

文章编号: 1001-3806(2018)06-0806-05

基于激光技术区分不同金相组织的研究

薛博文¹, 崔敏超², 汪晨旭¹, 缪子繁¹, 廖萍^{1*}, 赵升吨²

(1. 南通大学 机械工程学院, 南通 226019; 2. 西安交通大学 机械工程学院, 西安 710049)

摘要: 为了研究激光技术应用于区分不同金相组织的可行性, 采用不同的热处理方法分别得到珠光体 + 铁素体和马氏体这两种不同的金相组织的钢样, 选择合适的激光脉冲能量, 对比分析了激光诱导击穿光谱的谱线强度与金相组织的关系, 用主成分分析法对不同金相组织进行了区分。结果表明, 不同金相组织的谱线强度不同, 其中珠光体 + 铁素体组织的谱线强度较大, 基体元素 Fe 的谱线强度差异比合金元素 Mn 的谱线强度差异大; 不同金相组织呈现一定分布特性, 主成分分析法能对不同金相组织进行区分, 其中在波长范围 280nm ~ 320nm 内区分效果最好。该研究验证了激光技术具有区分不同金相组织的能力。

关键词: 激光技术; 金相组织; 主成分分析法; 激光能量; 谱线强度

中图分类号: O433.4 **文献标志码:** A **doi:**10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2018.06.015

Distinguishing different metallographic structures based on laser technology

XUE Bowen¹, CUI Minchao², WANG Chenxu¹, MIAO Zifan¹, LIAO Ping¹, ZHAO Shengdun²

(1. Nantong University, School of Mechanical Engineering, Nantong 226019, China; 2. School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In order to study the feasibility that laser technology was used to distinguish different metallographic structures, two different metallographic structures of pearlite + ferrite and martensite were obtained by different heat treatment methods. The suitable laser pulse energy was chosen, and the relationship between breakdown spectral line strength induced by laser and metallographic group was analyzed and compared. The principal component analysis was used to distinguish the different metallographic structures. The experimental results show that the spectral line intensity of different metallographic structures is different. The spectral line intensity of pearlite + ferrite structure is larger. The difference of spectral line strength with matrix element Fe is larger than that with matrix element alloy Mn. Different metallographic structures show certain distribution characteristics. Principal component analysis method can distinguish the different metallographic structures. The distinguishing result is the best in wavelength range of 280nm ~ 320nm. This study proves that laser technology has the ability to distinguish different metallographic structures.

Key words: laser technique; microstructure; principal component analysis; laser energy; line intensity

引言

激光诱导击穿光谱技术 (laser induced breakdown spectroscopy, LIBS) 是一种将强激光脉冲作用于样品表面, 烧蚀被测样品使其发生电离形成等离子体, 并根据等离子体的特征发射光谱进行分析的技术。通过特征

元素谱线的频率与强度, 能够实现对物质化学元素成分的定性和定量分析。LIBS 具有快速便捷、全光学测量、对样品损伤小、能远距测量等特点, 近年来在冶金工业分析^[1-3]、医学研究^[4]、深海检测^[5]和太空地质探测^[6-7]等领域得到广泛的应用。前期的研究表明, 被测样品不同的物理和化学特性也会对激光诱导等离子体特性产生一定的影响, 从而对 LIBS 测量结果的准确性和精度造成消极影响, 这一现象被称为 LIBS 的基体效应^[8], 该现象是造成 LIBS 定量分析误差的主要误差来源之一^[9]。但是, 基体效应的存在也使利用 LIBS 技术区分不同材料成为可能, 很多学者对此已经开展了相关的研究^[10-18]。ABDEL-SALAM^[12]等人通过计算 Ca 和 Mg 的离子线与原子线的强度比, 研究了不同硬度

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51335009); 江苏省企业创新与成果转化专项资金资助项目 (BA2015106; BA2015107)

