

# 激光诱导击穿光谱技术对火车车轮钢中成分的原位统计分布分析表征

刘佳<sup>1</sup>, 沈学静<sup>1,2</sup>, 张关震<sup>3</sup>, 郭飞飞<sup>2</sup>, 李冬玲<sup>1,2</sup>, 王海舟<sup>1\*</sup>

1. 钢铁研究总院, 北京 100081

2. 钢研纳克检测技术股份有限公司, 北京 100081

3. 中国铁道科学研究院集团有限公司, 金属及化学研究所, 北京 100081

**摘要** 随着铁路规模的迅速扩大,对列车运行的可靠性及耐久性的要求也越来越高,车轮作为铁路机车车辆行走系统的核心部件,它与轨道之间的摩擦既要保证安全又要提升速度,车轮材料的性能直接影响车轮对磨损和滚动接触疲劳损伤的敏感性,其服役性能也受到高度关注。研究表明,车轮钢材料的成分及分布状态可对其组织性能产生显著影响,因此,运用激光诱导击穿光谱分析技术结合原位统计分布分析方法,通过其可多元素同步快速分析的高效性、较好的空间分辨能力、较大区域内的扫描分析能力等技术优势,结合统计分布分析方法,实现对车轮钢材料成分及其分布状态的快速表征。选取垂直于车轮轮辋外侧面作为分析面,对其进行低倍检测观察到在远离踏面的区域存在明显的粗大树枝晶结构,其组织结构存在不均匀性,并以此作为特征分析区域进行取样,采用320目的氧化铝砂纸进行表面处理,利用LIBSOPA系统进行成分分布分析。首先,在不同剥蚀条件下对各元素特征谱线的光谱信号强度及其稳定性进行比对分析,优化选定了20个预剥蚀10个剥蚀作为实验条件;其次,采用内标法建立了火车车轮钢中Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Mo, Cu和V等九个元素的定量分析方法并对车轮钢样品中的元素含量进行测定,其定量结果与直读光谱分析的结果具有较好的一致性;最后对样品进行了区域扫描并运用统计偏析度对各元素的成分分布状态进行了统计表征,成分分布分区统计结果显示所有元素靠近踏面区域的统计偏析度均小于远离踏面区的统计偏析度,结合成分二维分布图可知,测试样品远离踏面区域的成分分布不均匀,其结果与低倍检验方法观察到的结果对应性较好。运用LIBSOPA技术实现了对火车车轮钢材料中多元素的成分分布表征,为快速判定车轮钢材料成分及分布状态提供了全新的思路和表征手段。

**关键词** 激光诱导击穿光谱;原位统计分布分析;火车车轮钢;成分分布分析

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)07-2269-06

## 引言

铁路运输凭借其运量大、速度快、成本较低、一般不受气候条件限制等优势特点,在社会物质生产过程中起着重要的作用。近年来,随着我国铁路规模的迅速扩大,对列车运行可靠性及耐久性的要求也越来越高<sup>[1-2]</sup>。车轮作为铁路机车车辆行走系统的核心部件,其材料性能直接影响车轮对磨损和滚动接触疲劳损伤的敏感性,因此对车轮钢材料的均匀性和综合性能都提出了更高的要求<sup>[3-4]</sup>。车轮钢材料中元素含量及其分布状态可以对车轮材料的组织性能产生较为显著的影响,文献<sup>[5]</sup>对踏面剥离损伤的微区性能和组织成分

进行了研究,结果发现,不均匀组织的形成是由于车轮中元素C和V的偏析所致;文献<sup>[6]</sup>中研究了不同含量范围的元素V和Si对中碳珠光体车轮钢显微组织及力学性能的影响,结果表明适中含量的V微合金化和较高含量的Si合金化,可以使中碳珠光体钢获得较好的强韧性匹配。

