

Waldemar SPIEWOK

Instytut Metalurgii Żelaza

# ANALIZA POROWATOŚCI WYROBÓW METALOWYCH METODĄ EMISYJNEJ SPEKTROMETRII OPTYCZNEJ ZE WZBUDZENIEM ISKROWYM

*Przeprowadzono badania umożliwiające identyfikację wad próbek metalowych w trakcie analizy składu chemicznego metodą emisyjnej spektrometrii optycznej. W artykule przedstawiono wpływ właściwości badanych materiałów na zjawiska zachodzące w czasie pierwszych sekund działania iskrą elektryczną na próbkę. Zaproponowano metodę pomiaru porowatości materiału na podstawie szybkości zmian sygnału analitycznego rejestrowanego w pierwszych sekundach analizy.*

*Słowa kluczowe: emisyjna spektrometria optyczna, wady materiałowe*

## POROSITY ANALYSIS OF METAL PRODUCTS USING SPARK OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY

*The research has been conducted to identify defects in metal samples in analysis of chemical composition by optical emission spectrometry. The article shows the impact of the properties of tested materials on the phenomena occurring during the first seconds of the electric spark action on the sample. A method for measuring porosity based on the rate of changes in the analytical signal recorded in the first seconds has been proposed.*

*Keywords: optical emission spectrometry, defects in materials, porosity*

### 1. WPROWADZENIE

Emisyjna spektrometria optyczna ze wzbudzeniem iskrowym (OES iskra) stanowi podstawowe narzędzie badawcze wykorzystywane w kontroli składu chemicznego wyrobów metalowych. W metodzie tej badanie polega na odparowywaniu i wzbudzeniu materiału za pomocą iskry elektrycznej i obserwacji emitowanego w trakcie tego procesu promieniowania elektromagnetycznego. W trakcie rutynowo wykonywanych tą metodą analiz składu chemicznego obecność wtrąceń i wydzieleni, a także występowanie różnic w strukturze stanowią jedno ze źródeł błędów analizy. Dlatego też proces analizy, sterowany programem analitycznym, przebiega dwuetapowo. W pierwszym etapie wyładowania iskrowe mają na celu przetopienie analizowanego obszaru i zniwelowanie różnic w strukturze, po czym w drugim etapie, następuje właściwa rejestracja sygnału analitycznego. Celem badań przedstawionych w niniejszym artykule, było wykorzystanie, możliwych do uzyskania, a zazwyczaj traconych w trakcie rutynowych badań techniką OES iskra, informacji zawartych w pierwszym etapie analizy.

### 2. BADANIA ZMIAN SYGNAŁU ANALITYCZNEGO W PIERWSZYCH SEKUNDACH WZBUDZANIA PRÓBKII

W trakcie analizy wykonywanej metodą emisyjnej spektrometrii optycznej ze wzbudzeniem iskrowym,

w pierwszych sekundach działania iskry elektrycznej na materiał, charakterystyczny jest brak sygnału analitycznego pochodzącego od osnowy. Wynika to z faktu, że ciepło generowane w badanym materiale powoduje początkowo jedynie nagrzewanie materiału bez jego odparowywania. Dopiero po przetopieniu powierzchni proces analizy przebiega w sposób quasi stacjonarny. Na szybkość nagrzewania ma wpływ wiele czynników, w tym struktura materiału oraz obecne w niej nieciągłości (pęknięcia, pory), ukształtowanie powierzchni i skład chemiczny.

#### 2.1. WPŁYW STRUKTURY BADANEGO MATERIAŁU NA ZMIANY SYGNAŁU W TRAKCIE ANALIZY

Badania wpływu różnic w strukturze badanych materiałów na rejestrowany sygnał analityczny przeprowadzono wykorzystując serię dziesięciu wzorców przełomów stali. Wszystkie wzorce miały ten sam skład chemiczny (zostały wytworzone ze stali ŁH 15), a różnice w ich przełomach uzyskano poprzez zróżnicowaną obróbkę cieplną.

Kolejne wzorce przełomów odpowiadały kolejnym, znormalizowanym numerom wielkości ziarna, opisującym liczbę ziaren przypadających na 1 mm<sup>2</sup> powierzchni szlif:

$$m = 8 \cdot 2^G \quad (1)$$

gdzie:

$m$  – liczba ziaren przypadająca na 1 mm<sup>2</sup> powierzchni szlif,

$G$  – numer wielkości ziarna (wg skali wzorców).

Na podstawie powyższej zależności każdemu wzorcowi przypisano średnią wartość pola powierzchni pojedynczych ziaren w nim występujących oraz odpowiadającą im średnicę pojedynczego ziarna (średnica zastępcza obliczona jako średnica koła o powierzchni równej powierzchni ziarna). Wielkości te zamieszczono w tabeli 1.