作者简介: 薛博文 (1993-), 男, 硕士研究生, 现主要从事激光检测方面的研究。

* 通讯联系人。E-mail: liao.p@ntu.edu.cn

收稿日期: 2017-12-05; 收到修改稿日期: 2018-03-06

的钙化组织与强度比的关联性。TSUYUKI^[13] 等人研究了水泥强度和 Ca II/Ca I 之间的关联性。YAO^[14-15] 等人分析了 20G 锅炉钢不同金相组织的等离子体特性,发现不同金相组织的基体元素与合金元素的谱线存在差异,Fe 离子线差异比原子线差异大,同时用主成分分析法对不同金相钢样进行初步分类。PAN^[16] 等人研究了 45# 钢 3 种不同金相组织在不同激光脉冲能量下的烧蚀特性,发现烧蚀特性参量与激光脉冲能量有所关联,参量差异随激光脉冲能量的增大而增大。DAI^[17] 等人研究了 12Cr1MoV 耐热合金钢不同金相组织的特征元素强度、等离子体电子温度和密度,以及 Fe 原子与离子谱线强度比的差异,发现回火马氏体的光谱强度最强,而回火索氏体的光谱强度最弱,等离子体电子温度基本一致,回火马氏体的等离子体电子密度最大,其它金相电子密度基本一致。LI^[18] 等人研究分析了 12Cr1MoV 耐热合金钢硬度跟离子线与原子线的强度比的关系,探究了等离子体温度随硬度变化的变化规律。

目前钢铁被广泛应用于各个行业,不同行业对钢铁的机械性能提出了不同的要求。在钢铁使用过程中,通过对具有相同化学特性的钢铁进行不同的热处理,可以获得不同的机械性能。为了区分不同机械性能的钢铁,传统分析方法是采用局部切割后制备金相试样,进行腐蚀处理后观察相应的金相组织,从而了解同一批次零件的微观组织,该方法会对样品造成损伤且耗时耗力。本文中利用激光诱导击穿光谱技术对经过不同热处理的 S45C 钢样进行击穿诱导,对形成的等离子体的特征进行对比分析,研究不同金相组织对激光诱导钢铁的等离子体特性的影响,验证主成分分析法应用于区分 S45C 不同金相组织的可行性,为 LIBS 应用于钢铁微观组织检测提供参考。

1 实验

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示。实验中所用激光光源为 Nd:YAG 双脉冲激光器 (LOTIS TH, LS2145LIBS),该激光器的工作波长为 1064nm,脉冲脉宽为 6ns ~ 7ns,单次脉冲最大激光能量可达 40mJ,频率设定为 10Hz。从激光器发出的水平激光束经过衰减片入射到反射镜上,经反射作用垂直入射通过焦距为 200mm 的透镜聚焦形成强脉冲作用在样品表面产生等离子体,等离子体发射的光谱经过滤光镜反射,反射后通过聚焦透镜聚焦于光纤入口端,等离子体信号通过光纤传导进入

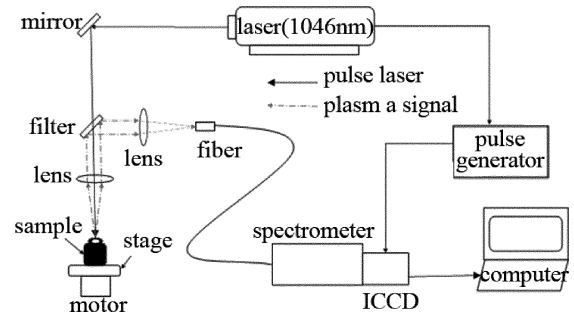


Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

到双通道光谱仪 (SOL, NP-250-2M) 进行分光,最后通过增强型电荷耦合器件 (intensified charge coupled device, ICCD) (Andor, iStar DH334T-18U-03) 进行信号的采集、转换和保存。

1.2 样品制备

实验中选用日本 S45C 碳钢作为样品,该样品的主要元素成分如表 1 所示。通过不同热处理制备具备不同微观组织的钢样:利用马弗炉将样品加热至 860℃,在这个温度条件下保温 40min,然后让样品随炉冷却至室温,最后得到珠光体 + 铁素体组织的钢样;利用马弗炉将样品加热至 860℃,在这个温度条件下保温 40min 后取出,放入水中冷却至室温,最后得到马氏体组织的钢样。将两种组织的钢样加工成相同尺寸后,用砂纸打磨钢样表面并用酒精清洗样品表面,保证两种组织钢样的表面粗糙度相同。为了提高数据的代表性,每个样品重复测量 3 组实验,每组实验的激光作用于样品表面不同位置,每一个作用点连续击打 20 个脉冲激光,20 次等离子体光谱信号累加得到一组数据。

Table 1 Element contents of S45C steel

element	mass fraction	element	mass fraction
C	0.0042 ~ 0.0048	Cu	≤0.0030
Si	0.0015 ~ 0.0035	Ni	≤0.0020
Mn	0.0060 ~ 0.0090	Cr	≤0.0020
P	≤0.00030	Fe	the rest
S	≤0.00035		

