

همبستگی بین دمای پلاسمای القائیده لیزری و سختی سطح آلیاژهای فلزی با اعمال تصحیح اثر خودجذبی

زهرا رمضانیان^{۱*}، سید جبار موسوی^۲، سید محمدرضا دربان^۱، عبدالله اسلامی مجد^۱

چکیده:

سختی سطح یکی از مهمترین مشخصات فلزات است که تعیین دقیق و سریع آن نقش مهمی در صنعت ایفا می‌کند. در این پژوهش از روش طیفسنجی فروشکست القایی لیزری به منظور تعیین سختی سطح آلیاژهای Fe-Cr-Ni استفاده شد. همبستگی بین نسبت شدت خط یونی به اتمی کروم (CrII/CrI) و دمای پلاسمای سختی سطح مورد بررسی قرار گرفت. رابطه خطی مناسبی بین سختی سطح و دمای پلاسمای و همچنین نسبت شدت (CrII/CrI) مشاهده شد. همچنین اثر خودجذبی که یکی از محدودیت‌های روش LIBS در آنالیز کمی است، تصحیح و با مقایسه نتایج قبل و بعد از تصحیح اهمیت این اثر در افزایش دقت آنالیز کمی نشان داده شد. بنابراین تعیین سختی سطح با روش LIBS قابلیت این روش را به عنوان یک روش ساده و سریع برای کاربرد در بخش کنترل تولید در صنعت نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: طیفسنجی فروشکست القایی لیزری، سختی سطح، اثر خودجذبی.

۱. مقدمه

یکی از رایج‌ترین آن‌ها روش ویکرز^۴ است. سرعت پایین اندازه‌گیری، وابستگی به هندسه سطح و اندازه نمونه از محدودیت‌های این روش است. روش طیفسنجی فروشکست القایی لیزری^۵ (LIBS) با مزایای منحصربفرد نظیر آنالیز درجا و آنی، عدم وابستگی به هندسه و حالت نمونه و قابلیت آنالیز از راه دور می‌تواند قابلیت ویژه‌ای در تعیین سختی سطح مواد مختلف داشته باشد. در دهه اخیر مطالعات مختلفی به منظور تعیین سختی سطح با استفاده از روش LIBS صورت گرفته است [۶-۲]. نتایج مطالعات صورت گرفته در این زمینه

سختی سطح^۲ که به صورت مقاومت سطح در برابر خوردگی بیان می‌شود، یکی از مهم‌ترین خواص ماده در شاخه مهندسی مواد است. این ویژگی به پارامترهای مختلفی نظیر ترکیب ماتریس، وضعیت تبلور^۳ و اندازه ذرات تشکیل‌دهنده ماده بستگی دارد [۱]. اندازه‌گیری سختی سطح به روش‌های مختلفی امکان‌پذیر است که

^۱ پژوهشکده علوم و فناوری اپتیک و لیزر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان.

^۲ گروه فیزیک، دانشگاه اصفهان، اصفهان.

Corresponding author: z.ramezani@mut-es.ac.ir

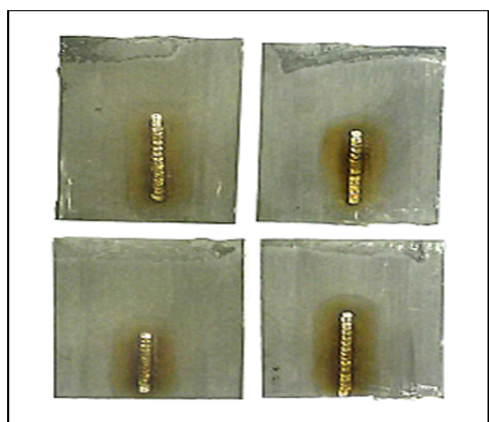
2 Surface hardness

3 Crystallization

4 Vickers

5 Laser Induced Breakdown Spectroscopy

درصد مشابه می‌باشند. تصویری از این ۴ آلیاژ در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. چهار نمونه آلیاژ Fe-Cr-Ni با سختی‌های متفاوت

