ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1978

Seria: Mechanika z. 62 Nr kol. 530

Jerzy SOKOŁOWSKI, Michał NOSIŁA
Barbara PLUTA

KRYTERIUM JEDNORODNOŚCI ROZŁOŻENIA PIERWIASTKÓW W ODNIESIENIU DO STALIWA HADFIELDA

Streszczenie. Dla ilościowego określenia zjawiska jednorodności zastosowano najnowsze metody fizyczno-matematyczne. Nierównomierność rozłożenia pierwiastków w odlewach ze staliwa Hadfielda zależy w głównej mierze od warunków technologicznych wytwarzania odlewów.

1. Wstęp

W stopach odlewniczych występuje zjawisko mikrosegregacji pierwiastków chemicznych, czyli różne ich stężenie w poszczególnych składnikach strukturalnych, jak również w objętości danego składnika.

Do stopów, które w stanie lanym wykazują dużą niejednorodność zalicza się staliwo Hadfielda. Najczęściej stosowanym zabiegiem technologicznym, w trakcie którego zachodzi w znacznym stopniu ujednorodnienie odlewów, jest obróbka cieplna. Inną metodą zwiększenia stopnia ujednorodnienia może być modyfikacja. W przypadku staliwa Hadfielda modyfikacja Sb zmniejsza ilość węglików [1]. Kompleksowe badania tego tworzywa konstrukcyjnego prowadzone są w Instytucie Odlewnictwa Politechniki Śląskiej [1, 2]. Artykuł niniejszy ma na celu zaprezentowanie najnowszych metod badań fizycznych, które Instytut nasz wykorzystuje do ilościowej oceny jednorodności materiałów.

2. Wprowadzenie w metodykę badań jednorodności materiałów

Aby na podstawie analiz uzyskanych przy pomocy mikrosondy elektronowej stwierdzić, czy próbka jest jednorodna, należy dane uzyskać w postaci umożliwiającej ich statystyczne opracowanie. Zastosowanie metod statystycznych pozwala na ilościowe rozstrzygnięcie problemu jednorodności.

Stwierdzenie niejednorodności w przypadku występowania obiektów o wymiarach liniowych rzędu 1 mm do 1 cm jest możliwe przy użyciu metod fluorescencyjnego promieniowania rentgenowskiego. Metodą skanowania liniowego (elektronicznego lub mechanicznego) wykrywa się obszary niejednorodności rzędu 1 - 100 μm (przy całkowitej zawartości analizowanego pierwiastka $> 10\%$). W celu badania niejednorodności przy wartościach mniejszych ni

10% zawartości całkowitej należy skorzystać z analizy punktowej przy zastosowaniu nieruchomej wiązki elektronów. Konieczne jest przy tym uzyskanie danych z wystarczająco wielkiej ilości punktów, aby zapewnić reprezentatywność wyników. Przeprowadzenie analizy należy przy tym zakończyć w czasie, w którym błędy pomiarów spowodowane niestabilnością aparatury można pominąć.

Do specjalnego wyposażenia mikroanalizatora rentgenowskiego należą układy stabilizujące prąd wiązki sondującej.

Możliwość uzyskania danych z punktów rozmieszczonych na próbce wzdłuż założonej linii dają układy automatycznego przemieszczania wiązki. Bardziej korzystnym rozwiązaniem są układy przesuwające goniometryczny stolik próbek wg ustalonego programu.

Promieniowanie rentgenowskie emitowane z badanych punktów jest najczęściej zliczane przy pomocy spektrometrów krystalicznych. Jeżeli wiązka elektronów zostaje odchylona zbyt daleko od osi optycznej mikroanalizatora rentgenowskiego, emitowane z próbki promieniowanie nie będzie ogniskowane na okręgu Rowlanda i wystąpi spadek natężenia zliczanego promieniowania. Odchylenie wiązki elektronów o więcej niż 50 μm od osi optycznej powoduje wystąpienie efektu defokusacji. Z tego też względu bardziej korzystna jest metoda mechanicznego przesuwania próbki z wiązką przez cały czas pozostającą w osi optycznej mikroanalizatora, niż metoda elektronicznego odchylenia wiązki.

3. Kryteria jednorodności materiałów

Rozwój metalografii ilościowej oraz mikroanalizy rentgenowskiej spowodował opracowanie szeregu metod szacowania jednorodności. Poniżej przytoczono na podstawie danych literaturowych najczęściej stosowane kryteria jednorodności.

