

文章编号: 1004-0609(2004)S1-0098-08

原位统计分布分析 ——冶金工艺及材料性能的判据新技术^①

王海舟

(钢铁研究总院, 北京 100081)

摘要: 提出了原位统计分布分析的新概念, 它以测试信息原位性、原始性、统计性为特征, 旨在反映材料中较大尺度(cm^2) 范围内不同组成定量统计分布规律, 系现有宏观平均含量分析及微观结构分析之外的另一种材料性能表征技术。火花光谱单次放电研究表明: 在无预燃的情况下, 每一个火花单次放电的信号都与该材料对应位置($1\sim 4\ \mu\text{m}$) 及原始状态相关。材料的较大尺度范围内实现无预燃激发时, 可以获得几万至几百万个单次放电的信号, 它们分别与各自放电的原始位置及原始状态相对应。在信号统计解析的基础上, 提出了一些表征材料性状的新信息, 例如, 在材料中, 各元素不同位置含量的统计定量分布; 各元素偏析度的准确定量计算; 元素不同含量在材料中所占的原位置权重比率(统计偏析度); 统计致密度; 夹杂物及粒度的统计定量分布等。该技术成功地应用于连铸等冶金工艺、材料研究及生产的质量判据。

关键词: 原位统计分布分析; 火花单次放电; 统计偏析度; 统计致密度; 夹杂分布

Original position statistic distribution analysis—new analytical method in quality evaluation of process metallurgy and metal materials

WANG Hai-zhou

(Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: Original position statistic distribution analysis is a new analytical method to determine the quantitative distribution of different chemical compositions and its states on large scope of material. A new quantitative metal original position analyzer has been invented based on the analysis technology of single discharge analysis and continuous scanning excitement spark spectrum without pre-burn. This technology can be used effectively to analyze the original position statistic distribution of metals. The following new information of the materials can be obtained, for example, the quantitative statistic distribution of contents of various elements on the deferent positions in materials; accurate calculation of the segregation of various elements in material; the quantitative description of the homogeneity of material—the quantitative statistic distribution of mass in deferent contents of the element in total excitement signals of material; statistic homogeneity, statistic segregation and statistic porosity in material; the quantitative statistic distribution of inclusion content on deferent positions in material and distribution of inclusion size in material etc. The concept of original position statistic distribution analysis along with the widely utilization of the metal original position analyzer will provide a new method to study the inside characteristics and properties of the materials.

Key words: original position statistic distribution analysis; statistic segregation; statistic porosity; inclusion

材料的化学组成及其微观组织结构与材料的性能密切相关, 这已成为材料研究工作者提高材料性能的重要手段。尽管仍然存在不少需要进一步研究

的新问题, 但从常量到痕量已经初步形成了一系列比较完整、系统的分析技术和方法。微观组织结构的分析是材料研究不可缺少的重要技术, 也取得了

① 作者简介: 王海舟(1940-), 教授, 博士生导师。

通讯作者: 王海舟, 教授; E-mail: hzwang@analysis.org.cn

较为丰富的成果和经验。但是作为材料性能判据而言似乎仍不足以准确、完整地解释材料性能的异同^[1-3]。为此, 作者提出一种旨在反映材料中不同组成分布规律的新技术——原位统计分布分析技术。

原位统计分布分析系指较大尺度范围内(cm^2)各化学组成及其形态的定量统计分布规律的分析技术。它包含化学组成的位置分布统计信息、定量分布统计信息以及状态分布统计信息。按分析对象的区域划分又可分为一维原位统计分布分析、二维原位统计分布分析以及三维原位统计分布分析等。本文作者以火花光谱无预燃、连续激发及高速采集解析技术为基础, 研究成功了金属材料原位分析仪, 它有效地实现了金属材料原位统计定量分布分析^[4]。原位统计定量分布分析技术可以获得关于材料的许多新信息^[5-8], 例如, 各元素在材料中不同位置含量的统计定量分布; 材料中各元素偏析度的准确定量计算; 材料均匀度的表征——元素不同含量在材料中所占的原位置权重比率、统计均匀度、统计偏析度; 材料疏松度的定量表征——统计致密度及表观密度; 材料中夹杂物的统计定量分布以及材料中夹杂物不同粒度的统计定量分布等。

1 火花光谱的特征

传统的火花光谱技术要求先激发若干秒(预燃), 使其光谱信号稳定后, 再激发若干秒, 按其信号的积分数值进行计算。图 1 系钢铁试样连续激发 10 s 后, 所观察到的试样表面激发斑点(图 1(a))的 SEM 图谱。在直径为 3 mm 的激发斑点的芯部, 材料被重熔(图 1(b)); 在芯部的外延区, 材料部分重熔(图 1(c)); 在激发斑点的边缘较少重熔(图 1(d))。

