明显的关联,如图 3(b)所示,这主要是由于合金元素含量较小(同表 1),并且合金元素并不一定均匀地分布在样品中,因而较小光斑覆盖到的合金元素难以代表样品本身的合金元素分布,所以以较小光斑作用

不同晶粒度样品时,不宜采用合金元素谱线作为分析谱线。采用小光斑作用不同晶粒度样品时,可利用基体元素的光谱特征,但是要在合适的激光能量条件下进行实验。

实验还对比了在光斑直径分别为 154 μm 和 206 μm 时,不同激光能量条件下,各谱线特征与晶粒度之间的关联性。实验发现,在 154 μm 激光光斑直径时,不管基体元素还是合金元素,其谱线特征与晶粒度的变化均没有明显的规律,而在光斑直径为 206 μm 时,无论是基体元素 Fe 还是合金元素 Cr,其谱线强度均与晶粒度的变化存在一定的关联性,如图 5 所示,其在任一能量下,谱线绝对强度都是随着样品晶粒度等级的上升而增加的,呈现较好的正相关关系。这表明,在较大的光斑作用下,由于光斑包含了更多的晶格,激光烧蚀样品得到的信号能较好地反应不同晶粒度样品间的差异。此外,由图 5 还可以发现,相对于 5 级样品与 4 级样品之间谱线强度的差异而言,7、6、5 级样品之间的差异更加明显。分析认为这主要是因为 7、6 级晶格尺寸相对较小,206 μm 直径的光斑能够覆盖足够多的晶格,这样得到的光谱信息更能表征样品本身的特点,形成更明显的差异,而 5、4 级样品的晶格尺寸较大,206 μm 直径光斑在这两个样品上覆盖的晶格数目差别不大,因而这两样品间的差异不明显。

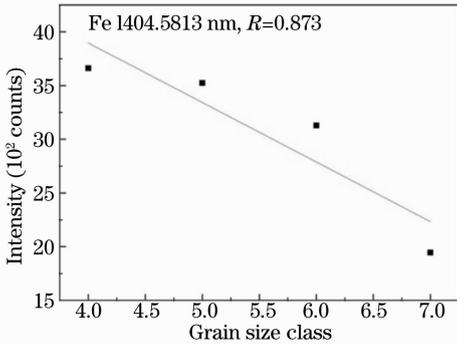


图 4 光斑直径为 101 μm 、能量为 55.8 mJ Fe I404.5813 nm 绝对强度与晶粒度等级的关系

Fig. 4 Relationship between the intensity of Fe I404.5813 nm and grain size class with spot diameter of 101 μm and laser energy of 55.8 mJ

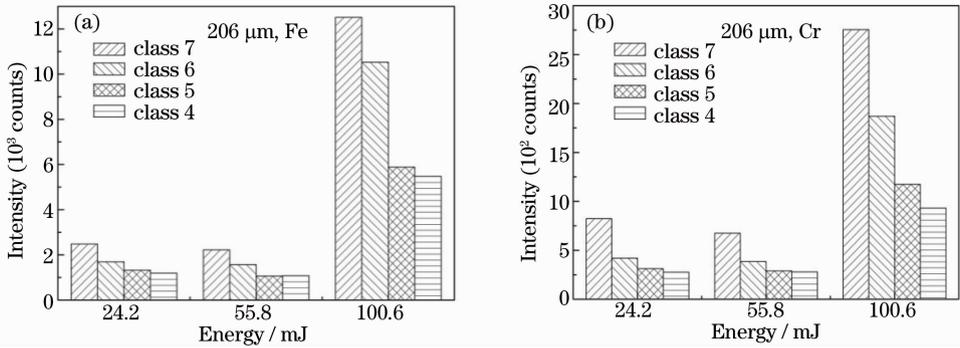


图 5 光斑直径为 206 μm 时,不同晶粒度样品(a) Fe I404.5813 nm 和(b) Cr I425.435 nm 光谱强度

Fig. 5 Spectral intensities of (a) Fe I404.5813 nm and (b) Cr I425.435 nm for different grain sized samples with spot size of 206 μm