آلیاژهای انتخابی در کاربردهایی که نیاز به شکل‌پذیری، سختی بالا و حداقل اعوجاج در عملیات حرارتی هستند، استفاده می‌شوند. درجه سختی نمونه‌ها توسط دستگاه سختی‌سنج مدل EMCO Test MODEL M4U به صورت عدد سختی ویکرز^۶ (VHN) تعیین گردید. این دستگاه مجهز به هرم مربع‌القاعده الماس با زاویه رأس ۱۲۰ درجه است و آزمون سختی با بار آزمون ۱۰ kg صورت گرفت. به منظور افزایش دقت نتایج حاصل از آزمون سختی، اندازه‌گیری‌ها برای هر نمونه ۱۰ بار تکرار و میانگین نتایج به همراه مقادیر انحراف معیار در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. عدد سختی ویکرز نمونه‌های آلیاژی

Sample	Vickers hardness number(VHN)
۰۱	۴۰۹/۱۰ ± ۳/۰۸
۰۲	۴۱۵/۳۳ ± ۲/۶۲
۰۳	۴۱۷/۳۳ ± ۳/۷۰
۰۴	۴۲۴/۶۶ ± ۲/۲۵

برای تولید پلاسما نمونه‌ها از لیزر Q-سوئیچ Nd:YAG با طول موج ۱۰۶۴ nm، پهنای پالس ۲۵ ns، انرژی ۱۸۵ mJ و نرخ تکرار ۱ Hz استفاده شد. به منظور رسیدن به آستانه فروشکست سطح، پرتو لیزر توسط یک

نشان‌دهنده وجود یک تناسب خطی بین آهنگ یونیزاسیون (نسبت شدت خط یونی به اتمی) با سختی سطح و همچنین دمای پلاسما با سختی سطح است.

در روش LIBS برقراری سه شرط کندگی استوکیومتری^۱، تعادل ترمودینامیکی موضعی^۲ (LTE) و نازک بودن نوری پلاسما^۳ برای افزایش دقت در آنالیز کمی ضروری است. از آنجایی که پلاسما تولید شده در روش LIBS در سراسر بازه زمانی گسترش آن نازک نبوده و قسمت قابل‌توجهی از فوتون‌های گسیل شده مجدداً توسط اتم‌ها یا یون‌های دیگر موجود در پلاسما جذب می‌شوند، بنابراین این پدیده موجب کاهش شدت خطوط گسیلی و متعاقباً کاهش دقت آنالیز کمی خواهد شد. پدیده مذکور خودجذبی نامیده شده که عمدتاً برای خط‌های گسیلی که تراز پایینی گذارشان تراز زمینه یا حالت نزدیک به تراز زمینه است رخ می‌دهد.

در این پژوهش به منظور تخمین سختی سطح آلیاژهای Fe-Cr-Ni با استفاده از روش LIBS، علاوه بر همبستگی بین نسبت شدت خط طیفی یونی به اتمی و سختی سطح، ارتباط خطی بین دمای پلاسما و سختی سطح نیز مورد مطالعه قرار گرفت. برای افزایش دقت آنالیز ابتدا بازه زمانی مناسبی که در آن شرط تعادل ترمودینامیکی موضعی^۴ (LTE) برقرار و پلاسما از لحاظ نوری نازک باشد، تعیین و سپس پدیده خودجذبی با روش استاندارد داخلی^۵ (IRSAC) به منظور رسیدن به دقت بیشتر در آنالیز تصحیح شد.