当控制一个脉冲进行激发时(2 ms), 或无预燃激发时, 试样表面的激发斑点的扫描电镜图谱上可观察到各自独立的微米级的激发坑, 材料没有被重熔(图 2)。因此可以认为在长时间激发的情况下, 试样表面的状态发生了很大的变化。在经过若干秒后, 所采集的信号已不能反映材料的原始状态; 而在控制一个脉冲或无预燃的条件下, 所形成的激发坑, 称之为单次放电激发坑。通常在中心位置优先放电, 形成主单次放电激发坑, 其信号最强。同时, 伴随其周围形成着数十个大小和位置都是随机分布的不同激发坑。如果能采集到每一个单次放电的信号, 则可反映材料的原始状态。

在无预燃的情形下, 通过高速采集其所得到的信号变化, 客观反映其材料的原始状态(图 3(a)), 而在同一激发点长时间激发的条件下其激发光谱信号被均匀化或弱化了(图 3(b))。

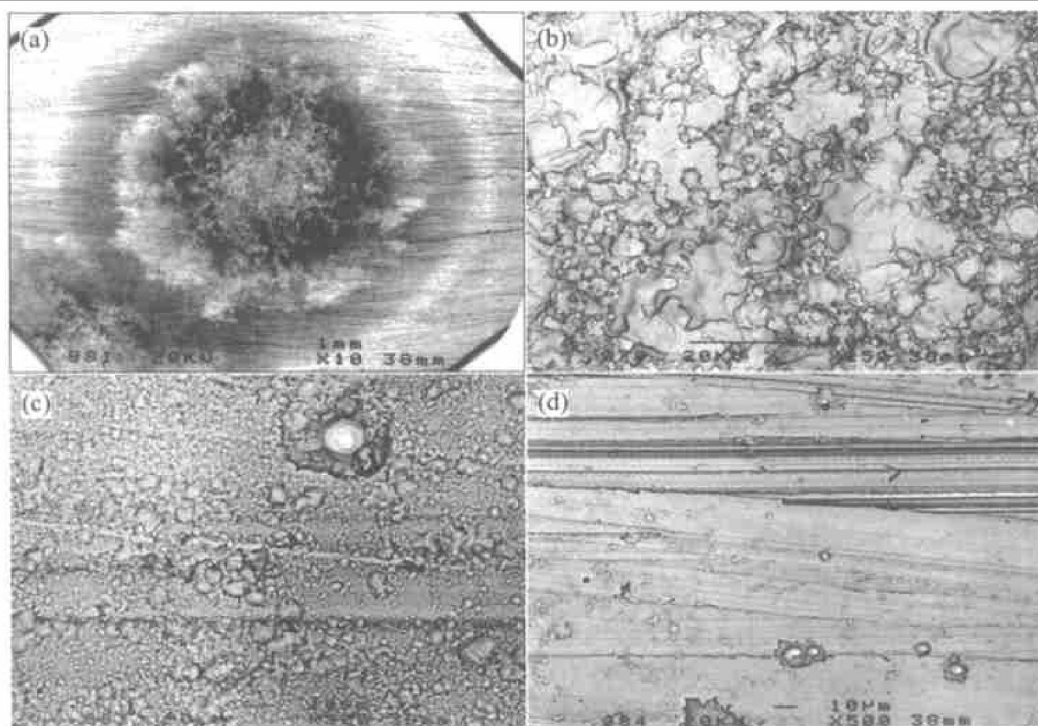


图 1 连续激发 10 s 试样激发斑点的 SEM 形貌

(a) 一激发斑点全貌(直径 3 mm); (b) 一激发斑点芯部; (c) 一激发斑点芯部外延区; (d) 一激发斑点边缘

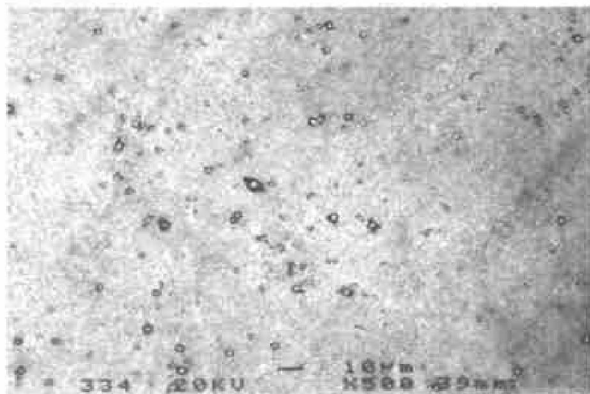
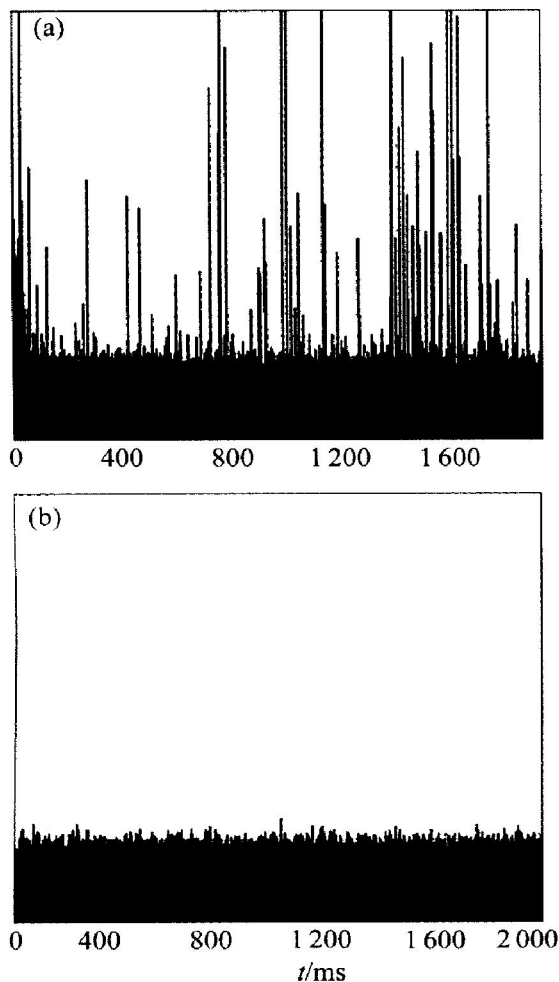


图2 无预燃时试样的激发谱

图3 预燃与无预燃条件下钢中铝元素的激发光谱
(a) 一无预燃; (b) 一预燃 10 s

2 单次放电解析