激光诱导击穿光谱技术是一种用于化学多元素定性和定量分析的原子发射光谱技术,具有对测试样品表面预处理要求不高的便捷性以及可多元素同步快速分析的高效性,同时具有较好的空间分辨能力以及较大区域内的扫描分析能力等技术优势,可高效地实现从材料表面宏观分析到其任意位置的精确分析,在材料定量分析表征方面彰显了其独特的优势<sup>[7-10]</sup>。本研究旨在运用激光诱导击穿光谱分析技术结合原

收稿日期: 2020-07-14, 修订日期: 2020-11-20

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB1103900)资助

作者简介: 刘佳,女,1983年生,钢铁研究总院高级工程师

e-mail: liujia@nscchina.com

\* 通讯作者 e-mail: hzwang@analysis.org.cn

位统计分布分析方法,实现对车轮钢材料成分及其分布状态的快速表征,为快速判定车轮钢材料成分及分布状态提供全新的思路和表征手段。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及参数

实验采用自主研发的激光诱导击穿光谱原位统计分布分析仪(LIBSOPA 200, 钢研纳克检测技术股份有限公司),图 1 为系统原理示意图,其中:激光光源采用 Nd:YAG 纳秒脉冲激光器,其波长 1 064 nm、频率 10 Hz;光谱分光系统采用 Paschen-Runge 光路结构,分辨率优于 0.01 nm,紫外光谱探测波长 165 nm,工作状态气压 0.8 Pa;光谱探测器为

光电倍增管;样品仓为密闭腔体,可为测试提供不同气压条件下保护气氛环境,工作状态为 6 000 Pa 氩气(体积分数 $\geq 99.996\%$ )环境;二维移动控制台,行程 85 mm $\times$ 85 mm,单步控制精度 1  $\mu$ m,重复定位精度 $<5 \mu$ m。

### 1.2 样品及其制备

#### 1.2.1 样品

实验截取垂直于车轮轮辋外侧面作为低倍检验和 LIBSOPA 实验的分析面。样品制样示意图见图 2(a),标识的 1 和 2 分别代表图 2(b)和(c)。其中,图 2(b)用来进行样品的低倍检验,取样厚度为 15 mm,其截面长度为 135 mm,宽度约为 65 mm;图 2(c)为图 2(b)自踏面位置向下 30 mm 位置开始截取 LIBSOPA 实验样品,取样大小为:长 30 mm、宽 15 mm、厚 15 mm。

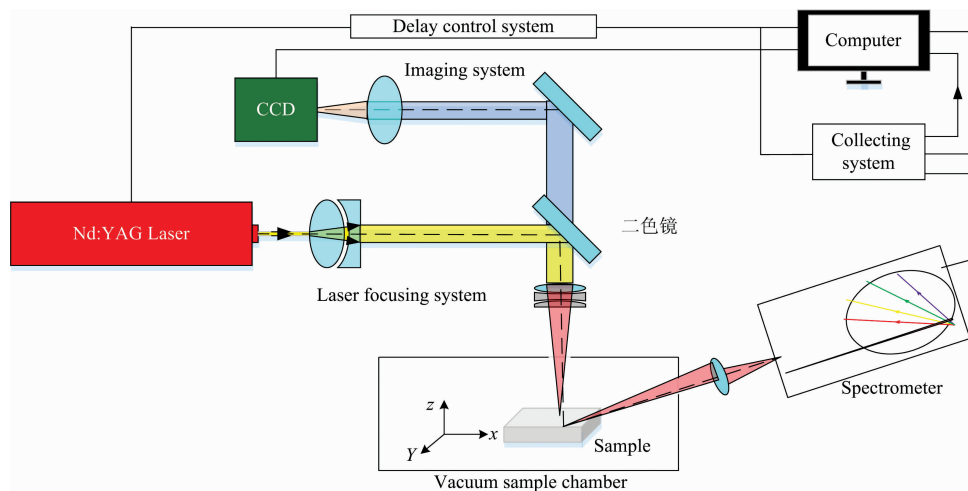


图 1 LIBSOPA 系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of LIBSOPA system