۲. مواد و روش

در این پژوهش ۴ نمونه آلیاژ Fe-Cr-Ni از خانواده فولادهای زنگ‌نزن در محدوده سختی ۴۰۰ تا ۴۳۰ انتخاب گردید که همگی دارای ترکیبات عنصری با

1 Stoichiometric ablation

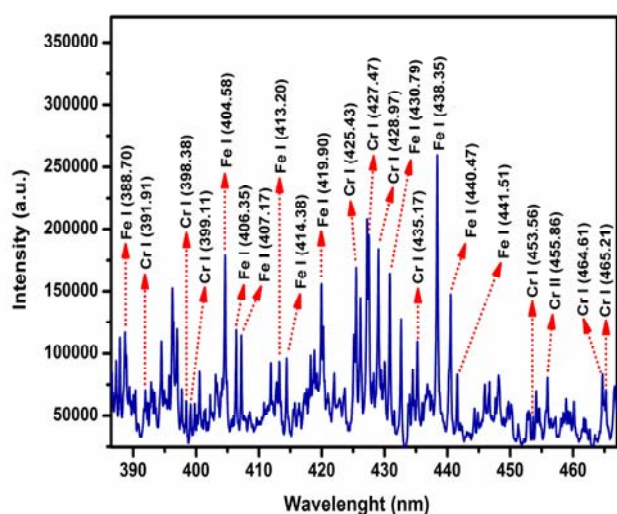
2 Local Thermodynamic Equilibrium

3 Optically thin plasma

4 Local Thermodynamic Equilibrium

5 Internal Reference for Self Absorption Correction

6 Vickers Hardness Number



شکل ۳. طیف LIBS آلیاژ Fe-Cr-Ni در زمان تأخیر ۲۰۰۰ ns و پنجره زمانی ۵۰۰ ns

۳-۱ تعیین پنجره زمانی پلاسمای نازک نوری و

LTE

نسبت شدت دو خط از یک اتم با حالت یونی یکسان به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\lambda_2 A_1 g_1}{\lambda_1 A_2 g_2} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{k_B T}\right) \quad (1)$$

که در آن I شدت خطوط گسیلی، λ طول موج گذار، A احتمال گذار، g درجه تبهگنی تراز بالایی، E انرژی تراز بالایی، k_B ثابت بولتزمن و T دمای پلازما است. اگر دو خط گسیلی با انرژی تراز بالایی مشابه یا خیلی نزدیک به یکدیگر در نظر گرفته شود، تأثیر دمای فاکتور بولتزمن روی تکرارپذیری نسبت شدت دو خط کمینه گردیده و جمله نمایی در رابطه بالا برابر واحد می‌شود. به این ترتیب مقدار تئوری نسبت شدت دو خط با استفاده از پارامترهای اتمی مربوط به گذار خط قابل محاسبه خواهد بود. از طریق انطباق مقدار نظریه این نسبت، با نسبت تجربی بدست آمده در زمان‌های تأخیر متفاوت، می‌توان پنجره زمانی را که در آن پلازما از لحاظ نوری نازک و شرط LTE برقرار باشد، بدست آورد [۷]. در این پژوهش جهت تعیین این پنجره زمانی

عدسی با فاصله کانونی ۲۵ cm روی نمونه کانونی گردید. سیستم آشکارساز^۱ ICCD جفت شده با اسپکتروگراف مثل (Andor Mechelle ME5000- DH334T) با توان تفکیک ۰/۰۱ nm در محدوده طول موجی ۲۰۰-۱۰۳۰ nm برای ثبت طیف گسیلی پلازما استفاده شد. دوربین ICCD با استفاده از تأخیرانداز رقومی (DDG535) راه‌اندازی شده و طیف نور گسیلی در زمان تأخیر ۲۰۰۰ ns با پنجره زمانی ۵۰۰ ns ثبت گردید. تصویری از چیدمان تجربی برپا شده در این پژوهش در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. نمایی از چیدمان تجربی برپا شده در این پژوهش

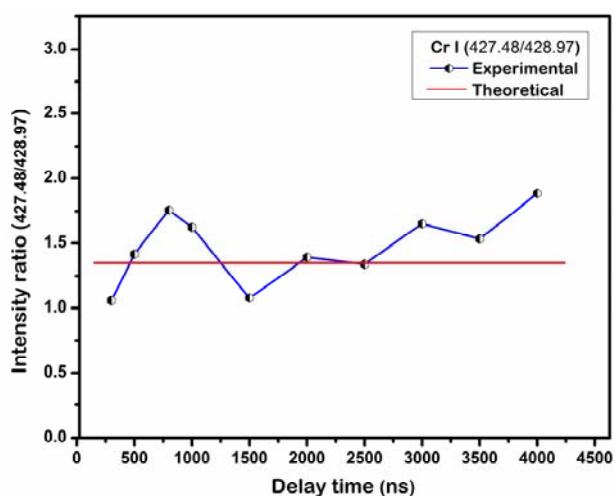
به منظور کاهش خطای ناشی از ناهمگنی احتمالی در سطح، اندازه‌گیری‌ها ۱۰ بار برای هر نمونه تکرار و از میانگین داده‌ها برای تحلیل نتایج استفاده شد.