在无预燃的情况下,火花光谱每一个单次放电的信号都与该材料对应位置的特征相关连。采用中心单次放电信号分辨技术,可以提取单放电信号(图4)。当对材料的较大范围内,均能实现无预燃激发时,则可以获得几万个、几十万、乃至几百万个单次放电的信号,它们分别与大范围内,各自放电的位置相对应。它与传统的直接定量分析方法不

同,系采用先采集统计再进行解析定量的方法。对大量数据进行统计解析,即可得到反映材料性质的各种信息。

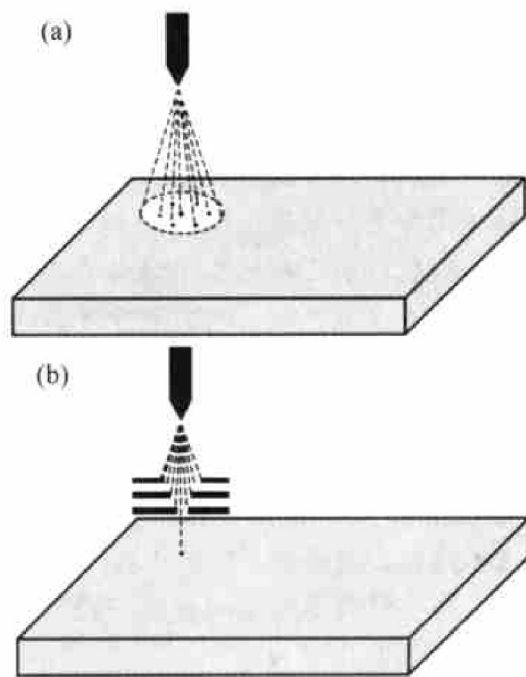


图4 火花光谱单次放电信号提取示意图

在对金属材料火花光谱放电行为深入研究的基础上,采用高速信号采集、无预燃连续激发同步扫描定位技术以及单次放电解析等技术研制的金属原位分析仪,可成功地开展金属材料原位统计分布分析。

对应于每一个激发坑,即每一单次放电过程,各元素单放电信号的强度比与其所对应位置的各元素含量,符合下述关系式:

$$R_i = I_{a,i} / I_{r,i} = K \cdot C_i^b$$

式中 R_i 为第 i 次测量时的谱线强度比; $I_{a,i}$ 和 $I_{r,i}$ 分别为第 i 次测量时分析线和参比线的强度值; C_i^b 为第 i 次单放电信号所对应位置的含量。

由于采用多道分光系统同时测定,每一个单次放电实际上可以同时得到该点的多元素强度信号。它们与各自对应的浓度均符合上述关系。标准试样中各元素的含量与单次放电强度之间的工作曲线具有很好的相关性(图5)。