- Względną miarą rozrzutu badanej własności w zbiorowościach o różnych średnich jest współczynnik zmienności V [2]

$$V = \frac{S_n}{C} \cdot 100, \%,$$

gdzie:

S_n - odchylenie standardowe

C - średnia zawartość pierwiastka wg analizy chemicznej.

Im wartość współczynnika zmienności jest niższa, tym stop będzie wykazywał mniejszą niejednorodność.

- Autorzy [3, 5] określili nierównomierność rozmieszczenia pierwiastków w poszczególnych składnikach strukturalnych żeliwa za pomocą współ-

czynników regresji całkowitej, obliczonych jako stosunek zawartości danego pierwiastka w składniku strukturalnym do średniej jego zawartości w żeliwie oraz za pomocą współczynników segregacji w danym składniku strukturalnym, obliczonych jako wartości stosunku zawartości pierwiastka w osi i przy powierzchni tego składnika.

- Uproszczone kryterium jednorodności [4]. Wszystkie punkty pomiarowe muszą leżeć wewnątrz obszaru $\bar{N} \pm 3\,\bar{N}^{1/2}$; jeżeli warunek ten jest spełniony, to próbka jest jednorodna. Wielkość: $[\pm 3\,\bar{N}^{1/2}/N] \cdot 100\,\%$ nosi nazwę poziomu jednorodności,

gdzie:

N - całkowita liczba zliczeń otrzymana w czasie t,
$\bar{N}$ - średnia ilość pomierzonych impulsów.

- Miarą jednorodności może być odchylenie standardowe S_n

$$S_n = \left[\sum_{i=1}^{n} (N_i - \bar{N})^2/(n-1)\right]^{1/2}$$

$$\bar{N} = \sum_{i=1}^{n} N_i/n$$

$$\sigma = \bar{N}^{1/2}$$

gdzie:

n - liczba pomiarów
σ - odchylenie standardowe teoretyczne
N_i - liczba zliczeń dla i-tego punktu.

Zwykle S_n wynosi około 2σ.

Jeżeli:

$S_n/(2\sigma) \leqslant 1$ - próbka jest jednorodna,

$1 \leqslant S_n/(2\sigma) \leqslant 2$ - jednorodność próbki jest niepewna,

$S_n/(2\sigma) > 2$ - próbka jest niejednorodna.

Ocena wartości oczekiwanej wielkości mierzonej [6, 7]

Rozważmy dwa przypadki:

a) znana jest wartość σ

Niech zmienna losowa ξ posiada wartość oczekiwaną μ i dyspersję σ^2. Jako przybliżoną wartość μ zwykło się przyjmować średnią arytmetyczną rezultatów pomiarów:

$$\mu \simeq \bar{x} = \frac{\sum_k x_k}{n}$$

Należy ocenić dokładność powyższego przybliżonego równania.

Przy założeniu niezależności zmiennych losowych ξ_k i podleganiu ich rozkładowi normalnemu o parametrach μ i σ^2 otrzymujemy, że zmienna losowa $\bar{\xi} = \frac{\sum_k \xi_k}{n}$ także posiada rozkład normalny z wartością oczekiwaną μ, lecz o dyspersji σ^2/n. Dlatego prawdopodobieństwo, że średni błąd $\bar{\xi} - \mu$ nie przewyższa co do modułu pewnej dodatniej wartości ε, wynosi $P\left[|\bar{\xi} - \mu| < \varepsilon\right] = \Phi(t)$, gdzie $t = \frac{\varepsilon}{\sigma(\bar{\xi})} = \frac{\varepsilon\sqrt{n}}{\sigma}$ jest współczynnikiem ufności, a n liczbą pomiarów.

Wartość $\Phi(t) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^t e^{-x^2/2}\, dx$ jest całką prawdopodobieństwa.

Podstawiając w miejsce zmiennych losowych ξ_k wartości pomiarowe x_k oraz $\bar{x}$ zamiast $\bar{\xi}$, dostajemy tzw. ocenę klasyczną

$$|\bar{x} - \mu| < t\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

lub

$$\bar{x} - t\frac{\sigma}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + t\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

co oznacza, że prawdopodobieństwo tego, że przedział $(\bar{x} - t\frac{\sigma}{\sqrt{n}}, \bar{x} + t\frac{\sigma}{\sqrt{n}})$ zawiera prawdziwą wartość μ wielkości mierzonej równe jest $P = \Phi(t)$, gdzie P jest poziomem ufności.