۳. بحث و تحلیل نتایج

طیف نوعی یکی از نمونه‌ها به همراه شناسایی خطوط آن در بازه طول موجی ۳۹۰-۴۷۰ nm در زمان تأخیر ۲۰۰۰ ns و پنجره زمانی ۵۰۰ ns در شکل ۳ نشان داده شده است.

1 Intensified Charged Coupled Device

قرار دارد، تعیین و طیف‌گیری از نمونه‌ها در این بازه زمانی صورت گرفت.



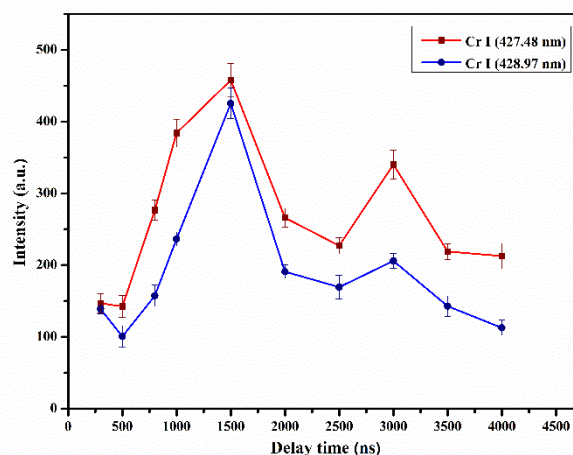
شکل ۵. تحول زمانی نسبت شدت دو خط Cr I nm ۴۲۷/۴۸ و ۴۲۸/۹۷ به همراه نسبت شدت تئوری آن‌ها (خط مستقیم)

۲-۳ تعیین دمای پلاسما و تصحیح اثر خودجذبی برای پلاسمایی که در شرایط LTE قرار دارد، دمای الکترونی از رابطه بولتزمن قابل محاسبه است:

$$\ln\left(\frac{I_{nm}\lambda_{nm}}{g_m A_{nm}}\right) = \ln\left(\frac{N(T)}{U(T)}\right) - \frac{E_m}{k_B T} \quad (2)$$

$N(T)$ چگالی عددی کل و $U(T)$ تابع پارش است. برای محاسبه دمای پلاسما از شدت ۹ خط اتمی کروم با طول موج‌های ۳۹۱/۹۱، ۳۹۸/۳۸، ۳۹۹/۱۱، ۴۲۷/۴۸، ۴۲۸/۹۷، ۴۳۳/۹۴، ۴۳۴/۴۵، ۴۳۵/۱۷ و ۴۶۴/۶۱ nm در زمان تأخیر ۲۰۰۰ ns و پنجره زمانی ۵۰۰ ns استفاده شده است. پارامترهای طیفی مربوط به این خطوط از داده‌های بانک اطلاعاتی NIST^۱ گرفته و در جدول ۲ ارائه شده است [۸]. با رسم منحنی بولتزمن برای این خطوط و تعیین شیب خط آن $(1/k_B T)$ ، دمای الکترونی پلاسما قابل محاسبه خواهد بود.

