

TÍNH TOÁN SAI LỆCH CHUẨN VÀ DUNG SAI TRONG PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG PHA SỬ DỤNG NHIỀU XẠ X-QUANG

COMPUTATION ON STANDARD DEVIATION AND VARIATION IN PHASAL QUANTITATIVE DETERMINATION USING X-RAY DIFFRACTION

Lê Chí Cường

Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật-Tp.HCM

TÓM TẮT

Bài nghiên cứu này tính toán sai lệch chuẩn và khoảng tin cậy của phương pháp xác định tỷ lệ pha của thép không gỉ hai pha ferrite-austenite bằng phương pháp nhiễu xạ X-quang. Kết quả tính toán được so sánh với khoảng tin cậy xác định bằng phương pháp kim tương và xử lý ảnh đang được dùng rộng rãi trong công nghiệp. Sự đồng nhất của kết quả hai phương pháp cho thấy độ tin cậy và độ chính xác cao của phương pháp nhiễu xạ X quang cũng như khả năng thay thế cho phương pháp kim tương.

Key words: Sai lệch chuẩn, Khoảng tin cậy; Nhiễu xạ X-quang; Xác định tỷ lệ pha.

ABSTRACTS

This paper presents a new method for calculation the standard deviation and variation of phase quantitative determination using X-ray diffraction. The calculated results were compared to those determined from the microscopic and imaging process method, which is widely used in the industry. The strong agreement between the two methods shows the high reproducibility of the X-ray diffraction method together with the possibility of replacing the traditional microscopic method.

Key words: Standard deviation; Confidential limits; X-ray diffraction; Phase quantitative determination.

I. GIỚI THIỆU

Xác định tỷ lệ pha của thép không gỉ hai pha đóng vai trò quan trọng trong công nghiệp, vì tỷ lệ pha cho thấy khả năng chống ăn mòn và cơ tính của thép [1-4]. Nhiều nghiên cứu đã đề xuất các phương pháp xác định tỷ lệ pha [5-6], tuy nhiên, phương pháp mới xác định tỷ lệ pha dùng nhiễu xạ X quang dựa trên nguyên tắc bảo toàn năng lượng nhiễu xạ có ưu điểm nổi bật so với các phương pháp khác do không cần phép đo đối chứng [7]. Phương pháp này đã áp dụng thành công cho thép không gỉ ferrite-austenite SCS14. Kết quả tính toán bằng năng lượng nhiễu xạ phù hợp với phương

pháp kim tương kết hợp với xử lý ảnh. Tuy nhiên, để kiểm nghiệm độ lặp lại của phép đo, sai số của kết quả tính, thể hiện bằng sai lệch chuẩn cũng cần phải xác định. Bài báo này giới thiệu phương pháp tính sai lệch chuẩn của tỷ lệ pha dùng nhiễu xạ X quang, áp dụng cho thép không gỉ hai pha SCS14 được dùng rộng rãi trong công nghiệp.

II. XÁC ĐỊNH THÀNH PHẦN PHA DÙNG NĂNG LƯỢNG NHIỄU XẠ TƯƠNG ĐỐI

Hình 1 là đường nhiễu xạ đối với vật liệu hai pha, ferrite α và austenite γ , có hai mặt nhiễu xạ là lượt là $(hkl)_\alpha$ and $(hkl)_\gamma$. Năng

lượng nhiễu xạ tương đối chính là phân diện tích phía dưới đường nhiễu xạ, còn gọi là cường độ tích phân, được xác định bởi công thức:

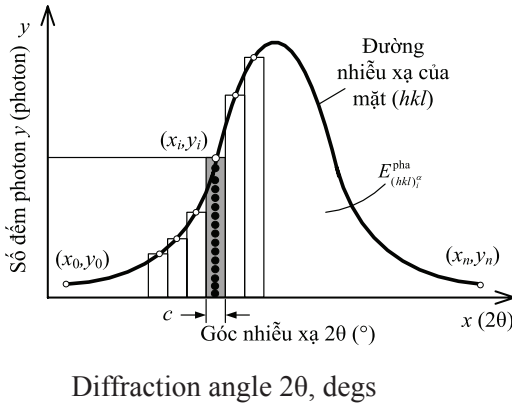


Fig. 1. Diffracted energy at a diffraction peak (hkl).

$$E_{(hkl)}^{\text{phase}} = \sum_{i=1}^k y_i \quad (1)$$

trong đó y là cường độ nhiễu xạ (hoặc số photon) tại mỗi góc nhiễu xạ 2θ thu được bởi bộ cảm biến, k là số điểm dữ liệu được lấy trong khoảng 4 đến 5 lần bề rộng trung bình của đường nhiễu xạ, có hiệu chỉnh hệ số Lorentz-phân cực và hấp thụ [8]; c là bước nhiễu xạ. Công thức này cũng dùng xác định năng lượng tán xạ hoặc nhiễu xạ của các thành phần tạp chất.