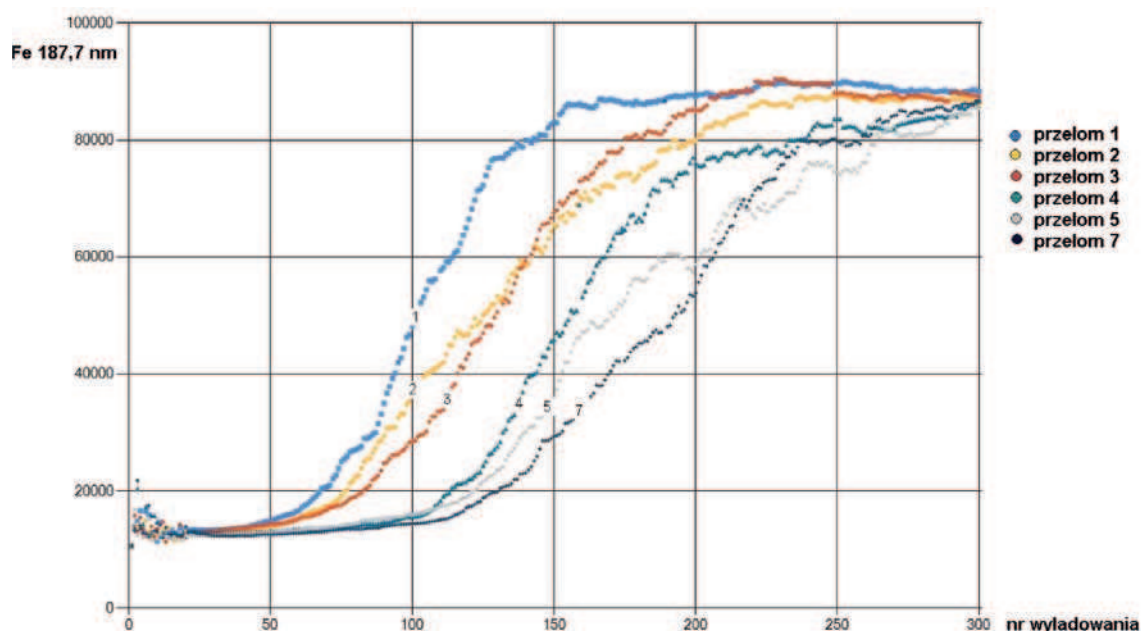
Dla opisanych wyżej wzorców, których powierzchnia przed pomiarem została przeszlifowana z użyciem płótna ściernego o gradacji P100, a następnie wygładzona na papierze ściernym o gradacji P400, wykonano serię pomiarów na spektrometrze Magellan Q8. Zarejestrowane zmiany sygnału analitycznego dla linii żelaza 187,7 nm przedstawiono na rysunku 1.

Na kolejnych wykresach, uzyskanych dla poszczególnych wzorców przełomów, można zauważyć, że ze spadkiem wielkości ziarna zmniejsza się szybkość narastania sygnału. Zależność pomiędzy wielkością ziarna i czasem narastania sygnału przedstawiono na wykresie (Rys. 2).

Tabela 1. Średnia wartość pola powierzchni pojedynczych ziaren oraz średnica pojedynczego ziarna we wzorcach przełomów

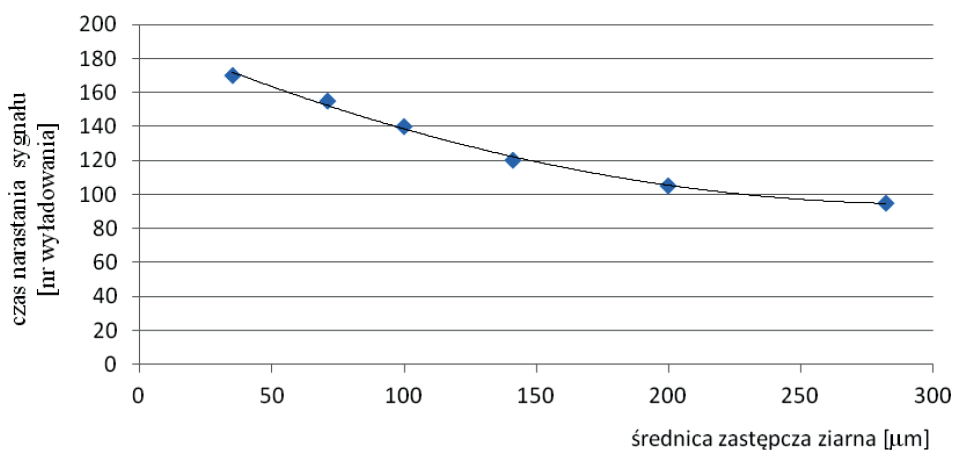
Table 1. Average area of single grains and diameter of a single grain in fracture standardss

Nr wzorca	Gęstość ziaren [1/mm <sup>2</sup> ]	Średnia powierzchnia ziarna [μm <sup>2</sup> ]	Średnica zastępcza ziarna [μm]
1	16	62500	282
2	32	31250	200
3	64	15625	141
4	128	7813	100
5	256	3906	71
6	512	1953	50
7	1024	977	35
8	2048	488	25
9	4096	244	18
10	8192	122	12



Rys. 1. Zmiany sygnału analitycznego dla linii żelaza 187,7 nm w czasie pierwszych trzech sekund wyładowań iskrowych zarejestrowane dla próbek o różnicowanej strukturze

Fig. 1. Changes in analytical signal for 187.7 nm iron line during the first three seconds of spark discharges recorded for samples with diverse structure



Rys. 2. Wpływ wielkości ziarna na szybkość narastania sygnału w trakcie wzbudzenia próbki stali wyładowaniami iskrowymi