3 各元素在材料中不同位置含量的统计定量分布

当对材料进行无预燃连续扫描激发时,发生数万次、数十万次、乃至数百万次单次放电,每一个

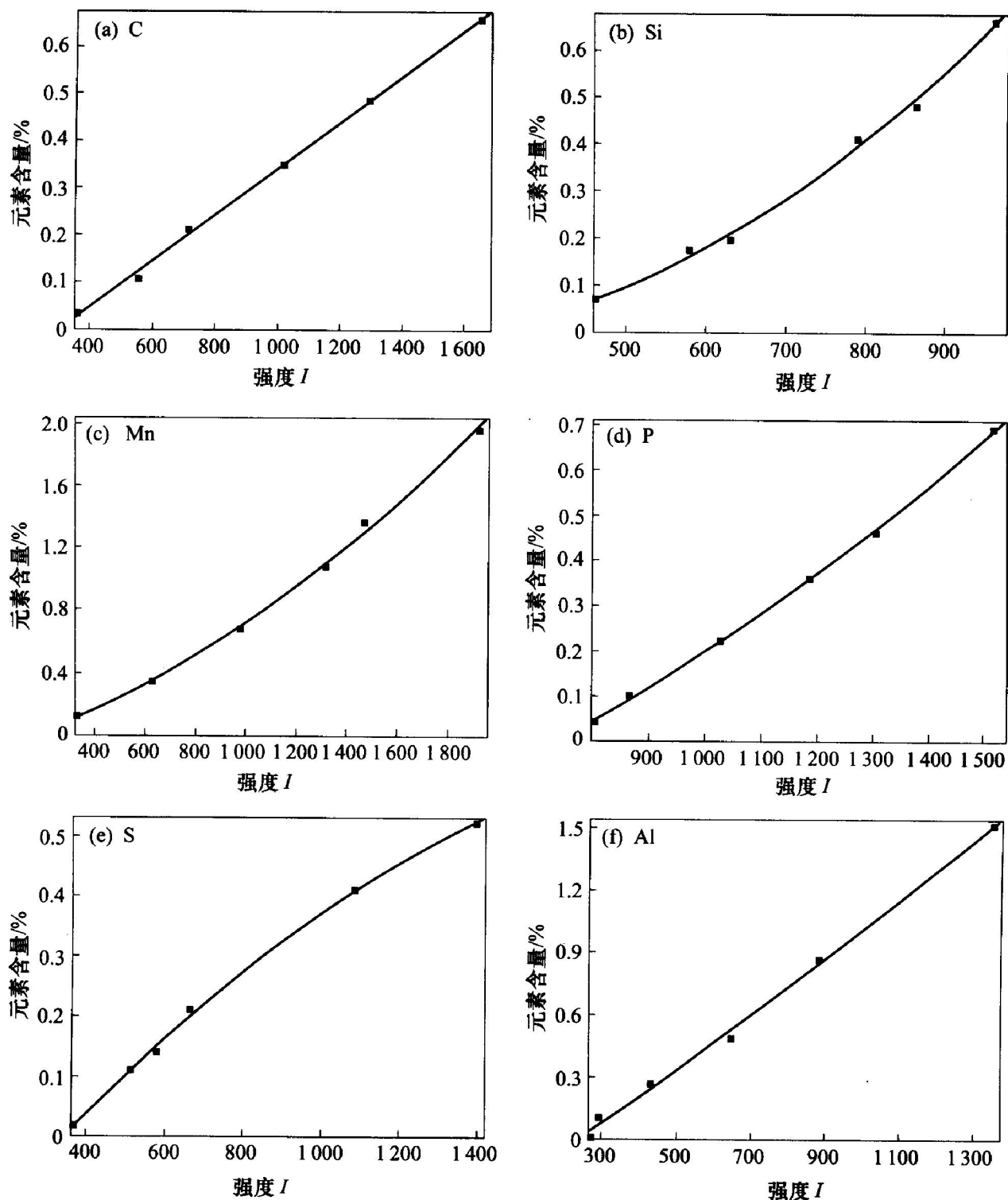


图 5 单次放电校准曲线

单次放电, 均可同时获得各元素火花光谱信号。数百万个光谱信号与试样表面不同位置相对应, 同时每一信号的强度反映了该位置各化学成分原始状态。对这些信号进行系统解析, 进而获得被测样品的各成分定量统计分布信息。这样, 即可以获得所扫描分析的区域内材料的不同位置各元素含量的统计定量分布。其结果可以用二维等高图(图 6(b))或三维立体图(图 6(a))的方式, 给予直观的定量表述, 并可以获得任意坐标点(X, Y), 各元素的准