2 实验结果与分析

2.1 特征谱线强度

图 2 是激光作用于两个样品后形成的等离子体的特征光谱图。图中求和符号表示多根 Mn 线。该光谱图是对时间积分的光谱,积分时间为 1000ns,其波长范围分别为 400nm ~ 410nm 和 240nm ~ 320nm。可以观察到在该波段范围内,基体元素 Fe 和合金元素 Mn

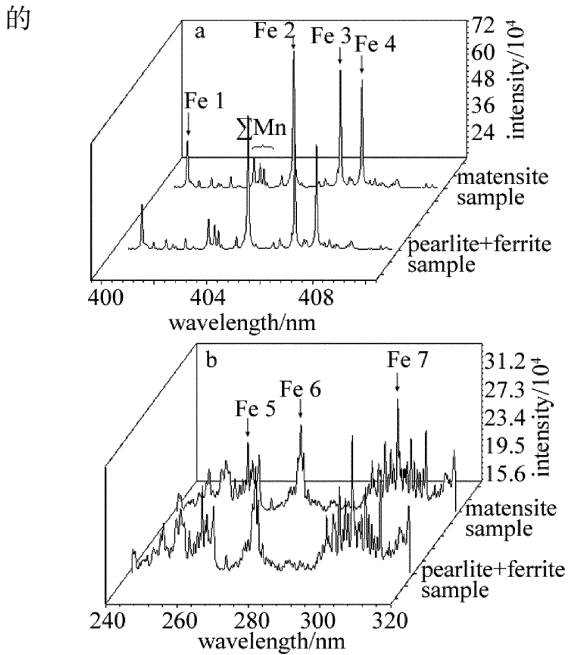


Fig. 2 Spectrum of steel samples with different microstructures
a—400nm ~ 410nm b—240nm ~ 320nm

特征谱线相比其它特征元素谱线更明显,结合原子光谱标准和数据库(national institute for standards and technology, NIST)^[19],得到 Fe 和 Mn 元素的特征谱线参量,如表 2 所示。表中, E_1 , E_u 和 A 分别表示电离级次的低次级、高次级和能级的跃迁几率。

Table 2 Spectral lines of the analyzed elements

element	wavelength/nm	E_1/cm^{-1}	E_u/cm^{-1}	$A/10^8 s^{-1}$
Σ Mn	403.076	0	24808.25	0.170
	403.307	0	24788.05	0.165
	403.449	0	24779.32	0.158
Fe 1	400.524	12560.934	37521.161	0.204
Fe 2	404.581	11976.239	36686.176	0.862
Fe 3	406.359	12560.934	37162.746	0.665
Fe 4	407.174	12968.554	37521.161	0.764
Fe 5	260.683	7376.764	45726.130	0.243
Fe 6	275.014	415.933	36766.966	0.274
Fe 7	304.174	7728.060	40594.432	0.052

为了研究不同微观组织对特征谱线强度的影响,实验中选用 10mJ, 15mJ, 20mJ, 25mJ, 30mJ, 35mJ, 40mJ 这 6 个不同能量的脉冲激光分别烧蚀不同金相组织的钢样。选取特征峰明显且信号稳定的原子线 Mn I 403.076nm 特征谱线作为分析线,该特征谱线强度与激光脉冲能量的关系如图 3 所示。

图 3 中的谱线强度采用的是该特征谱峰处的积分强度,误差棒表示每个数据点重复测量 3 次的标准偏差,珠光体 + 铁素体和马氏体这两条谱线对应的相对

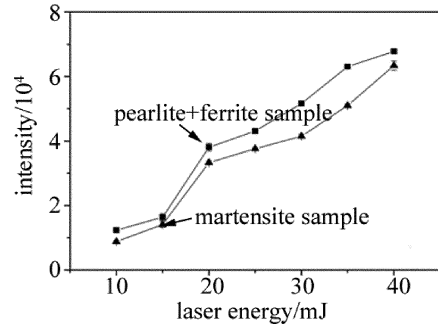


Fig. 3 The changes of line intensity of Mn with different laser energy

标准偏差都在 10% 以内。根据图 3 可以发现,珠光体 + 铁素体和马氏体组织的 Mn I 403.076nm 谱线强度与激光脉冲能量呈近线性关系,谱线强度随激光脉冲能量增加而增强,其中珠光体 + 铁素体组织的谱线强度要比马氏体组织的谱线强度更高,但是两个组织谱线强度的变化趋势基本一致。该现象说明微观组织对特征谱线强度的影响不受激光脉冲能量影响。