图 6 为光斑直径 206 μm 时,Fe I404.5813 nm、Cr I425.435 nm 谱线绝对强度在不同能量下与晶粒度等级的关系图。可以发现,各个能量下基体元素 Fe 的拟合度都在 0.9 左右,而对于合金元素 Cr,55.8 mJ 能量时拟合度为 0.84,100.6 mJ 能量时拟合度达到 0.96,即在较高的激光能量条件下,合金元素的谱线强度与晶粒度等级存在较好的相关性。

对比图 3(a)和图 5(a)可知,在相同激光能量 55.8 mJ 条件下,光斑直径为 101 μm 时,基体元素 Fe 的谱线强度随晶粒度减小而增加,而在光斑直径为 206 μm 时,其谱线强度随着晶粒度减小而减小。即在小光斑时,谱线强度与晶粒度等级之间呈现较好的负相关关系,而大光斑时,谱线强度与晶粒度等级之间呈现的是正相关关系。这是因为晶粒度等级越高,晶格尺寸越小,相对而言晶界所占据的面积就越大。而一般在金属材料当中,晶界熔点比晶格熔

对比图 3(a)和图 5(a)可知,在相同激光能量

点低。于是,当激光光斑由 101 μm 变化到 206 μm 时,对于晶格尺寸小的 7 级晶粒度样品而言,激光光斑覆盖的晶格数据迅速增加,与此同时迅速增加的是光斑所覆盖的晶界面积。正是因为晶界熔点更

低,此时样品更容易被激光加热、熔化、蒸发而形成等离子体。所以,当光斑直径增大后,光斑覆盖面积里边包含更多晶界面积的 7 级样品谱线强度较其他样品更大。

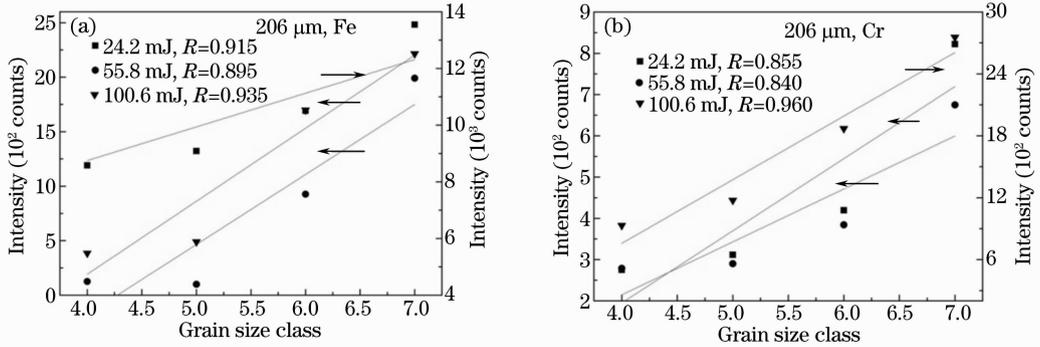


图 6 光斑直径 206 μm 时,(a) Fe I404.5813 nm 和(b) Cr I425.435 nm 谱线绝对强度与晶粒度等级的关系
Fig. 6 Relationship between the absolute intensities of Fe I404.5813 nm and (b) Cr I425.435 nm versus grain size class with spot diameter of 206 μm

根据上述分析可知,在大光斑条件下,不管是基体元素还是合金元素的谱线强度均与晶粒度等级之间存在一定的关联性,而同一元素离子线与原子线

强度比值能用于反映等离子体内部一些物理化学特征参数^[19]。假设等离子体满足局部热平衡条件,Fe 离子谱线与原子谱线强度比值如下^[19-20]:

$$\frac{I_{\text{Fe II}}}{I_{\text{Fe I}}} = \frac{4.83 \times 10^{15}}{n_e} \left(\frac{g_q A_{pq}}{\lambda_{pq}} \right)_{\text{Fe II}} \times \left(\frac{\lambda_{pq}}{g_q A_{pq}} \right)_{\text{Fe I}} T^{3/2} \exp \left[-\frac{(E_i + E_q^+ - E_q)}{kT} \right] = f(T, n_e), \quad (1)$$