دو خط اتمی nm ۴۲۷/۴۸ و ۴۲۸/۹۷ که دارای انرژی تراز بالایی خیلی نزدیک به هم هستند، در نظر گرفته شد. تحول زمانی شدت این دو خط در زمان‌های تأخیر ۴۰۰۰-۵۰۰ ns در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴. تحول زمانی شدت دو خط اتمی کروم در طول موج‌های nm ۴۲۷/۴۸ و ۴۲۸/۹۷ در زمان‌های تأخیر ۴۰۰۰-۵۰۰ ns

با توجه به شکل، افزایش شدت خطوط بینایی با شکل‌گیری پلاسما در زمان‌های تأخیر اولیه و کاهش آن با گذشت زمان ناشی از این مسأله است که در زمان‌های تأخیر اولیه چگالی الکترونی پلاسما و نرخ برخورد بیشتر بوده و چون مکانیسم اصلی برانگیختگی در پلاسمای LIBS برخوردهای الکترونی است، در نتیجه شدت خطوط اتمی و یونی بیشتر خواهد بود. با گذشت زمان و گسترش بیشتر پلاسما، چگالی الکترونی و نرخ برخورد کاهش یافته و متعاقباً شدت خطوط نیز کاهش می‌یابد. تحول زمانی نسبت شدت دو خط مذکور در زمان‌های تأخیر ۴۰۰۰-۵۰۰ ns به همراه مقدار تئوری این نسبت در شکل ۵ نشان داده شده است. با استفاده از رابطه ۱ مقدار تئوری نسبت شدت این دو خط ۱/۳۶ محاسبه و به صورت یک خط مستقیم در شکل ترسیم شده است. با توجه به این شکل و مقایسه داده‌های تجربی و نظری، بازه زمانی ۲۵۰۰-۲۰۰۰ ns به عنوان پنجره زمانی که در آن پلاسما از لحاظ نوری نازک و در شرایط LTE

1 National Institute of Standards and Technology

است: (۱) انرژی تراز بالایی خط طیفی موردنظر بزرگ باشد. (۲) احتمال گذار برای آن کوچک باشد. در این صورت می‌توان شدت اندازه‌گیری شده برای این خط را بدون اثر خودجذبی و ضریب خودجذبی آن را برابر یک ($SA_{\lambda_r} \approx 1$) فرض کرد و ضریب خودجذبی برای سایر خطوط طیفی آن گونه را مطابق با رابطه زیر حساب کرد:

$$SA = \frac{I_{\lambda}^{ij} A_{mn} g_m}{I_{\lambda_r}^{mn} A_{ij} g_i} e^{\frac{E_m - E_i}{k_B T}} \quad (5)$$

که I^{mn} و λ_R به ترتیب شدت و طول موج خط طیفی مرجع است. مطابق با رابطه ۳ با تقسیم شدت ثبت شده برای هر خط بر ضریب خودجذبی محاسبه شده متناظر با آن می‌توان شدت‌های تصحیح شده را بدست آورد و به این ترتیب به تصحیح اثر خودجذبی پرداخت. دمای پلاسمای با استفاده از خطوط تصحیح شده محاسبه و مجدداً ضریب خودجذبی با استفاده از دمای جدید از طریق رابطه ۵ برای هر خط محاسبه و در هر مرحله شدت تصحیح‌تری برای هر خط بدست می‌آید. این فرآیند به صورت یک الگوریتم تکرار می‌شود تا جایی که ضریب خودجذبی به یک نزدیک شود [۹]. در این پژوهش خط اتمی کروم $453/56$ nm به عنوان خط مرجع در نظر گرفته شد. منحنی بولتزمن برای خطوط کروم ذکر شده، قبل و بعد از تصحیح اثر خودجذبی در شکل ۶ رسم و از طریق تعیین شیب خط $(1/k_B T)$ ، دمای پلاسمای محاسبه گردید.

جدول ۲. پارامترهای بینایی مربوط به خطوط اتمی کروم

λ_{mn} (nm)	$A_{mn} g_m$ (s^{-1})	E_m (eV)
۳۹۱/۹۱	$۸/۳e+۰۷$	۴/۱۹۲۶
۳۹۸/۳۸	$۹/۴۵e+۰۸$	۵/۶۵۵۵
۳۹۹/۱۱	$۷/۴۹e+۰۸$	۵/۶۴۹۴
۴۲۷/۴۸	$۲/۱۵e+۰۸$	۲/۸۹۹۵
۴۲۸/۹۷	$۱/۵۸e+۰۸$	۲/۸۸۹۴
۴۳۳/۹۴	$۴/۸۴e+۰۷$	۳/۸۳۹۲
۴۳۴/۴۵	$۹/۹e+۰۷$	۳/۸۵۶۶
۴۳۵/۱۷	$۱/۳e+۰۸$	۳/۸۷۸۲
۴۶۴/۶۱	$۶/۱e+۰۷$	۴/۶۹۷۷
۴۵۳/۵۶	$۱/۳۴e+۰۸$	۵/۲۷۷۳