确含量以及任意线区内各元素定量变化规律(图 6(c))。

4 材料中各元素的最高偏析度的准确定位及定量计算

现行工艺上为了判定材料的偏析度, 多采用硫印方法定性判定, 或在一定位置钻取试样分析的方法, 以最高点数值 C 与平均值 C_0 的比值 C/C_0 认

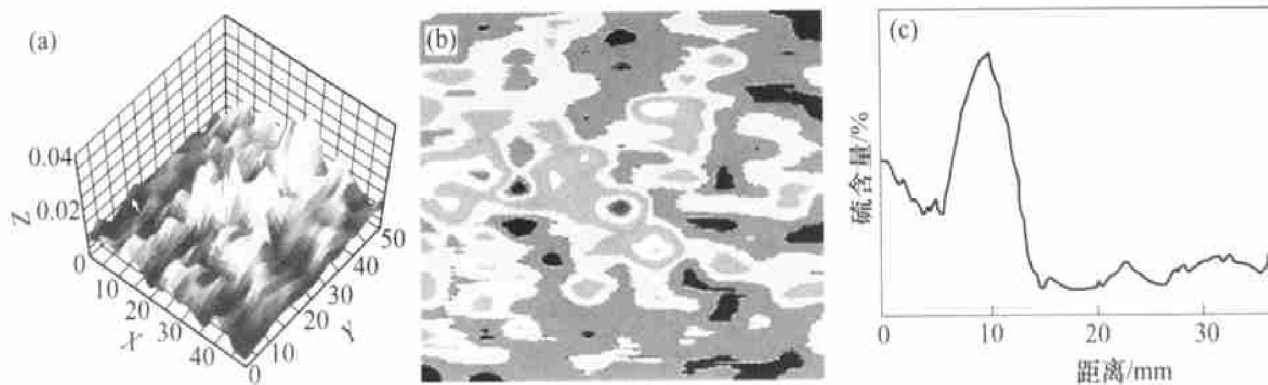


图6 连铸方坯横剖面硫的定量分布

(a) —三维立体图; (b) —二维等高图; (c) — $Y=23.375$ mm 时硫含量的变化规律

定为最高偏析度。由于难以捕捉到最高值的位置,一般在连铸工艺中,认为最大偏析系在中心位置附近(图7)。而实际上,中心偏析区为较大的范围,未必是恰好在中心点。因此,所得到的结果具有很大的不确定性。而采用原位分析技术则可自动、准确地确定元素含量的最大值 $C_{\max}$ 及其在试样中所处的准确位置(图8)。同时从数以万计数据中可以更准确地得到其含量的中位值或平均值 C_0 ; 从而十分准确地得到最大偏析点的偏析度($P(X, Y)$)。即:

$$P(X, Y) = (C_{\max} / C_0)$$

根据要求可以计算出以最高偏析点 $A(X, Y)$ 为中心的最大偏析区(例如, $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$; 或 $d 1 \text{ mm}$) 内的平均含量 $C_{A\max}$, 其与全部结果平均值 C_0 的比值用以表征最大偏析度 P 。即:

$$P = (C_{A\max} / C_0)$$

图8展示了某连铸方坯中碳含量的二维分布图,准确标出了最大偏析所处的位置 $A(X: 23.57; Y: 7.92)$ 及其最大偏析度的准确值($P=1.323$)。