Fig. 2. Impact of grain size on the rate of signal rise when exciting steel sample with spark discharges

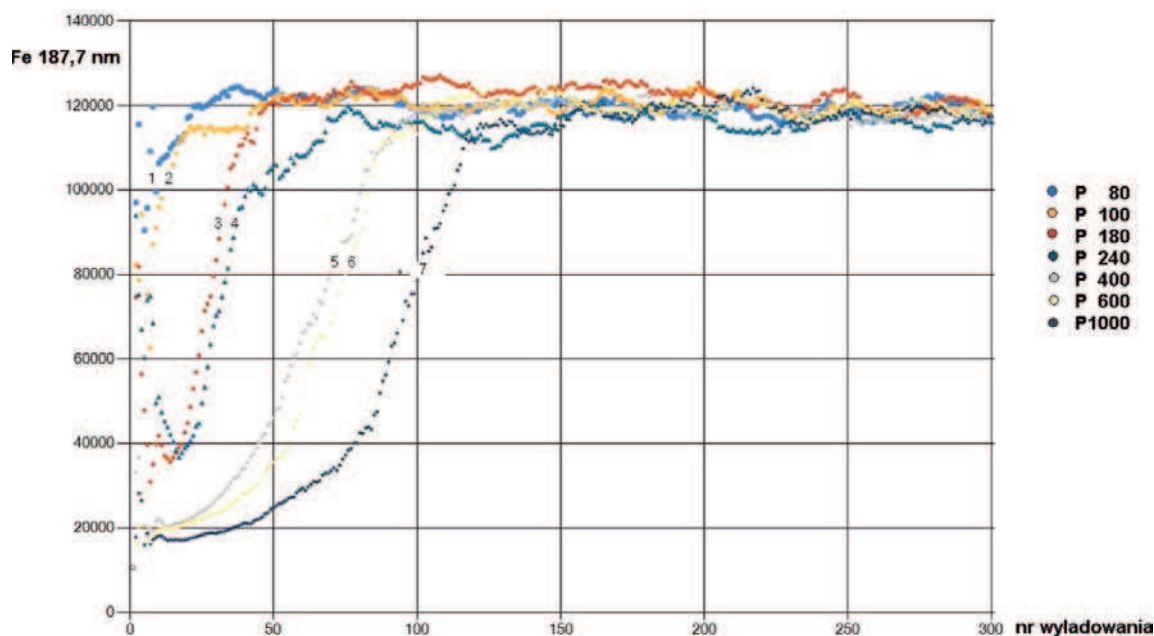
## 2.2. WPŁYW CHROPOWATOŚCI POWIERZCHNI NA ZMIANY SYGNAŁU W CZASIE ANALIZY

Czynnikiem mającym wpływ na obserwowane zmiany sygnału analitycznego jest także stan powierzchni próbki. Szlifowanie badanych próbek na papierze ściernym powoduje wytworzenie na powierzchni próbki rys, których wielkość jest porównywalna z wielkością elementów struktury badanego materiału. W celu sprawdzenia wpływu wielkości ziaren materiału ściernego (a tym samym chropowatości powierzchni badanej próbki) na zmiany sygnału, próbki szlifowano na płótnie ściernym o gradacji P80, 100, 180, 240, 600 i 1000. Odpowiadające poszczególnym gradacjom papierów ściernych średnie wielkości ziaren materiału szlifierskiego przedstawiono w tabeli 2. Uzyskane zależności zmian sygnału analitycznego od czasu, dla próbki stali średniostopowej w gatunku 18G2A (wzorzec IMŻ 74), w zarejestrowanych przebiegach zmian sygnału analitycznego przedstawiono na kolejnym rysunku (Rys. 3). Stwierdzono, że szybkość narastania sygnału

Tabela 2. Średnie wielkości ziaren materiału szlifierskiego stosowane do przygotowywania próbek do analizy spektrometrycznej (FEPA – Federation of European Producers of Abrasives)

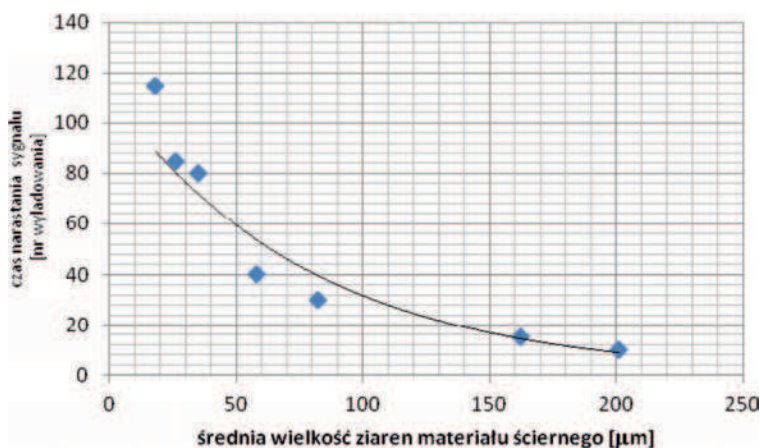
Table 2. Average size of abrasive grains used in sample preparation for spectrometric analysis (FEPA – Federation of European Producers of Abrasives)

Oznakowanie materiału ściernego (wg FEPA)	Średnia wielkość ziaren materiału ściernego [ $\mu\text{m}$ ]
P40	425
P80	201
P100	162
P180	82
P240	58
P400	35
P600	25,8
P800	22
P1000	18
P2000	10,3



Rys. 3. Zmiany sygnału analitycznego dla linii żelaza 187,7 nm w czasie pierwszych trzech sekund wyładowań iskrowych zarejestrowane dla próbki IMZ74, szlifowanej na płótnie ściernym o zróżnicowanej gradacji.