b) Wartość σ jest nieznana

W przypadku nieznajomości dyspersji σ^2 można ją zastąpić odchyleniem standardowym:

$$\sigma^2 \simeq s_n^2 = \frac{\sum_k (x_k - \bar{x})^2}{n - 1}$$

Dokładną ocenę wielkości $\mu \approx \bar{x}$ można otrzymać, gdy rozpatrzymy rozkład innej zmiennej losowej, zamiast rozkładu zmiennej losowej $\bar{\xi} - \mu$ (który zależy od σ^2). Nowa zmienna losowa ma postać:

$$\varrho = \frac{\bar{\xi} - \mu}{\frac{1}{\sqrt{n}\sqrt{n-1}} \sqrt{\sum_k (\xi_k - \bar{\xi})^2}} \qquad (n \geqslant 2)$$

Jeżeli ξ_k są niezależne i mają rozkład normalny, to zmienna losowa ϱ ma rozkład Studenta o gęstości

$$S(t,n) = B_n \left(1 + \frac{t^2}{n-1}\right)^{-\frac{n}{2}}$$

gdzie:

$$B_n = \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}{\sqrt{\pi(n-1)}\,\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)} \qquad \Gamma \text{ - funkcja Eulera}$$

Prawdopodobieństwo nierówności $|\varrho| < t$ wynosi

$$P\left[|\varrho| < t\right] = \int_{-t}^{t} S(t,n)\,dt$$

Wartość $t = t(P,n)$ odczytujemy z tablic.

Przechodząc do wartości doświadczalnych:

$$\left| \frac{\bar{x} - \mu}{S_n/\sqrt{n}} \right| < t = t(P,n) \quad \text{lub}$$

$$\bar{x} - t\frac{S_n}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + t\frac{S_n}{\sqrt{n}} \quad \text{z poziomem ufności P.}$$

Jeżeli $x_k \equiv N$, gdzie N jest ilością zliczeń promieniowania rentgenowskiego w analizowanym punkcie, to:

$$\bar{N} - t_p^{n-1}\frac{S_n}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{N} + t_p^{n-1}\frac{S_n}{\sqrt{n}}$$

gdzie:

t_p^{n-1} - współczynnik Studenta dla poziomu ufności P i liczby stopni swobody n-1.

Stosunek $\frac{t_p^{n-1} S_n}{\sqrt{n}\,\bar{N}}$ nosi nazwę współczynnika poziomu jednorodności [4]:

$$\pm \frac{W}{C} = \pm \frac{t_p^{n-1} S_n}{\sqrt{n}\,\bar{N}} \cdot 100\%$$

w procentach całkowitej ilości rozpatrywanego pierwiastka w próbce.

Zmniejszanie się zawartości pierwiastka w próbce utrudnia pomiar danych niezbędnych do określenia poziomu jednorodności. Pomimo tego, że W jest wprost proporcjonalne do C, wartość $S_n/\bar{N}$ wzrasta ze spadkiem C oraz liczbą zliczeń w punkcie. Wielkość $W = \pm C \frac{t_p^{n-1}}{\sqrt{n}} \frac{S_n}{\bar{N}}$ nosi nazwę zakresu jednorodności i podawana jest w % wagowych. Wartość ta jest czasami podawana zamiast współczynnika poziomu jednorodności.

5. Badania własne

W prezentowanym artykule autorzy skupili uwagę na zagadnieniu ilościowej oceny jednorodności staliwa Hadfielda przed i po modyfikacji antymonem, w stanie surowym i po obróbce cieplnej.

Staliwo do badań topiono w piecu indukcyjnym, przegrzewając metal do temperatury 1450°C, odtlenianie wykonano aluminium, zaś modyfikację żelazo-antymonem. Ilość wprowadzonego antymonu wynosiła 0,20%. Celowo przekroczono optymalną granicę dodatku Sb, która wynosi około 0,1% dla stwierdzenia wpływu takiego zabiegu nie tylko na rozkład C, Si, Mn, Fe ale również dla zorientowania się o przydatności metody do oceny stopnia niejednorodności.

Odlewy o wymiarach ⌀ 10x10x100 mm wykonano w formach piaskowych. Skład chemiczny badanego wytopu przedstawiony jest w tablicy 1. Dla porównania wpływu różnych wersji technologicznych na jednorodność przed i po modyfikacji wykonano przesycanie odlewów z temperatury 1100°C. Próbki do badań pobierano ze środkowych części odlewów.