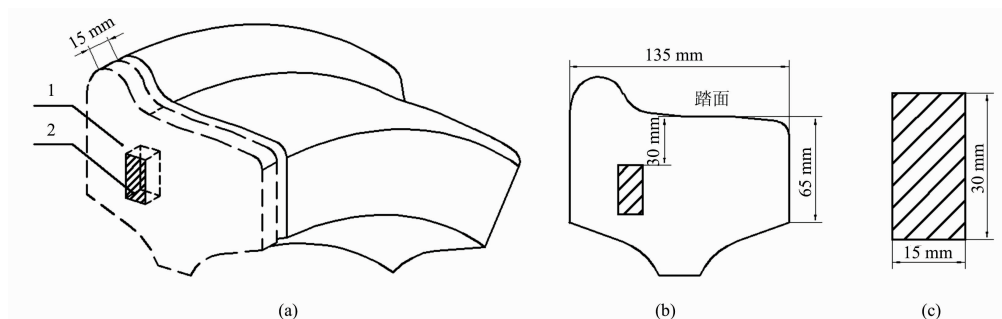


图 2 样品示意图

(a): 示意图; (b): 低倍检验样品; (c): LIBSOPA 实验样品

Fig. 2 Schematic diagram of the sample

(a): Schematic diagram of sample preparation; (b): Low times inspection sample; (c): LIBSOPA experimental sample

#### 1.2.2 LIBSOPA 定量分析标准物质

根据车轮钢的材料特点和元素含量范围,实验选择美国标准与技术研究院(NIST)低合金钢系列标准物质 SRM1761a, SRM1762, SRM1763, SRM1765, SRM1766 和 SRM1767 作为建立定量方法的标准样品,其对应元素及含量见表 1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 车轮钢轮辋样品的低倍检验

对截取的垂直于轮辋外侧面的样品组织均匀性进行低倍检验。根据 GB/T 226 标准,采用热酸腐蚀法对实验样品进

表 1 标准物质成分  
Table 1 Reference material composition

Element	Reference Material/%					
	SRM1761a	SRM1762	SRM1763	SRM1765	SRM1766	SRM1767
Si	0.182	0.35	0.63	0.004	0.001	0.026
Mn	0.679	2	1.58	0.144	0.067	0.022
P	0.042	0.034	0.012	0.005 2	0.002	0.003 1
S	0.037	0.03	0.033	0.003 8	0.002 4	0.009
Cr	0.222	0.92	0.5	0.051	0.024	0.001 5
Ni	1.981	1.15	0.51	0.154	0.021	0.002
Mo	0.103	0.35	0.5	0.005	0.003 5	0.02
Cu	0.298	0.12	0.043	0.001 3	0.015	0.001 4
V	0.054	0.2	0.3	0.004	0.009	0.033

行酸蚀；采用数码成像方式获得腐蚀表面图像，见图 3(a)，可以观察到轮辋外侧远离踏面区域存在粗大树枝晶，将 LIBSOPA 取样测试面的图像局部放大，见图 3(b)，放大区域的下方出现明显粗大树枝晶组织，由此可初步判断该区域的组织存在不均匀性。

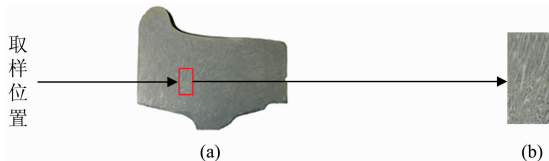


图 3 低倍检验

(a): 轮辋截面低倍检验图；(b): 局部放大低倍检验图

Fig. 3 The low-times inspection

(a): Low times inspection drawing of rim section;

(b): Local enlargement drawing of low times inspection

## 2.2 激光诱导击穿光谱原位统计分析 (LIBSOPA) 对车轮钢轮辋样品的定量分析

成分分布分析的基础是成分定量分析的可靠性，针对车轮钢中 Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Mo, Cu 和 V 等九种元素进行了定量分析。首先对激光激发的剥蚀条件进行了优化，其次通过选定的标准样品建立了定量分析方法，最后将实验样品的定量分析结果与直读光谱仪的分析结果进行了比对验证。

