

УДК 669.13:543.5:537.32

Жуков Л. Ф., Гончаров А. Л.

ЭКСПРЕССНЫЙ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Ресурсоемкими процессами в металлургии являются сложные технологические процессы получения, обработки и разлива жидкого металла. Высокая ресурсоемкость определяется как физической природой применяемых технологий, так и значительным уровнем технически неоправданных затрат, в том числе затрат, обусловленных плохим метрологическим обеспечением производств [1, 2].

Температура является в металлургии основным технологическим параметром, определяющим эффективность производства [3].

Для повышения эффективности производства необходимо экспрессно контролировать состав и структуру металлических сплавов, а также ряд, во многих случаях важных, технологических характеристик и параметров, в том числе степень модифицирования и пористость металла, количество неметаллических включений, объем усадочной раковины и протяженность границ зерен с последующей оценкой связанных с ней параметров.

Целью работы является исследование, разработка и развитие физических, технологических и метрологических основ, методов и средств термоэлектрического, термографического и термодинамического экспресс-анализа металлических сплавов.

Разработанный ФТИМС НАН Украины комплекс теплофизических методов и средств предназначен для такого контроля и включает термографические, термоэлектрические и термодинамические установки для экспресс-анализа железоуглеродистых и цветных, на основе алюминия, меди и цинка, сплавов.

Установки для термографического анализа комплектуются одноразовыми графитовыми погружными и песчаными наливными или многоразовыми (до 1000 проб) окрашиваемыми металлическими наливными изложницами, термоэлектрическими или оптоэлектронными термопреобразователями.

Термографические установки обеспечивают контроль содержания следующих элементов:

- С и Si в чугунах;
- С в сталях;
- Al, Cu в цинковых сплавах;
- Fe, Al, Zn в медных сплавах;
- Si, Fe, Mg, Ni, Cu, Mn, Zn и Ti в алюминиевых сплавах.

Известно, что диаграммы состояния металлических сплавов строятся по результатам наиболее достоверных в настоящее время металлографических, микрорентгеноспектральных и, прежде всего, термографических исследований. Следовательно, термографический анализ базируется на диаграммах состояния сплавов и поэтому является физически наиболее обоснованным по сравнению с другими методами. Доступный для производства спектральный качественный анализ по числу контролируемых элементов в настоящее время не имеет альтернативы. При этом метрологические характеристики спектрального количественного анализа ограничены, в том числе тем, что даже относительные интенсивности линий зависят от вида и степени возбуждения, а также плотности, температуры и протяженности пути излучения. На результаты спектрального анализа сильно влияет также структура образцов, которую сложно воспроизводить в промышленных условиях.

Во ФТИМС выполнены сравнительные исследования метрологических характеристик анализа химического состава сплавов, в том числе сходимости и воспроизводимости в лабораторных и производственных условиях нескольких институтов и предприятий Украины, России и США. Исследованы наиболее известные методы, в том числе методы химического, термографического, микрорентгеноспектрального и спектрального анализа, которые перечислены в порядке снижения уровня их метрологических характеристик. Дополнительно, для определения объема эвтектики использовали металлографию. Химический анализ использовался в качестве образцового только при условии тщательной подготовки образцов, которую трудно выдержать в производственных условиях. Для иллюстрации этого был проведен химический анализ крупной ($\delta > 0,5$ мм) и мелкой ($\delta < 0,5$ мм) стружки алюминиевого сплава марки АК21М3МгН. Результаты химического анализа содержания Si в указанных фракциях отличались почти на 1 %, что более чем в 2 раза превышает допускаемые пределы для этого сплава. Погрешности термографического анализа алюминиевых сплавов, как правило, были в 2–3 раза меньше погрешностей спектрального анализа. При изменении структуры образцов для спектрального анализа приведенные соотношения погрешностей возрастают в несколько раз в пользу термографии. Например, результаты спектрального анализа охлаждаемых с различной скоростью фрагментов одной и той же чушки из алюминиевого сплава могут отличаться до 25 %.