Oznaczenia próbek: 2 - próbka w stanie surowym, 21 - próbka po modyfikacji Sb, 23 - próbka niemodyfikowana po przesyceniu, 24 - modyfikowana Sb po przesyceniu.

Zgłady metalograficzne do badań na mikroanalizatorze rentgenowskim wykonano na pastach diamentowych z następnym ich myciem w dezintegratorze ultradźwiękowym.

Tablica 1

Zawartość pierwiastków wg analizy chemicznej

Zawartość pierwiastka %				
C	Si	Mn	P	S
1,11	0,5	14,5	0,08	0,09

Tablica 2

Średnia wielkość ziarna

Oznaczenie próbki	Średnia wielkość ziarna [μm]
2	97
23	95
21	52
24	98

Tablica 3

Współczynnik poziomu jednorodności

Nr próbki / analizowany pierwiastek	2	23	21	24
Fe	0,96	1,05	1,87	0,71
Mn	3,89	1,95	5,82	2,33
Si	1,64	1,27	1,77	2,01
C	9,37	3,57	4,10	1,49
Sb			15,46	5,74

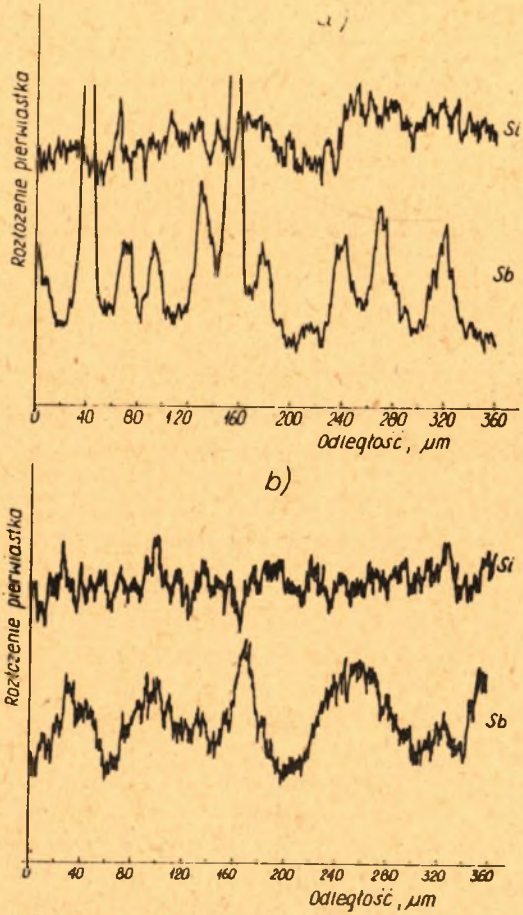
Dla zorientowania się w rozmiarach ziarn w celu dobrania odpowiedniego przesuwu próbki przy mikroanalizie rentgenowskiej pomierzono ich wielkości na komputerowym analizatorze obrazu Quantimet 720. Pomierzone wielkości ziarn staliwa Hadfielda zestawiono w tablicy 2.

Badania jednorodności wykonano na mikroanalizatorze rentgenowskim JXA-50A. Analizowano pierwiastki C, Si, Mn, Fe a w przypadku staliwa modyfikowanego dodatkowo Sb. Zogniskowaną na próbce wiązkę elektronów ustawiono dokładnie w osi optycznej mikroanalizatora, próbkę przesuwano automatycznie wzdłuż wybranej linii o skok 20 μm. Każdorazowo na próbce wykonywano 30 analiz punktowych, stosując czas zliczeń 20 sek. Dane wyjściowe do obliczeń numerycznych kodowano w systemie dwójkowym na taśmie perforowanej. W badaniach własnych dla określenia jednorodności rozłożenia pierwiastków zastosowano współczynnik poziomu jednorodności $\frac{W}{C}$. Obliczenia wykonano na

minikomputerze WANG-2200. Do obliczeń przyjęto poziom ufności 95%. Wyniki obliczeń współczynnika poziomu jednorodności zestawiono w tablicy 3.

6. Omówienie wyników badań

Przeprowadzone pomiary wielkości ziarn potwierdzają dane literaturowe o silnym wpływie modyfikacji Sb na zmniejszenie wielkości ziarn. Stwierdzono, że średnia wielkość ziarn w próbce 24 - modyfikowanej Sb, a następnie poddanej przesycaniu jest zbliżona do średniej wielkości ziarn w próbce 2 - niemodyfikowanej i nieobrabianej cieplnie. Analiza obejmowała reprezentatywny dla wielkości odlewu obszar o długości 0,6 mm.