### 2.2.1 剥蚀条件的影响

实验选取的激发光斑为  $300\ \mu\text{m}$ ，激发频率 10 Hz，在样品上进行深度方向的激发测试，即沿深度方向激发 90 个脉冲，同步采集每个脉冲产生的光谱信号，对每个位置产生的 90 个光谱信号按照激发顺序等分为 10 组，分别对每组的 10 个脉冲产生的信号强度取平均值，并对每组光谱信号的稳定性用相对标准偏差进行了统计。图 4 是不同组光谱信号的强度平均值与激光剥蚀脉冲的关系，从图中可知，前 20 个剥蚀脉冲的测试元素的光谱信号强度变化较大，大部分元素在 20 个剥蚀脉冲作用下信号强度开始趋于平稳，且在 20~40 个剥蚀脉冲作用下信号强度较为稳定，而后一些元素的信号强度出现缓慢的下降；图 5 是不同组光谱信号强度的相对标准偏差与激光剥蚀脉冲的关系，可以看到，大部分的元素在 21~30 个剥蚀脉冲的条件下，信号的相对标准偏差较小，稳定

性较好；因此，本研究选择 20 个预剥蚀脉冲 10 个剥蚀脉冲作为激光剥蚀的实验条件。

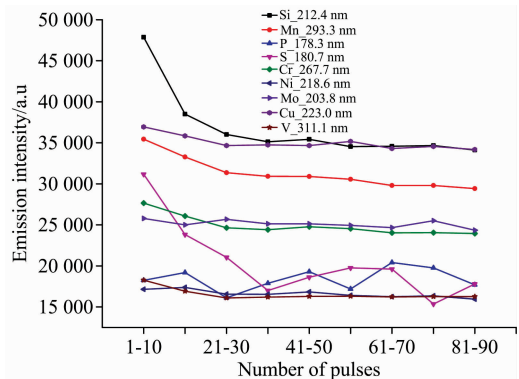


图 4 剥蚀脉冲与光谱信号强度的关系

Fig. 4 Relationship between different ablation pulses and spectral signal intensity

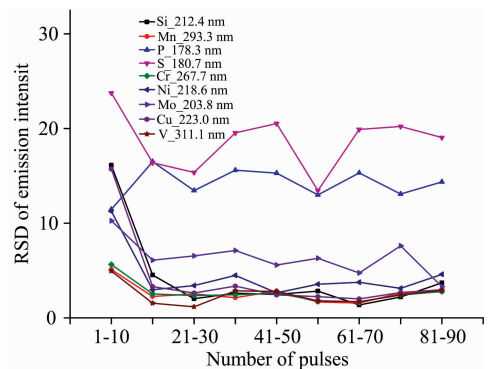


图 5 剥蚀脉冲与光谱信号稳定性的关系

Fig. 5 Relationship between different ablation pulses and spectral signal stability

### 2.2.2 定量表征方法的建立

通过表 1 选定的 5 个低合金钢标准物质，建立 Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Mo, Cu 和 V 等九种元素的定量分析的定标曲线。实验选择 20 个预剥蚀 10 个剥蚀的激发条件，在每个标准物质上随机选取三个位置重复测试，三个随机位置的光谱信号平均值作为该标准物质测量的光谱信号。其中，在每

个位置进行 3 行 3 列的小区域扫描, 扫描光斑尺寸为 300  $\mu\text{m}$ , 扫描的横向和纵向间隔均为 500  $\mu\text{m}$ , 小区域扫描获得的 90 个脉冲光谱信号的平均值作为该位置的光谱信号。

定标曲线选取 Fe 273.043 nm 谱线作为内标元素参考谱线, 图 6 所示为各元素发射谱线相对强度与标准含量之间的二次回归定标曲线, 由图可知, 大部分元素的二次定标曲线拟合度较好, 其中, Mn, Ni, Cu 和 V 四个元素的拟合优度达到 0.999 9, Cr 和 Mo 两个元素的拟合优度大于 0.999 5, P 和 Si 两个元素的拟合优度大于 0.995; S 元素的拟合优度