به منظور تعیین دقیق مقدار دما، اثر خودجذبی که یکی از بزرگترین عوامل ایجاد خطا در محاسبات کمی LIBS محسوب می‌شود، با روش IRSAC تصحیح شد. شدت یک خط طیفی را می‌توان به صورت حاصلضرب شدت خط نازک خودجذب نشده در ضریب خودجذبی تعریف کرد:

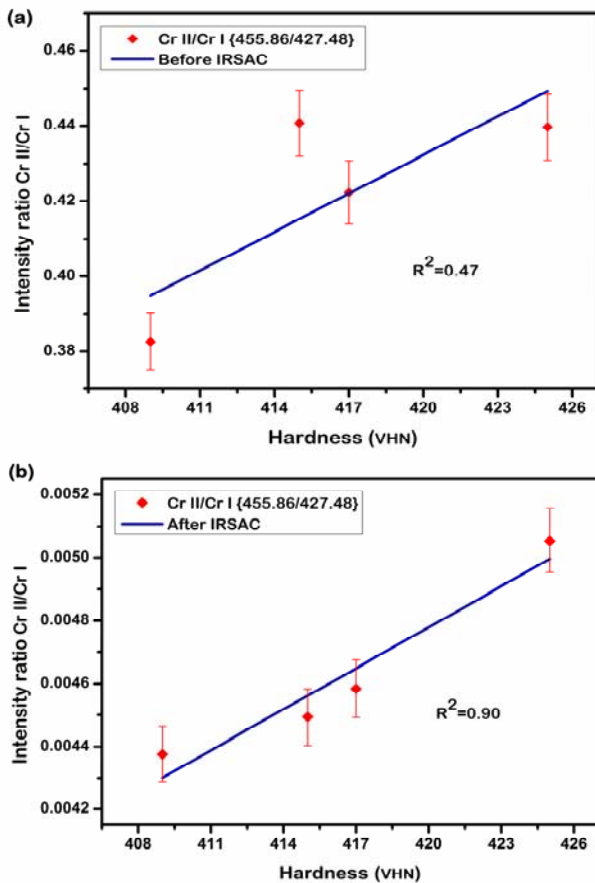
$$I_{thick} = SA \times I_{thin} \quad (3)$$

شدت خط بدون اثرات خودجذبی از معادله زیر محاسبه می‌گردد:

$$I_{thin}(v) = C \frac{g_m N A_{mn} h v_0}{U} e^{-\frac{E_m}{k_B T}} \quad (4)$$