Fig. 3. Changes in analytical signal for 187.7 nm iron line during the first three seconds of spark discharges recorded for IMZ74 sample with diverse structure, polished on the abrasive cloth



Rys. 4. Wpływ materiału szlifierskiego na zmiany rejestrowanego sygnału analitycznego

Fig. 4. Impact of abrasive material on changes in the recorded analytical signal

analizy podczas wzbudzenia materiału próbki jest odwrotnie proporcjonalna do szorstkości badanej powierzchni (Rys. 4).

### 2.3. WPŁYW WAD MATERIAŁU NA REJESTROWANY SYGNAŁ ANALITYCZNY

Dla przeprowadzenia badań wpływu pęknięć obecnych w badanym materiale na przebieg jego wzbudzenia wykorzystano próbki stali typu Fermanal, pochodzące z prób walcowania. Wybrano materiał, który został w trakcie prób walcowania przetworzony ze zbyt dużym zgniotem (Rys. 5).

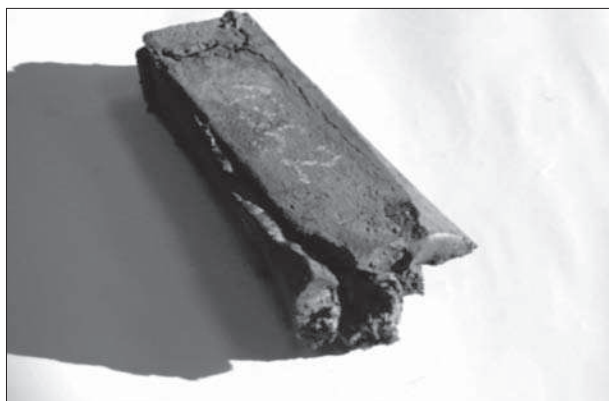
Widoczne na przekroju poprzecznym materiału spękania (Rys. 6) dyskwalifikują taką próbkę jako nadającą się do rutynowego analizowania metodą emisyjnej spektrometrii optycznej.

Na przekroju poprzecznym próbki wykonano szereg analiz spektrometrycznych. Przebieg zmian sygnału

analizy dla linii żelaza 273,0 [nm], zarejestrowanego podczas analizowania materiału w różnych punktach, przedstawiono na kolejnym rysunku 7.

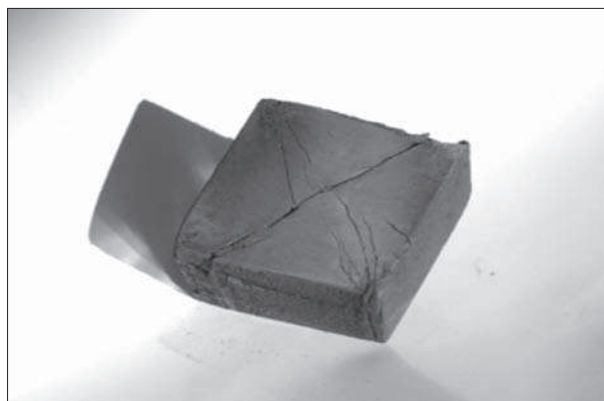
Jeden z przebiegów przedstawionych na rysunku 7, w którym stabilizacja sygnału dla linii żelaza 273,0 [nm] nastąpiła po 6 sekundach (po 600 wyladowaniach iskrowych), odpowiada pomiarowi przeprowadzonemu na powierzchni próbki w miejscu, w którym występowały pęknięcia o szerokości wynoszącej około 0,05 mm (Rys. 8). W trakcie prób wykonania analizy w obszarach próbki, w których występowały pęknięcia o szerokości 0,1 mm nie było możliwe ustabilizowanie sygnału dla żelaza nawet w czasie 60 sekund.

W innych obszarach próbki, w których obserwowano opóźnienie sygnału analizy o maksymalnie 2 sekundy wielkość pęknięć obecnych w materiale była mniejsza niż 1  $\mu$ m (Rys. 9).