判定系数略低, 其  $R^2$  为 0.978。图 6(d) 为 S 元素的定量分析曲线, 其中的小图为 S 元素的原始分析曲线, 可以看到, S 元素在高含量区间的测试点离散, 很可能是共存元素产生了干扰; 材料中锰和硫很容易结合形成硫化锰夹杂, 铬也可与硫化锰结合形成复合夹杂, 因而, 本研究选用锰元素、铬元素作为共存干扰元素, 对硫元素的定量分析曲线进行校正, 如图 6(d) 中红色的点是被干扰校正后的点, 红色曲线为校正后的定量分析曲线, 校正后曲线的拟合优度判定系数  $R^2$  为 0.999 7。

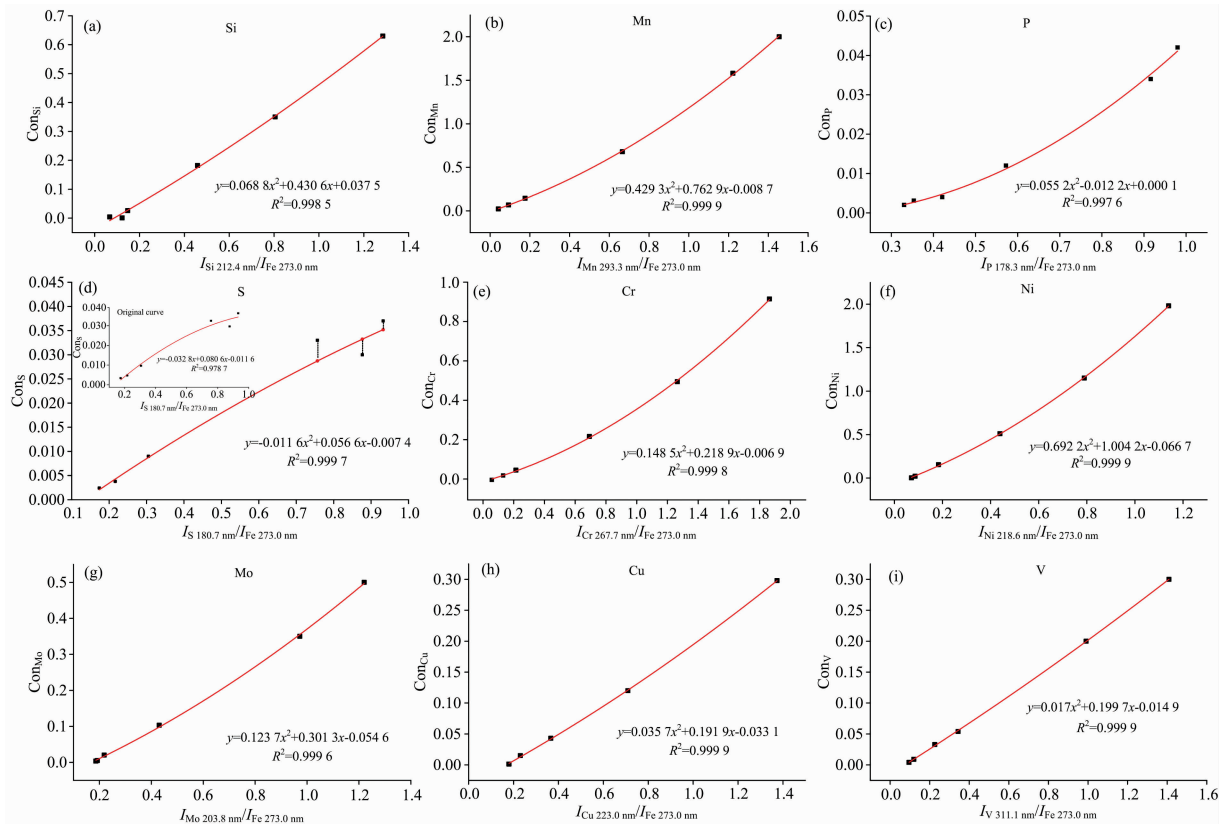


图 6 各元素定量分析标准曲线

Fig. 6 Calibration curve of elements

### 2.2.3 定量分析结果验证

火花光谱是一种对钢铁中元素定量分析较可靠的分析技术, 实验中使用该技术对实验样品在不同位置进行多次测试, 取平均值作为定量分析的参考值。将 LIBSOPA 200 定量分析结果的平均值与参考值进行对比, 见表 2, 结果对应的一致性较好。