Для исключения влияния условий подготовки образцов при проведении химического анализа исследования были повторно выполнены на образцах выплавленных весовым методом по стандартным методикам. На стандартных образцах были подтверждены результаты, полученные при образцовом химическом анализе.

Термографический анализ в сравнении со спектральным анализом дополнительно отличается высокой оперативностью и дополнительной возможностью контроля следующих характеристик:

- степени модифицирования;
- количества неметаллических включений;
- пористости;
- объема усадочной раковины;
- протяженности границ зерен с последующей оценкой связанных с ней параметров,

в том числе дисперсности эвтектики и α - твердого раствора.

Приведенный выше перечень контролируемых элементов не ограничивает возможности термографии применительно к железоуглеродистым сплавам. Он, прежде всего, показывает необходимость и перспективность развития для Fe/C-сплавов алгоритмов совместной обработки кривых охлаждения и темпа охлаждения образцов, значительно расширивших возможности термографического анализа алюминиевых сплавов. Экспрессный комплексный контроль химического состава и перечисленных выше характеристик обеспечивает исследования и разработку технологических процессов стабильного получения жидкого металла с прогнозируемыми свойствами, в том числе процессов модифицирования, термовременной обработки и обработки расплавов солями, для получения заданных составов и объемов фаз.

Термографический анализ железоуглеродистых сплавов проводится только по кривым охлаждения образцов, т. е. по температурам фазовых превращений TL и TS и ограничивается определением содержания углерода и кремния и расчетом углеродного эквивалента. При этом метрологические характеристики определения содержания углерода не достигаемы для других доступных методов экспресс-анализа, а по кремнию неприемлемы для производства. Поэтому термографические установки, в том числе установки известных в мире компаний, например, HEN – Бельгия и Toshiba – Япония, используются, как правило, только для

определения содержания углерода. Значительные погрешности контроля содержания кремния в железоуглеродистых сплавах инициируют развитие алгоритмов обработки первичной термографической информации и создание новых технологий экспресс-анализа.

Разработанные термоэлектрические установки предназначены для определения углерода, кремния и марганца, не содержат расходуемых элементов и материалов и могут использоваться для чугунов и сталей. Погрешности термоэлектрического анализа по кремнию в 2 и более раз ниже погрешностей термографического анализа.

Возможность практического применения термоэлектрического экспресс-анализа для определения содержания Si, Mn и C в серых чугунах показана в работах Гиниятулина [3, 4]. Суть решения заключалась в том, что в различных чугунах выше указанные химические элементы присутствуют в различных соединениях и тем самым изменяют термоэлектрические свойства чугуна, т. е. вклад каждого элемента в различных чугунах различен. Получение этих форм чугуна возможно обеспечить скоростью охлаждения расплава. Автором показано, что для определения Si, Mn и C в чугунах необходимо из одной пробы расплава отлить три образца: серой, белой и отбеленный. Было также установлено, что в серой структуры лучше проявляется Si, в образцах белой структуры – Mn, а в отбеленной – C.

Практическая реализация термоэлектрического экспресс-анализа была реализована на установке ПЭКК-1 [5]. Однако широкое распространение эта установка не получила в силу ограниченности градуировочных диапазонов по элементам, сложностью пересчетов в процентное содержание. После измерения термо-ЭДС процентное содержание определялось по таблицам или диаграммам и малой точностью при определении содержания углерода.

В новых установках УТЭА-Ч [6] (ФТИМС) использованы биметаллические горячие электроды, дающие более высокие значения термо-ЭДС при контакте с измеряемыми образцами. Применение микропроцессорной техники позволило усовершенствовать алгоритмы обработки первичной информации, контролировать качество подготовки для анализа образцов, и последовательность действий при проведении анализа.