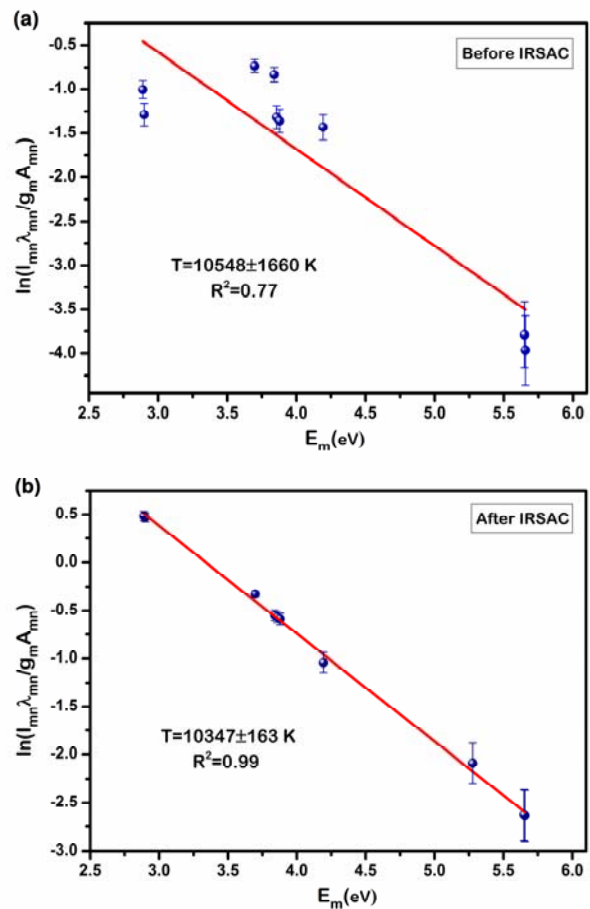
در این رابطه C ، h و v_0 به ترتیب ثابت تجربی آزمایش، ثابت پلانک و بسامد مرکزی گذار می‌باشند. در این روش یک خط از خطوط طیفی هرگونه که دارای کمترین میزان خودجذبی باشد به عنوان خط مرجع داخلی در نظر گرفته می‌شود تا میزان خودجذبی سایر خطوط گونه توسط این خط سنجیده شود. در نظر گرفتن دو معیار در انتخاب خط مرجع حائز اهمیت

بعد از تصحیح اثر خودجذبی نشان از همگرایی نقاط به سمت خط برازش شده و افزایش قابل توجه ضریب همبستگی دارد. همانطور که مشاهده می‌شود تصحیح اثر خودجذبی تأثیر چشمگیری در همبستگی نقاط در منحنی مدرج خواهد داشت.



شکل ۷. همبستگی بین نسبت شدت خط طیفی یونی به اتمی (CrII/CrI) و سختی سطح آلیاژ؛ (a) قبل و (b) بعد از تصحیح اثر خودجذبی

افزایش نسبت شدت خط یونی به اتمی با افزایش سختی به رقابت بین فرآیندهای یونیزاسیون و بازترکیب نسبت داده می‌شود که این روند به معنی افزایش نرخ یونیزاسیون در پلاسما است. هرچقدر ماده سخت‌تر باشد، جرم کنده شده از سطح کاهش یافته و بنابراین جذب نور لیزر توسط حجم پلاسما افزایش می‌یابد. این امر افزایش یونیزاسیون برخوردی و متعاقباً افزایش دمای پلاسما را نتیجه می‌دهد [۲]. به این ترتیب انتظار می‌رود



شکل ۶. منحنی بولتزمن برای خطوط Cr I: (a) قبل و (b) بعد از تصحیح اثر خودجذبی

همانطور که در شکل مشاهده می‌شود پراکندگی نقاط بعد از تصحیح اثر خودجذبی به طور آشکار کمتر و نقاط به خوبی به سمت خط برازش شده همگرا شده و ضریب همبستگی افزایش می‌یابد. ملاحظه می‌شود که بعد از تصحیح اثر خودجذبی میزان خطا در محاسبه دما به میزان قابل توجهی کاهش یافته است.

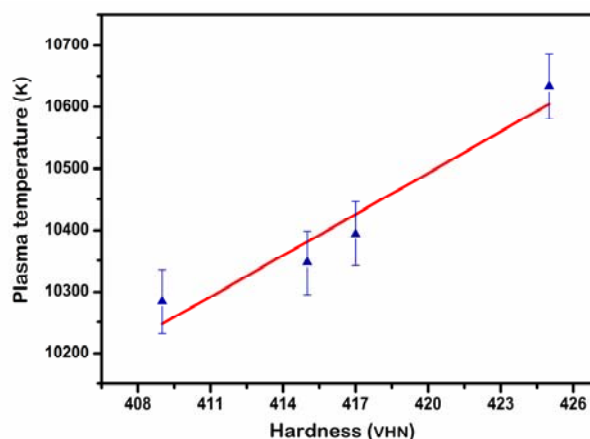
۳-۳ همبستگی بین آهنگ یونیزاسیون و دما با سختی سطح