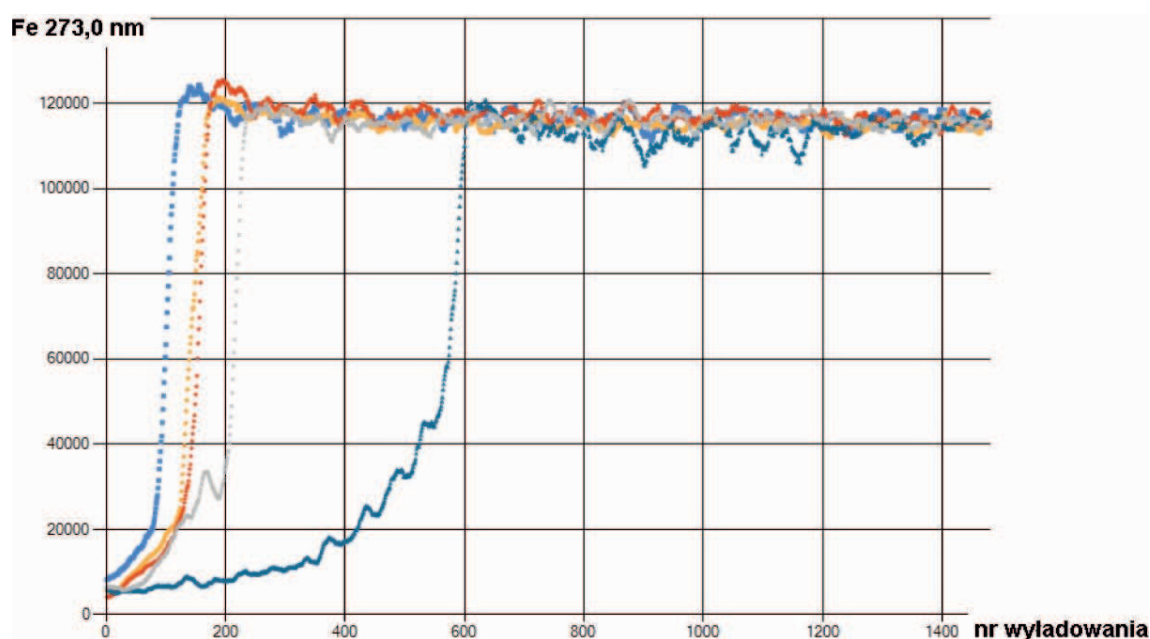
Rys. 5. Próbkę stali zmiażdżoną w trakcie obróbki plastycznej

Fig. 5. Steel sample crushed in plastic working



Rys. 6. Próbkę stali zmiażdżoną w trakcie obróbki plastycznej – przekrój; widoczne spękania na przekroju poprzecznym

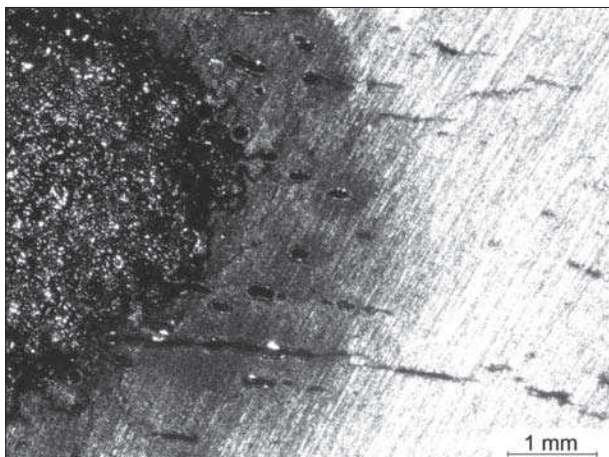
Fig. 6. Steel sample crushed in plastic working – cross-section; visible cracks at cross-section



Rys. 7. Przebieg zmian sygnału analizy dla żelaza, zarejestrowany podczas analizy spektrometrycznej spękanej próbki stali typu Fermanal

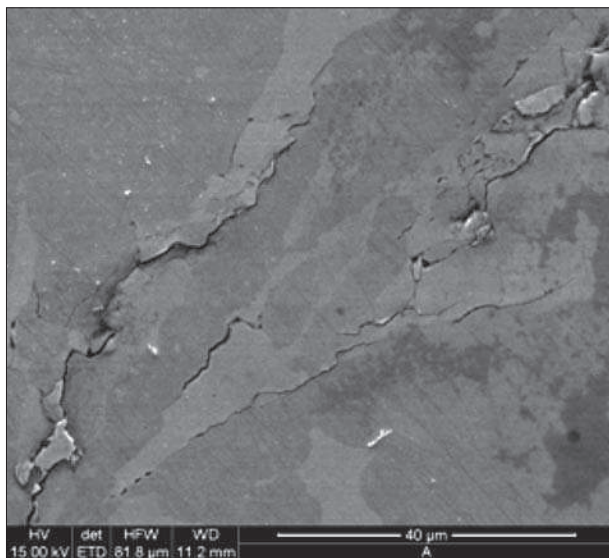
Fig. 7. Changes in analytical signal for iron, recorded in spectrometric analysis of cracked Fermanal steel sample





Rys. 8. Pęknięcia obecne w obszarze wyładowania iskrowego powodujące opóźnienie stabilizacji sygnału analitycznego o 6 sekund; mikroskop optyczny, powiększenie 10x

Fig. 8. Cracks in the spark discharge area resulting in delay of analytical signal stabilisation for 6 seconds; optic microscope, magnification 10x



Rys. 9. Próbkę stali typu Fermanal z widocznymi pęknięciami wzdłuż granicy faz; mikroskop skaningowy, powiększenie 1000x

Fig. 9. Fermanal steel sample with visible cracks along the interface; scanning microscope, magnification 1000x

### 3. IDEA IDENTYFIKACJI WAD MATERIAŁU METODĄ EMISYJNEJ SPEKTROMETRII OPTYCZNEJ ZE WZBUDZENIEM ISKROWYM

Największe różnice w szybkości stabilizacji sygnału analitycznego w pierwszych sekundach wzbudzenia badanego materiału powodowane są występowaniem nieciągłości w jego strukturze. W przypadku, gdy powierzchnia próbki jest porowata i/lub są na tej powierzchni obecne pęknięcia, wówczas proces przetwarzania przebiega wolniej. Od szybkości przepływu ciepła w analizowanym obszarze zależy po jakim czasie znacznie się proces wrzenia materiału próbki i transport masy do przestrzeni międzyelektrodowej, a w konse-

kwencji nastąpi wzrost sygnału analitycznego pochodzącego od osnowy (żelaza).