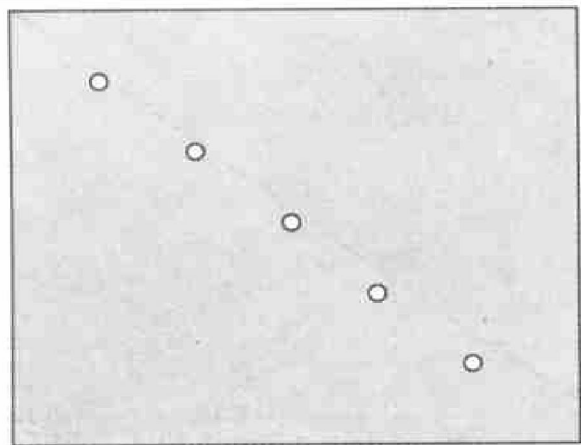


图7 钻孔取样示意图

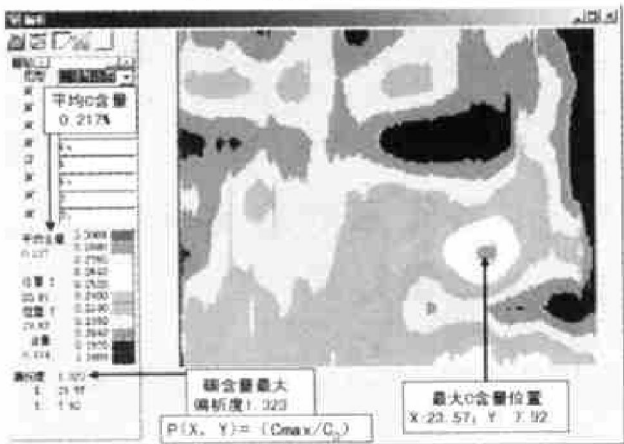


图8 钢坯最大偏析度的确定

5 材料均匀度的表征——元素不同含量在材料中所占的原位(置)权重比率

根据数以万计不同位置、不同含量的单次放电信号的统计结果,可以准确地提供各元素在材料被测定的范围内,不同含量所占的原位置权重比率,即不同含量出现的(位置)频度 α (图9)。对不同含量的频度分析,可以提出各种不同表征均匀度的参数,以统计结果为基础的这些参数,可作为判定材料均匀性及质量控制的重要依据。

5.1 统计均匀度——特定含量范围所占的权重比率(频度)

可以将特定含量范围所占的权重比率(频度)称之为在特定含量范围内元素分布的统计均匀度 H , 用于某元素在材料中的均匀度统计表征,其数值越大,表明该元素在材料中分布越均匀,最大值为100%。如图9所示,在铸态试样(a)中,碳的平均含量为0.117%,在材料原位统计分析区内,碳含量在国家标准规定允许差(0.117 ± 0.020)%范围内的所占权重比率(频度)为46.36%;而同类试样

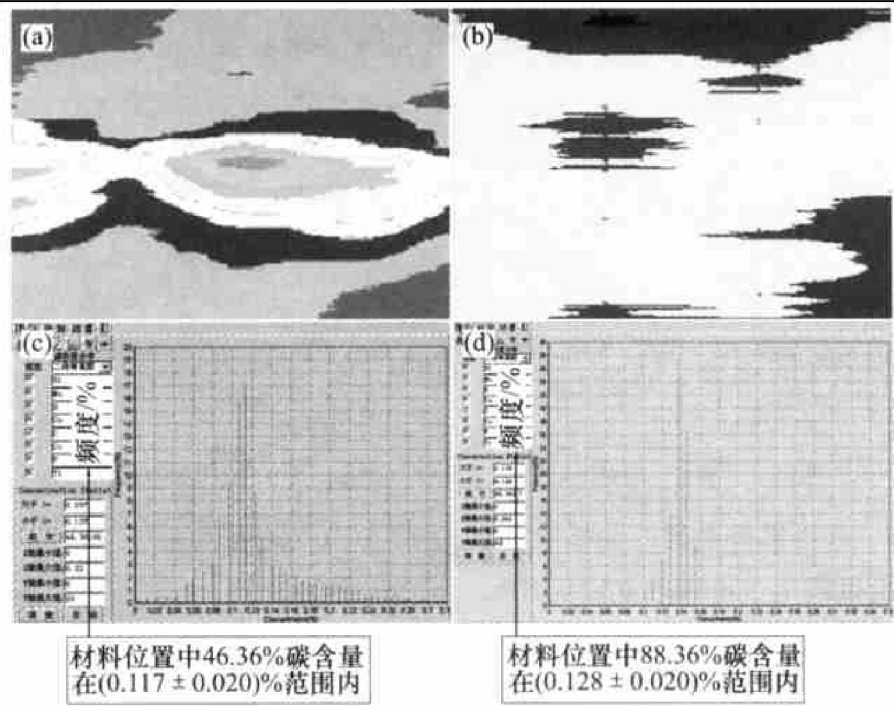


图 9 铸态板材不同碳含量所占的原位置权重比率(频度)分布

(b) 中，碳平均含量为 0.128%，在材料原位统计分析区内，碳含量在国家标准规定允许差(0.128 ± 0.020)% 范围内的权重比率(频度)，即统计均匀度为 88.36%。显然在标准允许差范围内，试样(b)中碳元素分布的统计均匀性要优于试样(a)。表 1 列出了某管线钢坯采用原位统计分布分析所得到的各元素统计均匀度的结果。也可以根据材料规定的合格范围，通过原位统计分布分析检查其所占的权重比率，应用于工艺或材料的质量控制。

表 1 管线钢坯中各元素的统计均匀度

元素	解析结果		
	平均含量/%	允许差区间/%	统计均匀度/%
C	0.095	0.095 ± 0.020	97.84
Si	0.189	0.189 ± 0.020	99.80
Mn	1.578	1.578 ± 0.070	99.38
P	0.009	0.009 ± 0.002	87.35
S	0.005	0.005 ± 0.002	68.37
Cr	0.253	0.253 ± 0.020	100
Nb	0.047	0.047 ± 0.010	95.56
V	0.036	0.036 ± 0.005	99.65