式中 $I_{\text{Fe II}}$ 和 $I_{\text{Fe I}}$ 分别为 Fe 元素的离子线和原子线谱线强度, n_e 为电子密度,单位为 cm^{-3} , g_q 为上能级 q 的统计权重, A_{pq} 为能级 p 到能级 q 的跃迁几率, λ_{pq} 为能级 p 到能级 q 的发射波长, T 为等离子体温度, k 为玻尔兹曼常数, E_i 为电离能, E_q 和 E_q^+ 分别为原子和离子的上能级。由(1)式可知,Fe 离子谱线与原子谱线强度比值是一个与等离子体温度和电子密度相关的函数,在局部热平衡条件下,该比值可以较好地反映等离子体内部的整体特性。

图 7 为光斑直径 206 μm 时,基体元素 Fe 的离子谱线与原子谱线的强度比与晶粒度等级之间的关系图。容易看出,随着激光能量的增加,强度比与晶粒度等级之间的线性拟合度是增加的,当为 100.6 mJ 时,拟合度 R 可达到 0.987。这一数值相对于前面绝对强度的拟合有了进一步的提升。同时随着激光能量的增加,其拟合的斜率也是增加的,也就是说随着激光能量的增加,不同晶粒度样品之间的差异增加。同时说明 Fe 离子线与原子线的强度比,能更全面反应等离子体内部特性的变化,进而与样品的晶粒度等级存在较好的关联性。

4 结 论

钢铁制品经热处理后的晶粒大小对其力学性能的影响很大,针对不同晶粒度的 12Cr1MoV 材料开展了实验。对比不同实验条件(不同激光光斑直径以及不同激光能量)下,基体元素 Fe 和合金元素 Cr 的特征谱线强度与不同晶粒度等级之间的关联性。研究表明,晶粒度等级与激光诱导击穿光谱特性存在较大的关联性,这种关联性与实验参数有关,而在大能量大光斑条件下,选用基体元素离子线与

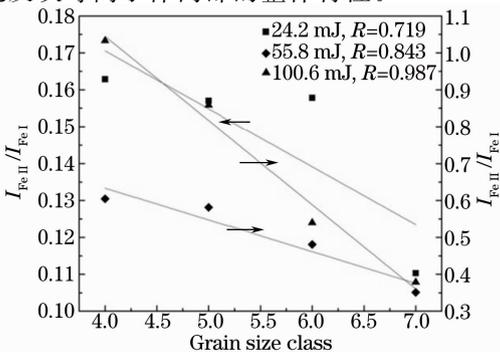


图 7 光斑直径为 206 μm 时, $I_{\text{Fe II}}/I_{\text{Fe I}}$ 与晶粒度等级的关系

Fig. 7 Relationship between the intensity ratio of $I_{\text{Fe II}}/I_{\text{Fe I}}$ and grain size class with spot diameter of 206 μm