选取图中特征峰明显、无明显重叠干扰和越跃迁几率大的发射谱线作为分析谱线,并对其光谱强度进行分析比较,所选 Fe 和 Mn 元素的特征谱线参量如表 2 所示。

为了分析等离子体特性差异,在激光能量为 40mJ 的条件下选取不同微观组织样品间基体元素 Fe I 400.52nm, Fe I 404.58nm, Fe I 406.36nm, Fe I 407.17nm 和合金元素 Mn I 403.07nm, Mn I 403.31nm, Mn I 403.45nm 的特征谱线,对其光谱强度进行分析比较,结果如图 4 所示。

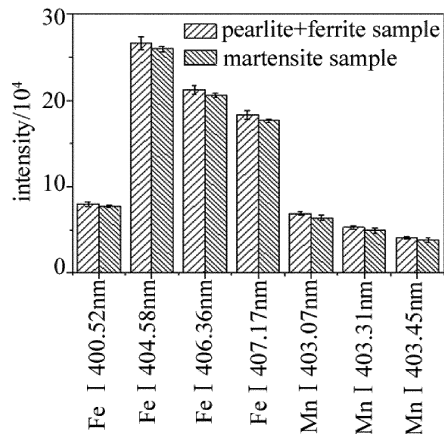


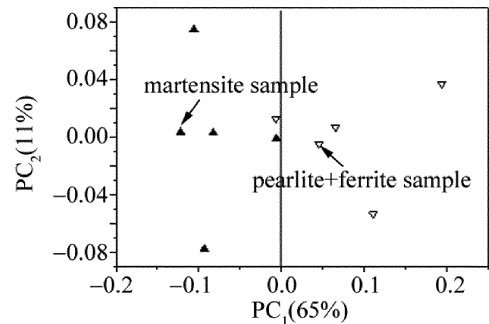
Fig. 4 Spectral line intensity of the samples

从图 4 中可以看出,不同金相组织样品的特征谱线强度存在着一定差异,而且不同谱线的差异度也不同,但总体上珠光体 + 铁素体组织的 Fe 原子与 Mn 原子的特征元素光谱强度要比马氏体组织的强。两种金

相组织样品的基体元素 Fe 谱线的强度差异要比合金元素 Mn 谱线的强度差异略大。当高能量密度的激光束作用于样品表面时,作用点处的样品被快速烧蚀并汽化,形成的原子等经过多光子或级联电离产生初始的自由电子。初始电子持续吸收光子能量,在激光的作用下加速,与晶格原子发生碰撞,晶格原子吸收能量电离后产生新电子,这些新电子经过加速后继续撞击其它原子,最终产生雪崩效应,从而导致在短时间内大量原子电离产生带电离子,最终形成等离子体。同一样品经过不同热处理导致微观组织发生改变,从而使样品晶格发生变化,不同晶格产生的等离子体互有差异,而等离子体差异导致不同金相样品的光谱强度产生差异。由于基体元素 Fe 是样品的主要成分元素,金相组织的改变对基体组织的影响较大,因此相比较于合金元素 Mn 的谱线强度,不同金相组织基体元素 Fe 的谱线强度差异会更大。

2.2 主成分分析

主成分分析法(principal component analysis,PCA)作为一种统计学方法^[20],能对大容量数据集进行降维分析,实现特征重建、简化分析并分门别类的功能。通过对测量数据矩阵中的变量进行线性变化,去除冗余信息,将大量原始数据信息整合成能表征绝大部分信息的几个新变量,即为主成分(principal component, PC)。每个主成分表征的数据集信息量跟总数据集信息量的比值称之为该主成分的得分,得分越大表示该成分表征的有效数据集信息量越大,代表性越强。LIBS 光谱数据集中包含了大量的信息,这些信息在不同程度上表征了样品特征,但是也存在一定的重叠,采用 PCA 方法对采集的光谱数据进行降维分析,去除冗余信息提取有效信息,通过提取出来的主成分因子表征样品绝大部分特征。PCA 已经被尝试用来区分样品,对不同成分样品的 LIBS 光谱进行分析实现样品的分类^[15,21-23]。在本实验中,为了便于分析,对光谱强度进行归一化处理。因为波长范围越大光谱数据蕴含的样品信息越丰富,能够表征样品特性的信息就越全面,因此选用波段光谱 240nm ~ 320nm 进行分析。采集两种组织各 5 组数据集导入到 UNSCRAMBER 9.7 分析软件中进行 PCA 处理,计算分析得到的结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,在 240nm ~ 320nm 波段光谱范围内,两个主成分(PC₁ 和 PC₂)的得分分别为 65% 和 11%,总得分为 76%,PC₁ 和 PC₂ 能够表征绝大部分的原始光谱信息。珠光体 + 铁素体组织和马氏体组织各 5 组光谱数据呈团簇状分布,表现出一定的规律性和