Одной из наиболее сложных задач для практической реализации метода является достижение воспроизводимости результатов анализа. Эта проблема связана с высокой неоднородностью химического состава по сечению образцов. Для преодоления этой проблемы использован следующий комплекс мер:

1. Проработана методика подготовки образцов. Для обеспечения требуемых скоростей охлаждения используются: стержневая пробница для серых образцов и кокили с различной термической массивностью для белых образцов и отбеленных. Образцы различной структуры отличаются по уровню термо-ЭДС и в УТЭА-Ч есть соответствующая функция проверки правильности подготовки образцов.

2. Конструкцией механической части установки обеспечен выбор на поверхности образца фиксированной локальной области измерений термо-ЭДС [6]. Эта область расположена по концентрической окружности радиусом 1–2 мм от оси образца. Расположение области измерений вблизи оси образца дает дополнительную возможность обеспечить необходимую структуру образца с учетом возможных колебаний внешних условий теплообмена образцов в процессе затвердевания.

3. Усовершенствованы алгоритмы обработки первичной информации. Методика подготовки образцов и фиксация области проведения измерений не позволяют в полной мере преодолеть влияние неравномерности структуры. На рис. 1 показаны отличия термо-ЭДС, снятые по концентрической окружности через 10 градусов для образцов из серого чугуна 26С и 37С.

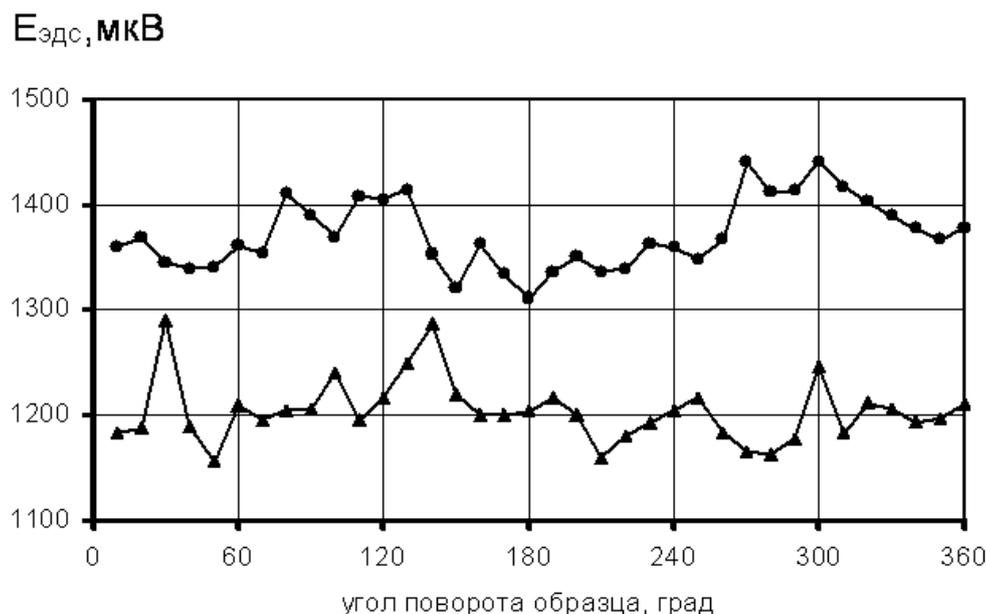


Рис. 1. Изменение ТЭДС по сечению образцов: 1-37С; 2-26С

Измерения термо-ЭДС, проведенные в фиксированной области, дают разброс до 150 мкВ при температуре горячего 140 °С. Вычисление среднего арифметического по результатам 5–9 измерений снижает разброс до 60–80 мкВ, что также не удовлетворяет требования анализа (20–30 мкВ). Для достижения этих требований был проведен статистический анализ распределения измерений. Анализировалась выборки из 54 измерений и по ним, проводился анализ распределения измерений. На рис. 2 приведены частотные характеристики распределений, из которой видно, что характер распределений измерений близок к «нормальному», однако в рассматриваемых выборках присутствуют аномальные измерения.