5.2 统计偏析度——95% 置信度时的含量置信区间及中位值扩展率

对各原位置成分含量的频度统计分布进一步解析，还可以得到一系列有价值的参数。

5.2.1 95% 置信度时的含量置信区间

由不同含量频度统计分布得到 95% 置信度的含量置信区间($C_1 - C_2$)；95% 置信度时的中位值 C_0 置信扩展幅度为[$Z = (C_2 - C_1)/2$]；则该元素在材料中 95% 置信度时的含量置信区间为($C_0 \pm Z$)，可作为某元素在材料中的均匀程度的表征。当某元素含量相同时，含量置信区间越小，95% 置信度中位值 C_0 置信扩展幅度亦越小，则表明该元素在材料中的分布偏析程度越小。

5.2.2 统计偏析度

考虑到试样中元素含量差异的影响，采用中位值 C_0 置信扩展区间 Z 与中位值 C_0 的比率，中位值置信扩展率 $S = Z/C_0$ 作为某元素在材料中的偏析程度的表征，称之为统计偏析度 S 。表 1 列出了不同元素在权重比率为 95% 置信度时，含量置信区间及中位值扩展率。统计偏析度(中位值置信扩展率)越大，表明该元素在材料中分布偏析越严重。理论上无偏析的材料，其统计偏析度应为零。表 2 列出了不同元素在权重比率为 95% 置信度时，含量置信区间及统计偏析度(中位值扩展率)。

6 材料疏松度的定量表征——统计致密度

根据原位统计分布分析得到每一个单次放电位置元素的含量。单次放电发生在致密位置时，其各元素含量的总和 $\sum C_i$ 应为 100%；单次放电发生

表 2 管线钢坯中各元素的统计偏析度

元素	95% 置信度时含量的置信区间, (C_1 , C_2)/%	中位值置信扩展幅度, $Z = 1/2(C_2 - C_1)/\%$	中位值, (C_0)/%	统计偏析度 (S , 中位值置信扩展率)/%
C	0.078 2, 0.109 6	0.015 70	0.095	16.53
Si	0.184 4, 0.198 4	0.007 00	0.189	3.70
Mn	1.551 9, 1.624 5	0.036 30	1.578	2.30
P	0.007 3, 0.012 0	0.002 35	0.009	26.11
S	0.001 2, 0.007 9	0.003 35	0.005	67.00
Cr	0.253 2, 0.253 9	0.000 35	0.253	0.14
Nb	0.038 8, 0.058 1	0.009 65	0.047	20.53
V	0.034 3, 0.038 0	0.001 85	0.036	5.14

在疏松或缺陷位置时, 其各元素含量的总和 $\sum C_i$ 应小于 100%。因此可以将每一单次放电位置各元素含量的总和, 表征该位置的致密度 D_j , 可称之为该单次放电位置的表观致密度。

$$D_j = \sum C_i$$

式中 D_j 为第 j 次放电位置的表观致密度; C_i 为第 j 次放电位置的 i 元素含量。

理论致密位置的表观致密度应为 1。对试样上所得到的数以万计不同位置的表观致密度统计平均, 即为统计致密度 D 。即:

$$D = \sum D_j / N$$

式中 N 为放电的总次数。

统计致密度是材料致密(疏松)程度综合评价参数。理论致密材料的统计致密度应为 1。

对于非合金钢材料可以将其简化, 用铁信号强度进行统计。根据原位统计分布分析得到每一个单次放电位置铁元素的光谱信号。任意单次放电铁元素光谱信号强度 I_j 与单次放电发生在致密位置时, 其铁元素光谱强度信号为最大值 $I_{\max}$ 的比值 $I_j/I_{\max}$ 近似于该单次放电位置的表观致密度 D_j 。对试样上所得到的数以万计不同位置的表观致密度统计平均值, 即为统计致密度 D 。即:

$$D = [\sum I_j / I_{\max}] / N$$

可将每一位置所采集到的铁信号以铁的理论密度作为参比或将其转化为对应位置的表观密度。

所有统计解析结果采用三维立体图(图 10)或二维等高图的方式图示, 能直观地显示出缺陷及疏松的位置及分布, 也可准确计算出材料的特定位置表观致密度以及材料的统计致密度作为材料疏松度的一个定量判定比较方法。