分布特性,因此通过不同金相组织光谱数据呈现的不同分布特性,可以采用 PCA 分析方法在空间上进行一定程度的初级分类。但是也可以看出,在 240nm ~ 320nm 波段光谱内,光谱信息无法被 PC₁ 或 PC₂ 任何一个主成分单独进行良好的区分,因此可以认为波段光谱范围也是影响 PCA 区分度的重要因素。为了进一步研究主成分对光谱信号区分的影响,选取 240nm ~ 280nm 和 280nm ~ 320nm 这两组波段光谱进行 PCA 分析,分析结果如图 6 所示。在 240nm ~ 280nm 波段光谱内,PC₁ 和 PC₂ 这两个主成分的得分为 65% 和 14%,信息占比达到 79%;在 280nm ~ 320nm 波段光谱内,两个主成分得分分别为 69% 和 12%,总占比为 81%。在 280nm ~ 320nm 波段光谱内第一主成分能够清晰地区分不同组织的光谱信息,而在 240nm ~ 280nm 波段光谱内则不能完全区分。主成分因子得分越高,不同金相组织的光谱信息分布特性越明显,越容

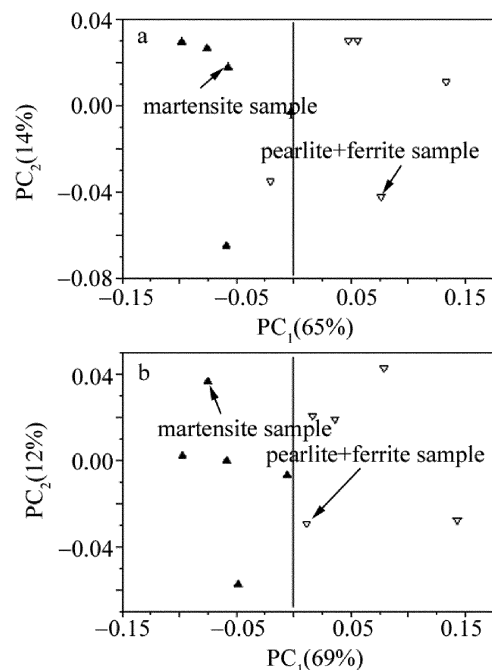


Fig. 6 Principal component analysis of different spectra
a—240nm ~ 280nm b—280nm ~ 320nm

易被区分,因此选用 280nm~320nm 波段对 S45C 碳钢的不同金相进行 PCA 分析区分效果更明显。由此可知,PCA 分析法作为一种潜在光谱统计法可以应用于区分不同金相组织,但是需要选择合适的波段光谱以提高区分度,增强可靠性。

3 结论

对 S45C 钢样的珠光体+铁素体和马氏体组织进行 LIBS 检测,研究 LIBS 技术应用于区分不同微观组织钢样品的可行性。探究了激光能量对不同微观组织特征谱线强度的影响,分析了珠光体+铁素体和马氏体组织的特征谱线强度,用主成分分析法对不同波段范围的不同金相组织光谱信息进行区分。研究结果表明:在 40mJ 的激光脉冲能量条件下,珠光体+铁素体组织中的 Fe 和 Mn 原子的特征谱线强度比马氏体组织的强,其中基体元素 Fe 的谱线强度区别更大;不同金相组织呈现不同的分布特性,利用 PCA 可以区分不同金相组织,PCA 分析方法表征了两种不同微观组织钢样的特征谱线间的差异,但是要选择合适波段范围才能提高区分效果,证明了 PCA 分析法具有区分不同微观组织钢样的潜在能力。