原子线的强度比得到的关联性最好。

参 考 文 献

- 1 Hong Jing'e, Feng Gang. Power Plant Metal Materials and Training[M]. Beijing: China Machine Press, 2012. 21.
洪景娥, 冯刚. 电厂金属材料与实训[M]. 北京: 机械工业出版社, 2012. 21.
- 2 Cremers D A, Radziemski L J. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy[M]. Chichester: John Wiley & Sons Inc, 2006.
- 3 Russo R E, Mao X L, Liu C, *et al.*. Laser assisted plasma spectrochemistry: laser ablation[J]. J Anal At Spectrom, 2004, 19(9): 1084—1089.
- 4 Miziolek A W, Palleschi V, Schechter I. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)-Fundamentals and Applications [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- 5 Lin Yongzeng, Yao Mingyin, Chen Tianbing, *et al.*. Detection of Cu and Cr in the soil of navel orange plantation in gannan by LIBS [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(5): 053002.
林永增, 姚明印, 陈添兵, 等. 激光诱导击穿光谱检测赣南脐橙种植土壤的 Cu 和 Cr[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(5): 053002.
- 6 Rusak D A, Castle B C, B W Smith, *et al.*. Recent trends and the future of laser-induced plasma spectroscopy[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 1998, 17(8): 453—461.
- 7 Yan Jing, Ding Lei, Ge Linlin, *et al.*. Research and analysis of heavy metals in liquid jet by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(2): 0215001.
闫静, 丁蕾, 葛琳琳, 等. 液体射流激光击穿光谱检测重金属研究[J]. 中国激光, 2012, 39(2): 0215001.
- 8 Wang Chunlong, Liu Jianguo, Zhao Nanjing, *et al.*. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy of heavy metals in water based on support-vector-machine regression [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(3): 033002.
王春龙, 刘建国, 赵南京, 等. 基于支持向量机回归的水体重金属激光诱导击穿光谱定量分析研究[J]. 光学学报, 2013, 33(3): 033002.
- 9 Russo R E, Suen T W, Bol'shakov A A, *et al.*. Laser plasma spectrochemistry[J]. J Anal At Spectrom, 2011, 26(8): 1596—1603.
- 10 Pan Shenghua, Lu Jidong, Yao Shunchun, *et al.*. Impact of metallurgical structure on laser introduced steel plasma [J]. Chinese J Laser, 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.
- 11 Yao Shunchun. The Application of Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Diagnosis of Power Station[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
姚顺春. 激光诱导击穿光谱技术在电站运行诊断中的应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- 12 Yao S C, Lu J D, Chen K, *et al.*. Study of laser-induced breakdown spectroscopy to discriminate pearlitic/ferritic from martensitic phases[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(7): 3103—3110.
- 13 Qu Huayang, Hu Jingyu, Zhao Lei, *et al.*. Judge of surface scratch defects on automobile steel sheets by laser induced breakdown spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(2): 13—17.
屈华阳, 胡净宇, 赵雷, 等. 激光诱导击穿光谱法判断汽车表面划痕缺陷[J]. 冶金分析, 2013, 33(2): 13—17.
- 14 Labutin T A, Popov A M, Lednev V N, *et al.*. Correlation between properties of a solid sample and laser-induced plasma parameters[J]. Spectrochim Acta (B), 2009, 64(10): 938—949.
- 15 Labutin T A, Popov A M, Sychev D N, *et al.*. Correlation between mechanical properties of aluminum alloys and characteristics of laser-induced plasma [C]. SPIE, 2008, 7022: 70221C.
- 16 Hiroyuki K, Michihiro A, Hideaki Y, *et al.*. Rapid defect characterization of steel by laser induced breakdown spectroscopy [J]. Metallurgical Analysis, 2009, 29(1): 13—16.
Hiroyuki K, Michihiro A, Hideaki Y, 等. 激光诱导击穿光谱技术对钢中缺陷的快速表征[J]. 冶金分析, 2009, 29(1): 13—16.
- 17 Dong Meirong, Lu Jidong, Li Jun, *et al.*. Properties of laser induced breakdown spectroscopy between liquid steel and solid steel[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(1): 0130002.
董美蓉, 陆继东, 李军, 等. 液相和固相钢铁的激光诱导击穿光谱特性[J]. 光学学报, 2011, 31(1): 0130002.
- 18 Li Junyan, Lu Jidong, Li Jun, *et al.*. Laser induced plasma spectra of heating surface materials with different hardnesses [J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(8): 0815002.
李俊彦, 陆继东, 李军, 等. 不同硬度受热面材料的激光诱导等离子体光谱特性分析[J]. 中国激光, 2011, 38(8): 0815002.
- 19 Tognoni E, Hidalgo M, Canals A, *et al.*. Combination of the ionic-to-atomic line intensity ratios from two test elements for the diagnostic of plasma temperature and electron number density in inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy [J]. Spectrochim Acta (B), 2007, 62(5): 435—443.
- 20 Ciocan A C, Mao X L, Oleg V B, *et al.*. Optical emission spectroscopy studies of the influence of laser ablated mass on dry inductively coupled plasma conditions [J]. Spectrochim Acta (B), 1998, 53(3): 463—470.

栏目编辑: 史敏