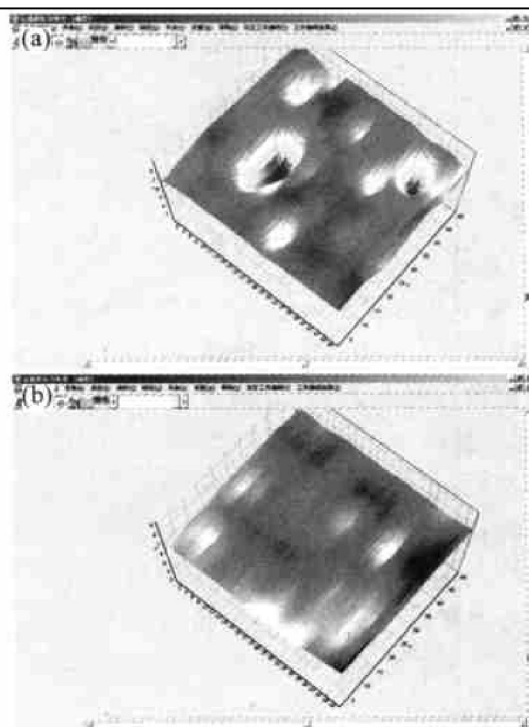


图 10 不同铸态材料的统计致密度

7 材料中夹杂物的统计定量分布

当火花光谱单次放电发生在夹杂位置时, 与固溶区的放电信号相比, 出现放电信号的异常增大。而其出现异常值的频度则与夹杂物的含量有相关性。可以根据异常信号出现的频次与总信号的频次的比值以及对应元素的总含量, 计算出夹杂物的准确含量, 而无须依赖夹杂物的标准物质。由于系大面积扫描得到的结果, 其结果更具有代表性, 可以得到在材料中不同位置夹杂物统计定量分布的信息(图 11)。夹杂物单次放电的异常值的大小与夹杂物的粒度具有相关性, 因此可以获得夹杂物不同粒度统计分布的信息。此外, 由于系采用多通道同时采集, 每个单次放电所获得的信号时间同步。通过多

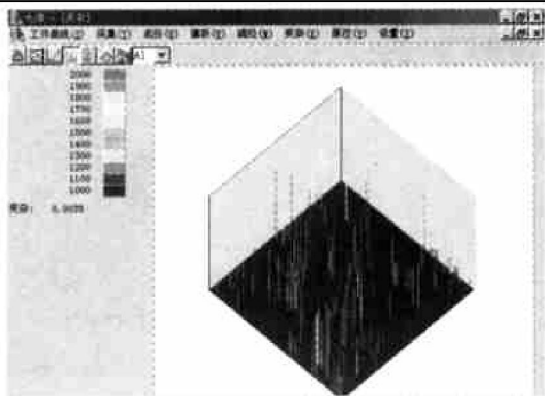


图 11 连铸方坯中铝夹杂物的统计定量分布

通道不同元素异常值的合成也可以进一步判定不同位置夹杂物组成。例如, 铝的某一次放电信号显示异常值, 同一位置氧的信号也显示异常值, 则可判断此位置的异常信号为氧化铝夹杂物所致。如果某一位置为铝及氮的单次放电信号显示异常, 则表示此位置系氮化铝夹杂物, 从而得到不同种类夹杂物的统计定量分布信息。

参考文献

[1] 王海舟. 原位统计分布分析——材料研究及质量判据

的新技术[J]. 中国科学(B 辑), 2002, 32(6): 481-484.

[2] 王海舟. 21 世纪冶金分析的若干问题[J]. 钢铁, 2000, 35(1): 73-78.

[3] 王海舟. 面向新世纪的冶金材料分析[J]. 理化检验-化学分册, 2001, 37(1): 1-4; 2001, 37(2): 49-52.

[4] 王海舟. 金属原位分析系统[J]. 中国冶金, 2002, (6): 20-22.

[5] 陈吉文, 王海舟, 杨志军, 等. 火花数字光谱解析技术[A]. 第十届全国光谱分析学术年会论文集[C]. 北京: 中国金属学会理化检验委员会, 全国冶金分析信息网, 2000. B119-B122.

[6] 杨志军, 王海舟. 火花光谱原位分析技术对连铸方坯质量分析的应用研究[J]. 钢铁, 2002, 37(增刊): 189-193.

[7] 杨志军, 王海舟. 用原位分析方法研究连铸板坯的偏析和夹杂[J]. 钢铁, 2003, 38(3): 61-63.

[8] 高宏斌, 贾云海, 王海舟. 钢中不同状态铝的光谱行为研究[A]. 第十届全国光谱分析学术年会论文集[C]. 北京: 中国金属学会理化检验委员会, 全国冶金分析信息网, 2000. B1-B5.

(编辑 黄劲松)