### 2.3 LIBSOPA 对车轮钢轮辋样品的成分分布分析

采用激光诱导击穿光谱原位统计分布分析技术对图 2 (c) 取样的火车车轮钢进行面扫描成分分布分析。扫描实际样品如图 7 所示, 踏面方向为图示样品的左侧面, 扫描采用 300  $\mu\text{m}$  光斑, 行和列间距均为 500  $\mu\text{m}$ , 扫描区域面积为 24 mm $\times$ 7 mm。图 8 分别为 Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Mo, Cu 和 V 元素的二维成分分布图, 图中用不同颜色标记不同的元素含量区域。从各个元素的二维成分分布图中可以明显看出靠近踏面方向的成分分布比较均匀, 远离踏面方向的成分分布

均匀性较差。

表 2 LIBSOPA 定量结果

Table 2 Quantitative results of LIBSOPA

Element	Results of Spark source optical emission spectrum $\omega/\%$	Results of LIBSOPA 200 $\omega/\%$
Si	0.34	0.37
Mn	0.74	0.77
P	0.007	0.006 5
S	0.002	0.002 5
Cr	0.19	0.21
Ni	0.17	0.15
Mo	0.03	0.034
Cu	0.20	0.18
V	0.02	0.024

根据元素二维成分分布所呈现的规律，将 LIBSOPA 测试区域以行方向中心为轴划分为两个区域，记为 A 面和 B 面

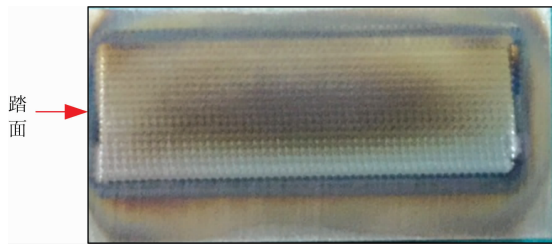


图 7 车轮钢实际样品图及扫描方式

Fig. 7 Actual sample and scanning mode of wheel tread

面，如图 9 所示，并采用统计量统计偏析度对两个区域的均匀性进行表征。依据金属原位通则国标 GB/T24213—2009 规定，统计偏析度是在样品扫描范围内，以数理统计的方法对某特定元素的含量分布进行解析，获得该元素 95% 置信度下、以中位值为中心的含量置信区间的统计偏析度；统计偏析度数值越大，偏析越严重，无偏析时，统计偏析度为 0。表 3 所示为样品 A 面和 B 面的 Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Mo, Cu 和 V 元素的统计偏析度结果，从结果可以看到，所有元素 A 面统计偏析度均小于 B 面统计偏析度，即远离踏面区域(B 面区域)成分分布均匀性较差，其统计表征结果与低倍组织检验结果具有较好的一致性。