تحول نسبت شدت خط یونی (۴۵۵/۸۶ nm) به خط اتمی (۴۲۷/۴۸ nm) CrII/CrI به صورت تابعی از سختی سطح، قبل و بعد از تصحیح اثر خود جذب در شکل ۷ نشان داده شده است. مقایسه دو شکل قبل و

مراجع

- [1] Gilman J. J., Chemistry and Physics of Mechanical Hardness, Wiley, 2009.
- [2] Messaoud Aberkane S., Bendib A., Yahiaoui K., Boudjemai S., Abdelli-Messaci S., Kerdja T., Amara S. E., Harith M. A., "Correlation between Fe-V-C alloys surface hardness and plasma temperature via LIBS technique", Applied Surface Science, Vol. 301, 2014, pp. 225-229.
- [3] Abdel-Salam Z. A., Galmed A. H., Tognoni E., Harith M. A., "Estimation of calcified tissues hardness via calcium and magnesium ionic to atomic line intensity ratio in laser induced breakdown spectra", Spectrochimica Acta Part B, Vol. 62, 2007, pp. 1343-1347.
- [4] Messaoud Aberkane S., Bendib A., Yahiaoui K., Abdelli-Messaci S., Amara S. E., Harith M. A., "Effect of laser wavelength on the correlation between plasma temperature and surface hardness of Fe-V-C metallic alloys", Spectrochimica Acta Part B, Vol. 113, 2015, pp. 147-151.
- [5] Abdel-Salam Z. A., Nanjing Z., Anglos D., Harith M. A., "Effect of experimental conditions on surface hardness measurements of calcified tissues via LIBS", Applied Phys B, Vol. 94, 2009, pp. 141-147.
- [6] Ahmad K., Al-Eshaikh M. A., Kadachi A. N., "Characterization of alumina-based ceramic nanocomposites by laser-induced breakdown spectroscopy", Applied Phys A, Vol. 119, 2015, pp. 1223-1229.
- [7] Unnikrishnan V K., Alti K., Kartha V. B., Santhosh C., Gupta G. P., Suri

که یک ارتباط خطی نیز بین دمای پلازما و سختی سطح برقرار شود. منحنی همبستگی بین دماهای تصحیح شده و سختی سطح در شکل ۸ رسم شده است که ارتباط خطی مناسبی را بین دمای پلازما و سختی سطح نشان می‌دهد.



شکل ۸. همبستگی بین سختی سطح آلیاژ و دمای پلازما

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش به منظور تخمین سختی سطح آلیاژهای Fe-Cr-Ni با استفاده از روش LIBS، همبستگی بین نسبت شدت خط طیفی یونی به اتمی و سختی سطح مورد مطالعه قرار گرفت. علاوه بر ارتباط خطی بین نسبت شدت خط یونی به اتمی و سختی سطح، همبستگی خوبی بین دمای پلازما و سختی سطح نیز مشاهده شد. به منظور افزایش دقت آنالیز کمی ابتدا بازه زمانی مناسبی که در آن شرط تعادل ترمودینامیکی موضعی (LTE) برقرار و پلازما از لحاظ نوری نازک باشد، تعیین و سپس اثر خودجذبی که بزرگترین محدودیت روش LIBS در محاسبات کمی محسوب می‌شود، تصحیح شد. نتایج نشان داد که تصحیح اثر خودجذبی تأثیر چشمگیری در دقت اندازه‌گیری سختی سطح دارد. نتایج حاصل از این پژوهش قابلیت روش LIBS به منظور تخمین سختی سطح آلیاژهای فلزی را در صنعت نشان می‌دهد.

B.M., "Measurements of plasma temperature and electron density in laser-induced copper plasma by time-resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions", *Pramana journal of Physics*, Vol. 74, 2010, pp. 983-993.

[8] NIST, atomic spectra database. <http://physics.nist.gov/physRefdata/ASD/>.

[9] Lanxiang S., Haibin Y., "Correction of self-absorption effect in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy by an internal reference method" *Talanta*, Vol. 79, 2009, pp. 388-395.