Rys. 1. Rozkład liniowy Si i Sb;
a) próbka 21, b) próbka 24

Współczynnik poziomu jednorodności rozłożenia pierwiastków $\frac{W}{C}$ % dla poszczególnych próbek jest znacznie zróżnicowany i zależy on głównie od przeszłości technologicznej odlewu.

Obróbka cieplna spowodowała, że pierwiastki, które występują w węglikach na granicach ziarn austenitu, a więc C i Mn znacznie obniżyły wartość współczynnika poziomu jednorodności. Jak można zauważyć, zmiany te nie są proporcjonalne w każdym z pierwiastków, a w przypadku Fe wartość $\frac{W}{C}$ praktycznie pozostaje na niezmienionym poziomie.

Obserwacje metalograficzne pozwalają stwierdzić, że Sb rozkłada się w postaci skupisk (na granicach ziarn i wewnątrz ziarn austenitu), co potwierdza analiza liniowa (rys. 1). Po lewej stronie wykresu przedstawionego na rysunku 1a widać dwa bardzo wyraźne piki Sb. Z powodu występowania Sb w skupiskach ($\frac{W}{C}$ = 15,46%) i przyjętej techniki pomiaru, tzn. analizy poprzez ziarna austenitu i granice ziarn w próbce, w próbce modyfikowanej i bez obróbki cieplnej daje się zauważyć wzrost niejednorodności rozłożenia żelaza a w większym jeszcze stopniu manganu. Natomiast w stosunku do próbki 2 węgiel w próbce 21 jest znacznie równomierniej rozłożony, co potwierdza w sposób ilościowy dane literaturowe. Obróbka cieplna staliwa modyfikowanego powoduje ujednorodnienie rozkładu antymonu (rys. 1b), a węgla w znacznie większym stopniu niż w próbce 23.

7. Wnioski

Przeprowadzone badania i obliczenia statystyczne wykazały pełną przydatność stosowanej metody pomiaru jednorodności rozłożenia pierwiastków. Istnieje możliwość automatyzacji pomiarów na mikroanalizatorze rentgenowskim oraz wykonania obliczeń numerycznych na maszynie cyfrowej, co znacznie przyspiesza i ułatwia rozwiązanie postawionego problemu.

Współczynniki poziomu jednorodności dla poszczególnych pierwiastków wchodzących w skład staliwa Hadfielda w zależności od stosowanej technologii wykazują duże zróżnicowanie (tablica 3).

Stosowanie w praktyce współczynnika poziomu jednorodności $\frac{W}{C}$ umożliwia optymalizację parametrów procesów technologicznych dla uzyskania odlewów jednorodnych pod względem rozkładu pierwiastków.

LITERATURA

[1] Jura S.: Staliwo wysokomanganowe, modyfikowane antymonem. Zeszyty Naukowe Politechniki Śl. Mechanika z. 42, Gliwice 1969.

[2] Jura S., Łabęcki M.: Tendencje rozwojowe współczesnej technologii odlewniczej, Materiały Konferencyjne, Częstochowa 1972.

[3] Bylica A.: Praca doktorska, Instytut Odlewnictwa Pol. Śl., Gliwice 1967.

[4] Goldstein J., Yakowitz H.: Practical Scanning Electron Microscopy, Plenum Press, 1975.

[5] Bunin K., Taran J.: Strojenie czuguna, Izd. Mietałłurgija, Moskwa 1972.

[6] Łukaszek W.: Podstawy statystycznego opracowania pomiarów, Gliwice 1975.

[7] Rumsziskij L.: Eliementy tieorii wierojatnostiej, Fizmatgiz 1960.

КРИТЕРИЙ ОДНОРОДНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ВЫСОКОМАРГАНЦОВИСТОМ СТАЛЬНОМ ЛИТЬЕ

Р е з ю м е

Для количественного определения явления однородности были применены новейшие физико-математические методы. Неравномерность распределения элементов в отливках из высокомарганцовистого стального литья зависит главным образом от технологических условий произведения отливок.

THE CRITERION OF ELEMENT DISTRIBUTION HOMOGENITY IN RELATION TO HADFIELD S CAST STEEL

S u m m a r y

The latest physical and mathematical methods have been applied for the quantitative determination of the homogenity phenomenon. The uneveness of element distribution in castings from Hadfield's cast iron depends, to a great extent, on the technological conditions of casting production.