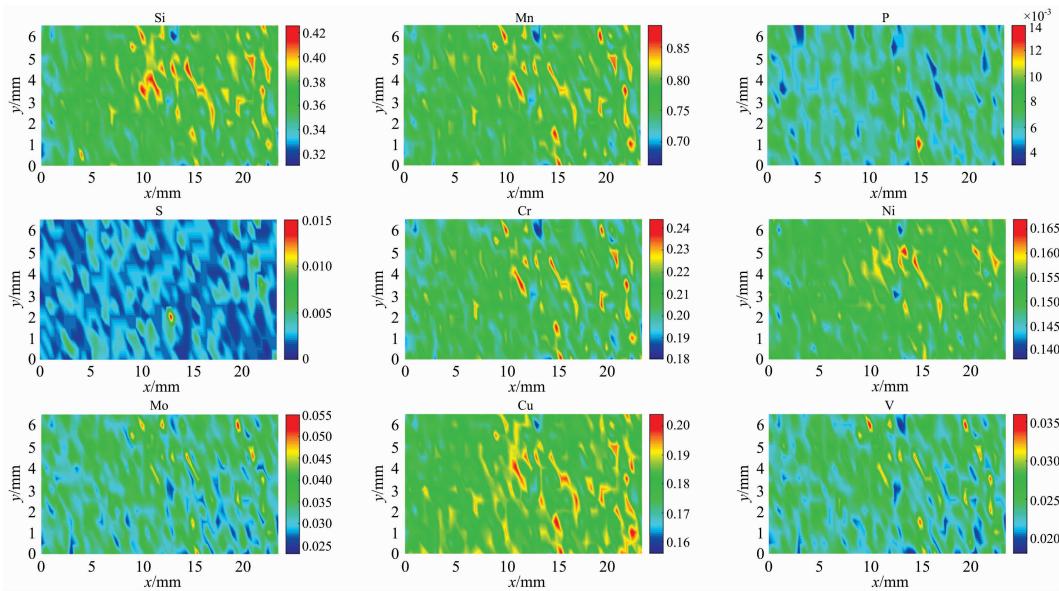


图 8 二维成分分布图

Fig. 8 Two-dimensional component distribution map

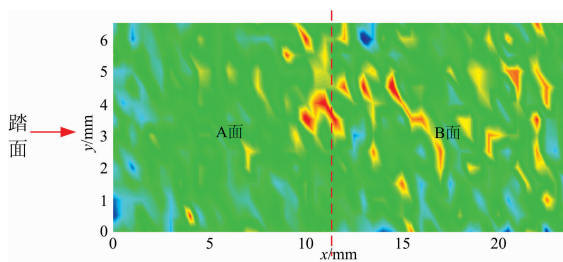


图 9 分区统计分析示意图

Fig. 9 Schematic diagram of statistical analysis of subregions

### 3 结 论

采用激光诱导击穿光谱原位统计分布分析技术对火车车轮钢中 Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Mo, Cu 和 V 等九个元素含量进行表征，其定量结果与直读光谱分析的结果具有较好的一致性；同时对样品进行区域扫描并结合统计偏析度对各元素成分分布结果进行了统计表征，成分分布分区统计结果显示所有元素靠近踏面区域的统计偏析度均优于远离踏面区的统

表 3 统计偏析度

Element	Statistic segregation degree of A	Statistic segregation degree of B
Si	0.047 2	0.056 3
Mn	0.039 5	0.053 6
P	0.2	0.248
S	0.58	0.731
Cr	0.043 9	0.057 8
Ni	0.023 7	0.029 5
Mo	0.125	0.164
Cu	0.033 8	0.043 2
V	0.1	0.134

计偏析度，结合成分二维分布图可知，测试样品远离踏面区域的成分分布不均匀，其结果与样品采用热酸腐蚀低倍检验方法观察到的结果对应性较好。研究表明，LIBSOPA 技术可实现材料在较大尺度范围内多元素的成分分布分析，空间检测分辨率高，空间定位性好，分析速度快，对于快速判定车轮钢材料成分及分布状态提供全新的思路和表征手段。