Trong nghiên cứu trước, tỷ lệ của các pha ferrite và austenite q^α and q^γ lần lượt là [5]

$$q^\alpha = \frac{\sum_{j=1}^m E_{(hkl)_j}^\alpha}{\sum_{j=1}^m E_{(hkl)_j}^\alpha + \sum_{j=1}^m E_{(hkl)_j}^\gamma + E^C} \quad (2)$$

$$q^\alpha = \frac{\sum_{j=1}^m E_{(hkl)_j}^\gamma}{\sum_{j=1}^m E_{(hkl)_j}^\alpha + \sum_{j=1}^m E_{(hkl)_j}^\gamma + E^C} \quad (3)$$

Trong đó $\sum E_{(hkl)_i}^\alpha$ and $\sum E_{(hkl)_i}^\gamma$ là tổng năng lượng nhiễu xạ tương đối của pha α and γ từ các mặt nhiễu xạ $(hkl)_{ij}$ tính trên toàn thể đường nhiễu xạ, về lý thuyết là từ 0 to 180°; E^C là năng lượng nhiễu xạ và tán xạ từ

tạp chất. Hình 2 là đường nhiễu xạ của mặt phẳng nhiễu xạ (hkl) . Năng lượng nhiễu xạ của m đỉnh nhiễu xạ của mỗi pha là:

$$E^{\alpha,\gamma} = \sum_{j=1}^m E_{(hkl)_j}^{\alpha,\gamma} \quad (4)$$

I. SAI SỐ CỦA NĂNG LƯỢNG NHIỄU XẠ VÀ TỶ LỆ PHA

1. Dung sai của một hàm của các biến ngẫu nhiên

Dung sai của hàm $E = f(y_i)$ của n biến số ngẫu nhiên y_i ($i=1$ to n) được xác định bằng [9,10]:

$$\sigma_f^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial y_i} \right)^2 \sigma_{y_i}^2 \quad (5)$$

Đối với các biến ngẫu nhiên y_i , ta có phương trình sau xác định dung sai:

$$\sigma_{y_i}^2 = y_i \quad (6)$$

Do đó dung sai của hàm:

$$\sigma_f^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial y_i} \right)^2 y_i \quad (7)$$

Từ đó, 95% khoảng tin cậy của hàm f là

$$\Delta f = \pm 1.96 \sigma_f \quad (8)$$

2. Dung sai của tỷ lệ pha đối với vật liệu hai pha Ferrite - Austenite

Dùng phương trình (1) and (7), dung sai của năng lượng nhiễu xạ tương đối của một đỉnh nhiễu xạ và tổng năng lượng nhiễu xạ tương đối của m đỉnh nhiễu xạ của pha (ferritic or austenitic) lần lượt là

$$\sigma_{E_{hkl}^{\alpha,\gamma}}^2 = \sum_{j=1}^m \sigma_{E_{(hkl)_j}^{\alpha,\gamma}}^2 \quad (9)$$

Tính toán tương tự cho từng pha và cho tạp chất, ta có dung sai của tỷ lệ pha là:

$$\begin{aligned} \sigma_{q^\alpha}^2 &= \left(\frac{\partial q^\alpha}{\partial E^\alpha} \right)^2 \sigma_{E^\alpha}^2 + \left(\frac{\partial q^\alpha}{\partial E^\gamma} \right)^2 \sigma_{E^\gamma}^2 + \left(\frac{\partial q^\alpha}{\partial E^C} \right)^2 \sigma_{E^C}^2 \\ &= \left(\frac{E^\gamma + E^C}{E^2} \right)^2 E^\alpha + \left(\frac{E^\gamma + E^C}{E^2} \right)^2 (E^\gamma + E^C) \end{aligned} \quad (10)$$

$$\sigma_{q^\gamma}^2 = \left(\frac{\partial q^\gamma}{\partial E^\alpha}\right)^2 \sigma_{E^\alpha}^2 + \left(\frac{\partial q^\gamma}{\partial E^\gamma}\right)^2 \sigma_{E^\gamma}^2 + \left(\frac{\partial q^\gamma}{\partial E^C}\right)^2 \sigma_{E^C}^2$$

$$= \left(\frac{E^\alpha + E^C}{E^2}\right)^2 E^\gamma + \left(\frac{-E^\gamma}{E^2}\right)^2 (E^\alpha + E^C) \quad (11)$$

$$\sigma_{q^c}^2 = \left(\frac{\partial q^c}{\partial E^\alpha}\right)^2 \sigma_{E^\alpha}^2 + \left(\frac{\partial q^c}{\partial E^\gamma}\right)^2 \sigma_{E^\gamma}^2 + \left(\frac{\partial q^c}{\partial E^C}\right)^2 \sigma_{E^C}^2$$

$$= \left(\frac{E^\alpha + E^\gamma}{E^2}\right)^2 E^C + \left(\frac{-E^C}{E^2}\right)^2 (E^\alpha + E^\gamma) \quad (12)$$

trong đó $E = E^\alpha + E^\gamma + E^C$ là tổng năng lượng nhiễu xạ.