Parametrem opisującym w sposób dynamiczny zdolność pochłaniania ciepła przez materiał jest współczynnik wyrównywania temperatur:

$$\alpha = \frac{k}{c_p \rho} \quad (2)$$

gdzie:

$k$  – współczynnik przewodnictwa cieplnego [W/m·K],

$\rho$  – gęstość [kg/m<sup>3</sup>],

$c_p$  – pojemność cieplna [J/kg·K],

Materiał, w którym występują nieciągłości w postaci pęknięć można uważać za materiał porowaty, którego przewodnictwo cieplne zależne jest od tej porowatości. Do opisu przewodnictwa cieplnego materiałów porowatych można zastosować model Wooside'a-Messmera [3]:

$$k_{eff} = k_s^{\epsilon} k_p^{1-\epsilon} \quad (3)$$

gdzie:

$k_{eff}$  – efektywny współczynnik przewodnictwa cieplnego

$k_s$  – współczynnik przewodnictwa cieplnego szkieletu (metal)

$k_p$  – współczynnik przewodnictwa cieplnego powietrza (wypełnienie porów)

$\epsilon$  – porowatość materiału

Chociaż model ten nie jest oparty na żadnych podstawach fizycznych, to z uwagi na swoją prostotę i łatwość stosowania jest przez wielu autorów preferowany, gdyż w niektórych przypadkach pozwala otrzymać rezultaty zbliżone do tych, które wynikają z modeli empirycznych. Zakładając, że próbki metalowe poddawane analizie mają porowatość  $\epsilon$  zbliżoną do 1, czynnik związany ze współczynnikiem przewodnictwa cieplnego powietrza można pominąć ( $k_p^{1-\epsilon} = 1$ ) i wtedy efektywny współczynnik przewodnictwa cieplnego jest wprost zależny od porowatości:

$$\ln k_{eff} = \epsilon \ln k_s \quad (4)$$

Przy zachowaniu identycznych warunków przygotowania powierzchni próbki (ten sam materiał szlifierski) oraz przy założeniu, że badany materiał ma taką samą strukturę i taki sam skład chemiczny, można stwierdzić, że różnice w czasie stabilizacji sygnału analitycznego zależą jedynie od jego porowatości.

Znając zależność opisującą zmiany sygnału analitycznego w funkcji własności cieplnych badanego materiału można zwymiarować wielkość defektów obecnych w badanym materiale poprzez jego porowatość.

### 4. WPŁYW WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁU PRÓBKII NA SZYBKOŚĆ ZMIAN SYGNAŁU ANALITYCZNEGO

W celu sprawdzenia wpływu właściwości cieplnych badanych materiałów na zmiany przebiegu sygnału analitycznego rejestrowanego podczas wykonywania analizy spektrometrycznej przeprowadzono badania z użyciem gatunków stali, różniących się współczynnikiem wyrównywania temperatur. Do badań użyto próbki stali: średniostopowej (wzorzec IMŻ 74 – gatunek 18G2), chromowej (wzorzec MW14 – gatunek 0H13), dwóch gatunków stali chromoniklowej (wzorzec IMŻ

1.28 – gatunek 00H18N10 i wzorzec SS64 – gatunek 0H25N20) oraz stali szybkoctnącej (wzorzec SS483/1 – gatunek SW9). Podstawowe właściwości fizyczne wymienionych stali zamieszczono w tabeli 3. Wymienione właściwości materiałów są zależne od temperatury.

Przeprowadzone badanie potwierdziło tezę, że szybkość narastania sygnału analitycznego rejestrowanego dla osnowy w początkowym etapie analizowania materiału metodą emisyjnej spektrometrii optycznej ze wzbudzeniem iskrowym jest zależna od szybkości wyrównywania temperatury na powierzchni próbki w obszarze wyładowania (Rys. 10).

Dla wyznaczenia zależności czasu narastania sygnału analitycznego od różnic we właściwościach badanych materiałów wyznaczono pochodną zmian sygnału analitycznego w czasie wzbudzenia próbki. Na rysunku 11 przedstawiono pochodną dla pierwszych dwóch sekund pomiarów, których przebieg zaprezentowano na rysunku 10.

Jako miarę czasu narastania sygnału analitycznego przyjęto punkt odpowiadający maksimum szybkości narastania sygnału (wartość zerowa dla drugiej pochodnej

z przedstawionych przebiegów sygnału analitycznego). Zależność pomiędzy współczynnikiem wyrównywania temperatury, a czasem narastania sygnału analitycznego przedstawiono na rysunku 12.

Przedstawienie powyższej zależności w skali logarytmicznej (Rys.13) pozwala na stwierdzenie, że czas narastania sygnału analitycznego w pierwszych sekundach analizy jest wprost zależny od współczynnika wyrównywania temperatury.