## References

- [ 1 ] Li Gen, Hong Zhiyuan, Yan Qingzhi. *Wear*, 2015; 349.
- [ 2 ] ZHOU Shi-tong, LI Zhao-dong, PAN Tao, et al(周世同, 李昭东, 潘 涛). *Steel(钢铁)*, 2019, 54(2): 75.
- [ 3 ] Paul Molyneux-Berry, Claire Davis, Adam Bevan. *The Scientific World Journal*, 2014; 209752.
- [ 4 ] Li Qian, Guo Jun, Zhao Aimin. *Tribology Letters*, 2019, 67: 121.
- [ 5 ] ZHANG Guan-zhen, REN Rui-ming, WU Si, et al(张关震, 任瑞铭, 吴 斯, 等). *China Railway Science(中国铁道科学)*, 2019, 40(5): 80.
- [ 6 ] ZUO Yue, ZHOU Shi-tong, LI Zhao-dong, et al(左 越, 周世同, 李昭东, 等). *Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)*, 2016, 30(6): 401.
- [ 7 ] ZENG Qing-dong, ZHU Zhi-heng, DENG Fan, et al(曾庆栋, 朱志恒, 邓 凡). *Acta Photonica Sinica(光子学报)*, 2018, 47(8): 102.
- [ 8 ] LIU Zheng, JIA Yun-hai, HAN Feng-kui, et al(刘 正, 贾云海, 韩凤奎). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2019, 39(2): 596.
- [ 9 ] Zhang Yuqing, Sun Chen, Gao Liang, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2020, 166: 105802.
- [10] Ugur Alp Taparli, Thomas Kannengiesser, Katarzyna Cieslik, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2020, 167: 105862.

## Characterization of Original Position Statistical Distribution of Composition in Train Wheel Steel by Laser-Induced Breakdown Spectrum

LIU Jia<sup>1</sup>, SHEN Xue-jing<sup>1, 2</sup>, ZHANG Guan-zhen<sup>3</sup>, GUO Fei-fei<sup>2</sup>, LI Dong-ling<sup>1, 2</sup>, WANG Hai-zhou<sup>1\*</sup>

1. Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China

2. NCS Testing Technology Corporation Limited, Beijing 100081, China

3. Metals & Chemistry Research Institute, China of Railway Sciences Corporation Limited, Beijing 100081, China

**Abstract** With the rapid expansion of the railway scale, the requirements for the reliability and durability of train operation are getting higher and higher. As the core component of the railway vehicle system, the friction between the wheel and the track must ensure safety and increase the speed. The performance of the wheel material directly affects the sensitivity of the wheel to wear and rolling contact fatigue damage, and its service performance is also highly concerned. Studies have shown that the composition and distribution of wheel steel materials can significantly impact the performance of its microstructure. Therefore, this paper aims to use the laser-induced breakdown spectroscopy technology to quickly analyze the high efficiency of multi-element, better spatial resolution, scanning analysis capabilities in a larger area and other technical advantages, combined with statistical distribution analysis method, to achieve rapid characterization of the composition and distribution of wheel steel materials. In this paper, the vertical surface of the wheel rim was selected as the analysis surface. The low time's test showed that there were obvious thick dendrite structures in the area away from the tread surface, and the organization structure had unevenness, and use this as a feature analysis area for sampling. 320 mesh alumina sandpaper was used for surface treatment, and the LIBSOPA system was used for component distribution analysis. First, under different ablation conditions, the spectral signal intensity and stability of each element's characteristic spectral line were compared and analyzed, and 20 pre-ablation and 10 ablations were optimized as experimental conditions; second, using established the standard internal method to characterize the quantitative results of nine elements such as Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Mo, Cu, V in wheel steel. The quantitative results and the results of direct-reading spectrum analysis have good consistency; In the end, the sample was scanned regionally, and the statistical distribution of each element's composition distribution was statistically characterized. The statistical results of the composition distribution partition showed that the statistical segregation degree of all elements near the tread area was less than that away from the tread area. Based on the statistical segregation degree and the two-dimensional distribution map of the components, it can be seen that the distribution of the components of the test sample away from the tread area is uneven, and the results correspond well with the results observed by the low-times test method. In this paper, the LIBSOPA technology is used to realize the composition distribution characterization of multi-element in the train wheel steel material, which provides a new idea and characterization method for quickly determining the composition and distribution state of the wheel steel material.

**Keywords** Laser-induced breakdown spectroscopy; Original position statistic distribution analysis; Wheel tread; Components distribution analysis

\* Corresponding author