I. KẾT QUẢ VÀ KHẢO SÁT

Trình tự tính toán nêu trên được áp dụng cho kết quả nhiễu xạ của thép không gỉ hai pha SCS14, được đo từ nghiên cứu trước [7]. Bản 1 cho thấy tỷ lệ pha và 95% độ tin cậy xác định từ năm lần đo liên tục bằng phương pháp kim tương kết hợp với xử lý ảnh.

Mặt khác, năng lượng nhiễu xạ tương đối của thép không gỉ SCS14 được tính từ tổng các đỉnh nhiễu xạ $(hkl)_i$ thông qua cường độ X quang như sau:

$$\sum E_{(hkl)^\gamma}^\gamma = 5,158 \text{ photons}$$

$$\sum E_{(hkl)^\alpha}^\alpha = 3,879 \text{ photons, and } E^C = 214 \text{ photons.}$$

Thay thế năng lượng này vào công thức (9) đến (12), thành phần pha cùng với 95% khoảng tin cậy được xác định lần lượt là:

$$q^\gamma = 55.76 \pm 1.07\%;$$

$$q^\alpha = 41.93 \pm 1.5\%;$$

$$q^c = 2.31 \pm 0.31\%$$

Từ kết quả, ta thấy giá trị danh nghĩa và khoảng tin cậy xác định từ hai phương pháp tương đối trùng khớp, cho thấy phương pháp định lượng dùng năng lượng nhiễu xạ X quang có độ tin cậy khá cao, và có khả năng áp dụng trong thực tiễn sản xuất nhằm thay thế phương pháp kim tương-xử lý ảnh đang được dùng thông dụng trong công nghiệp hiện nay. Mặt khác, thiết bị nhiễu xạ X quang cần trình tự thí nghiệm đơn giản hơn hẳn phương pháp kim tương. Tính toán này có thể được tích hợp trong thiết bị nhiễu xạ và có thể được sử dụng xác định tỷ lệ pha song song với mục đích xác định ứng suất, kích thước hạt,...

Bảng 1. Tỷ lệ pha xác định từ phương pháp kim tương kết hợp xử lý ảnh.

Pha (%)	Lần đo					Trung bình (%)	95% khoảng tin cậy (%)
	1	2	3	4	5		
Austenite q^γ	56.15	55.56	56.15	55.68	56.10	55.93	± 0.25
Ferrite q^α	43.24	42.72	42.77	42.68	42.92	42.87	± 0.2
Impure q^c	0.61	1.72	1.08	1.64	0.98	1.21	± 0.41

II. KẾT LUẬN

Kết quả xác định tỷ lệ pha từ phương pháp năng lượng nhiễu xạ trùng khớp với phương pháp kim tương-xử lý ảnh, cho thấy phương pháp này có thể xác định chính xác và nhanh chóng thành phần pha bằng phương pháp không phá hủy từ chỉ một phép đo đơn lẻ. Để

kiểm nghiệm độ tin cậy cần tiến hành thực nghiệm cho nhiều loại vật liệu và nhiều đặc tính tia X khác nhau. Tuy nhiên, kết quả này bước đầu mở ra khả năng tích hợp tính toán này trong các phần mềm phân tích X quang trong công nghiệp, mở rộng phạm vi ứng dụng của các phương pháp đo lường không phá hủy.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]Pittsburgh, *Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steel*, International Molybdenum Association, 2nd Edition, 9-15, (2009).
- [2]P. N. Kalu, *Indexing Xray Diffraction*, Spring, 19-57, (2005).
- [3]Hisashi Hiraishi, *Two-phase Stainless Cast Steel Having High Corrosion Fatigue strength*, United States Patent, 1-4, (1985).
- [4]Jozef Janovec1, *Phases In Austenitic Stainless Steels*, ISSN 1580-2949, 1-6, (2003).
- [5]James R. Connolly, *Introduction Quantitative X-Ray Diffraction Methods*, Spring, 1-9, 2010.
- [6]Fujimura, *Quantitative Measuring Method and Apparatus of Metal Phase Using Xray Diffraction Method and Method for Making Plated Steel Sheet Using Them*, US Patent, 1-14, (2004).
- [7]Le Chi Cuong, *A New Method For Phase Quantitative Determination For High Strength Doublex Ferrite-Austenite Stainless Steel Using X-Ray Diffraction*, The International Conference for Green Technology and Sustainable Development, 2012, HCMC, Vietnam.
- [8]Le Chi Cuong, *Development of Automated X-ray Stress Analyzer and its Applications in Stress Measurement of Textured Materials*, PhD. Thesis, 11-14, (2005).
- [9]Bowker, A. H. and Lieberman, G. J., *Engineering Statistics*, Prentica-Hall (1959), pp. 62, 48, 49.
- [10] Kurita, M., *Standard Deviations in X-Ray Stress and Elastic Constants Due To Counting Elastics*, Advances in X-ray Analysis, Vol. 32 (1989), pp. 377-388.