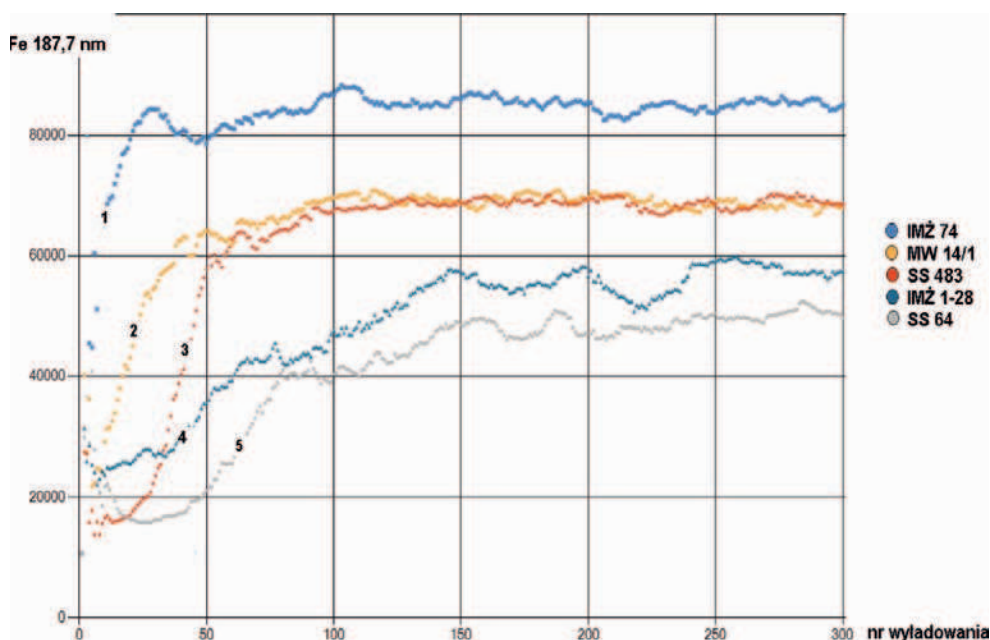
## 5. PODSUMOWANIE

Przeprowadzono badania wpływu właściwości materiałów poddawanych analizie spektrometrycznej na zmiany sygnału analitycznego pochodzącego od pierwiastka osnowy (żelaza) w początkowych sekundach analizy składu chemicznego metodą emisyjnej spektrometrii optycznej ze wzbudzeniem iskrowym. Zbadano wpływ struktury badanego materiału (wielkość ziarna), chropowatości powierzchni oraz obecności wad na

Tabela 3. Właściwości próbek stali [1, 2] użytych w badaniu wpływu przewodnictwa cieplnego i ciepła właściwego na zmiany sygnału analitycznego

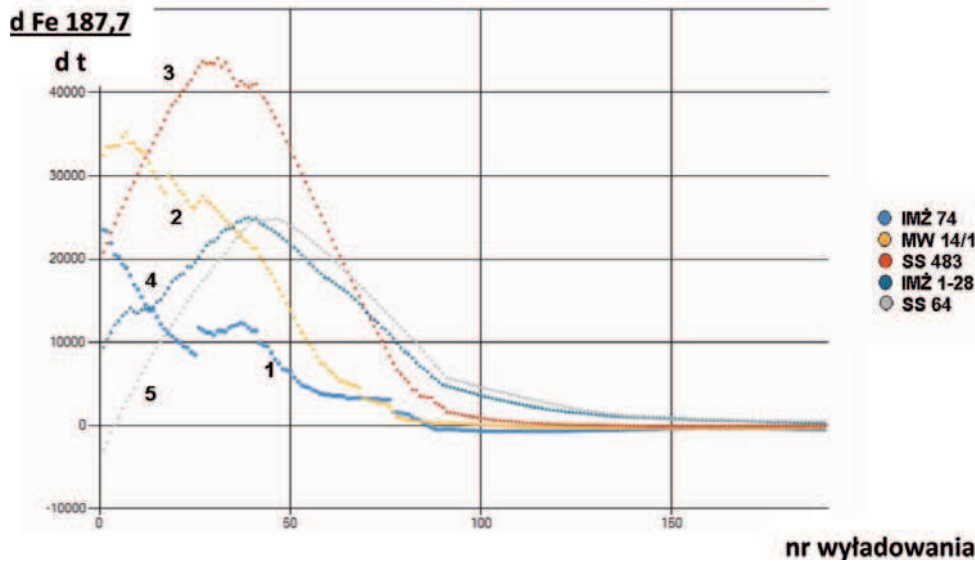
Table 3. Properties of steel samples [1, 2] used in investigation of the impact of thermal conductivity and specific heat on changes in analytical signal

Gatunek stali	Ciepło właściwe	Przewodnictwo cieplne	Gęstość	Współczynnik wyrównywania temperatury
	[J/(kg·K)]	[W/(m·K)]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[m <sup>2</sup> /s]
18G2A	460	42	7,85	0,01163
0H13	477	24,7	7,90	0,00655
SW9	470	16,8	8,40	0,00426
00H18N10	500	15	7,90	0,00380
0H25N20	500	12,6	7,92	0,00318