感谢日本德岛大学出口祥啓教授及其课题组提供的帮助指导。

参考文献

- [1] CHEN J Zh, CHEN Zh Y, SUN J, *et al.* Enhancement on laser-induced plasma spectroscopy with a flat mirror[J]. *Journal of Optoelectronics · Laser*, 2013, 24(9):1838-1843 (in Chinese).
- [2] ZHENG X F, YANG R, TANG X Sh, *et al.* An investigation on the electron and ion property of the laser produced plasma under additional static electricity field [J]. *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2002, 19(1): 1-5 (in Chinese).
- [3] MATEO M P, CABALÍN L M, LASERNA J J. Automated line-focused laser ablation for mapping of inclusions in stainless steel [J]. *Applied Spectroscopy*, 2003, 57(12):1461-1467.
- [4] LIU X Y, WANG Zh Y, HE L Q, *et al.* Application of laser induced breakdown spectroscopy technology in biomedicine field [J]. *Laser Technology*, 2008, 32(2): 134-136 (in Chinese).
- [5] MICHEL A P M, CHAVE A D. Analysis of laser-induced breakdown spectroscopy spectra: the case for extreme value statistics [J]. *Spectrochimica Acta*, 2007, B62(12):1370-1378.
- [6] TELLE H H, BEDDOWS D C S, MORRIS G W, *et al.* Sensitive and selective spectrochemical analysis of metallic samples: the combination of laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced fluorescence spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta*, 2001, B56(6): 947-960.
- [7] SALLÉ B, LACOUR J L, VORS E, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy for mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements [J]. *Spectrochimica Acta*, 2004, B59(9):1413-1422.
- [8] NICOLAS G, MATEO M P, YAÑEZ A, The use of laser-induced plasma spectroscopy technique for the characterization of boiler tubes [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 254(4):873-878.
- [9] FICHET P, MAUCHIEN P, WAGNER J F, *et al.* Quantitative elemental determination in water and oil by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 429(2): 269-278.
- [10] CLEGG S M, SKLUTE E, DYAR M D, *et al.* Multivariate analysis of remote laser-induced breakdown spectroscopy spectra using partial least squares, principal component analysis, and related techniques [J]. *Spectrochimica Acta*, 2009, B64(1): 79-88.
- [11] LAVILLE S, SABSABI M, DOUCET F R. Multi-elemental analysis of solidified mineral melt samples by laser-induced breakdown spectroscopy coupled with a linear multivariate calibration [J]. *Spectrochimica Acta*, 2007, B62(12):1557-1566.
- [12] ABDEL-SALAM Z, ABDELHAMID M, KHALIL S M, *et al.* LIBS new application: determination of metallic alloys surface hardness [J]. *AIP Conference Proceedings*, 2009, 1172(1): 49-52.
- [13] TSUYUKI K, MIURA S, IDRIS N, *et al.* Measurements of concrete strength using the emission intensity ratio between Ca II 396.8nm and Ca I 422.6nm in a Nd:YAG laser induced plasma [J]. *Applied Spectroscopy*, 2006, 60(1): 61-64.
- [14] YAO Sh Ch. The application of laser induced breakdown spectroscopy for diagnosis of power station [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011: 101-122 (in Chinese).
- [15] YAO S, LU J, 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.
- [16] PAN Sh H, LU J D, YAO Sh Ch, *et al.* Impact of metallurgical structure on laser introduced steel plasma [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2010, 37(8): 2126-2130 (in Chinese).
- [17] DAI Y, LI J, LU J D, *et al.* Plasma characteristics of different microstructure of steel 12Cr1MoV [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(3): 0330003 (in Chinese).
- [18] LI J Y, LU J D, LI J, *et al.* Laser-induced plasma spectra of heating surface materials with different hardnesses [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(8): 08185002 (in Chinese).
- [19] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. NIST atomic spectra database lines form [EB/OL]. [2009-10-11]. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
- [20] RUSSO R E, MAO X L, MAO S S. Peer reviewed: the physics of laser ablation in microchemical analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(3): 70-77.
- [21] MARTIN M Z, LABBÉ N, RIALS T G, *et al.* Analysis of preservative-treated wood by multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy spectra [J]. *Spectrochimica Acta*, 2005, B60(7/8): 1179-1185.
- [22] MUNSON C A, de LUCIA F C, Jr, PIEHLER T, *et al.* Investigation of statistics strategies for improving the discriminating power of laser-induced breakdown spectroscopy for chemical and biological warfare agent simulants [J]. *Spectrochimica Acta*, 2005, B60(7/8): 1217-1224.
- [23] KIM G, KWAK J, KIM K R, *et al.* Rapid detection of soils contaminated with heavy metals and oils by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 263(2):754-760.