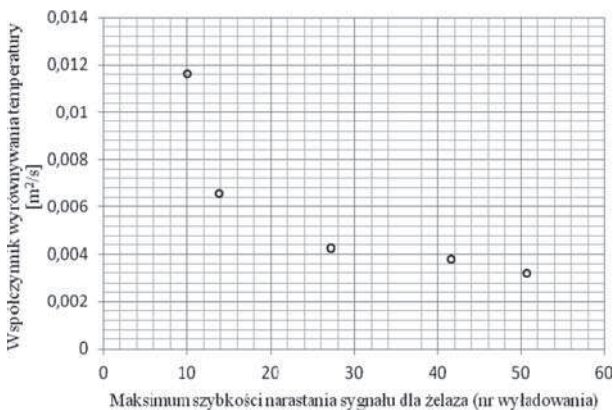
Rys. 10. Wpływ różnic właściwości cieplnych badanych materiałów na zmiany sygnału analitycznego obserwowanego w pierwszych sekundach wzbudzenia próbki; 1 – IMŻ 74 – stal średniostopowa 18G2A; 2 – MW14 – stal chromowa 0H13; 3 – SS483/1 – stal szybkoctnąca – SW 9; 4 – IMŻ 1.28 – stal chromoniklowa – 00H18N9; 5 – SS 64 – stal chromowa – 0H25N20

Fig. 10. Impact of differences in thermal properties of tested materials on changes in analytical signal observed during the first seconds of sample excitation; 1 – IMŻ 74 – medium-alloy steel 18G2A; 2 – MW14 – chromium steel 0H13; 3 – SS483/1 – high-speed steel – SW 9; 4 – IMŻ 1.28 – chromium-nickel steel – 00H18N9; 5 – SS 64 – chromium steel – 0H25N20



Rys. 11. Pochodna zmian sygnału analitycznego w trakcie wzbudzenia próbek stali różniących się właściwościami cieplnymi: 1 - IMŻ 74 - stal średniostopowa 18G2A; 2 - MW14 - stal chromowa 0H13; 3 - SS483/1 - stal szybko tnąca - SW 9; 4 - IMŻ 1.28 - stal chromoniklowa - 00H18N9; 5 - SS 64 - stal chromowa - 0H25N20

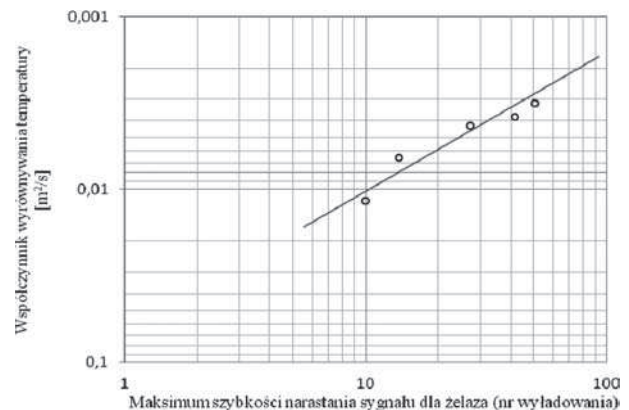
Fig. 11. Derivative of changes in analytical signal during excitation of steel samples differing in thermal properties: 1 - IMŻ 74 - medium-alloy steel 18G2A; 2 - MW14 - chromium steel 0H13; 3 - SS483/1 - high-speed steel - SW 9; 4 - IMŻ 1.28 - chromium-nickel steel - 00H18N9; 5 - SS 64 - chromium steel - 0H25N20



Rys. 12. Zmiana czasu narastania sygnału analitycznego w funkcji współczynnika wyrównywania temperatur badanego materiału

Fig. 12. Change in the rate of analytical signal rise as a function of thermal diffusivity for tested material

powierzchni badanego obszaru próbki na obserwowane różnice w czasie narastania sygnału. Stwierdzono, że największy wpływ ma porowatość badanego materiału. W oparciu o wyniki badań stwierdzono, że rejestrowana wielkość sygnału analitycznego jest zależna od właściwości badanego materiału związanych z procesem wymiany ciepła i odparowywania z obszarów o liniowych wymiarach od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów.



Rys. 13. Zmiana czasu narastania sygnału analitycznego w funkcji współczynnika wyrównywania temperatur badanego materiału (układ log-log)

Fig. 13. Change in the rate of analytical signal rise as a function of thermal diffusivity for tested material (log-log system)

Uzyskiwane w wyniku pomiaru spektrometrycznego informacje, obok wyniku analizy składu chemicznego, pozwalają na ocenę badanego materiału pod kątem metalograficznym poprzez szacowanie jego porowatości. Informacja ta pozwala już na etapie kontroli składu chemicznego, podjąć decyzję o konieczności przeprowadzenia dalszych szczegółowych badań kontrolowanego materiału.

## LITERATURA

1. Folek K., Kubit B., Czyżowicz S., Drozd W.: Charakterystyki Stali. Seria E. Stale odporne na korozję Tom 1 Stale wysokostopowe, cz1., Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice 1980
2. Białecki M.: Charakterystyki Stali. Seria F. Stale narzędziowe. Tom 3. Stale stopowe do pracy na gorąco, Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice 1979
3. Woodside W., Messmer J.: Thermal conductivity of porous media. I: Unconsolidated sands & II: Consolidated sands, J. Appl. Phys., 32, 1961, 1688-699 & 1699-768

*Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki.*