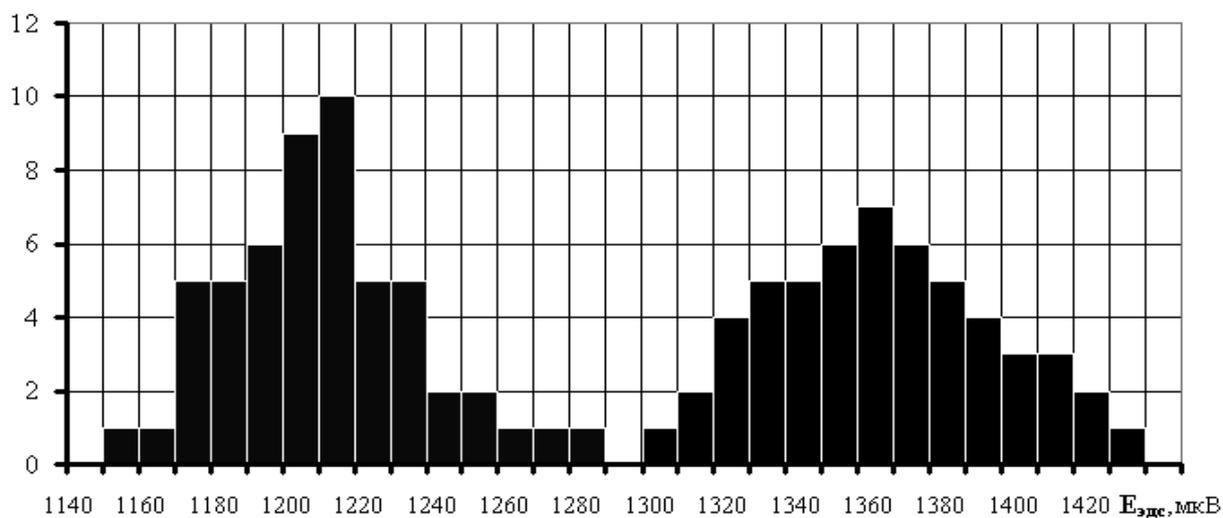


Рис. 2. Частотные характеристики распределения измерений термо-ЭДС

Для того чтобы исключить влияние таких промахов при вычислении химического состава, применена специальная методика их исключения. По этой методике усреднялись только те результаты измерений, которые попали в заданный доверительный интервал. При градуировке УТЭА-Ч, задается минимальное количество измерений для вычисления среднего

значения. Если количество достоверных измерений не набрано, то производятся дополнительные измерения или вся процедура повторяется сначала. Установка термоэлектрического анализа состава чугуна УТЭА-Ч внедрена на ряде предприятий Украины. Результаты эксплуатации показали высокую надежность работы установки в производственных условиях.

Температуропроводность является перспективным метрическим параметром для контроля структуры чугуна, наиболее сильно зависящим от формы графита. Например, при изменении степени сфероидизации графита от 30 % до 70 % температуропроводность чугуна изменяется почти в 2 раза, в то время как скорость ультразвука в нем – только на 8–10 %. Увеличение крутизны метрического параметра почти в 10 раз позволяет повысить статистическую достоверность контроля до 0,95, при 0,6 для традиционно используемого для этих целей ультразвукового контроля. Разработанная термодинамическая установка позволяет определять пластинчатую, вермикулярную и шаровидную форму графита в специальных образцах или непосредственно в отливках.

При промышленном использовании выше перечисленные методы и средства обеспечивают контроль содержания указанных элементов в железоуглеродистых и цветных сплавах с абсолютной погрешностью, не превышающей 0,1 %, а также дополнительное экспрессное определение основных технологических характеристик.

ВЫВОДЫ

1. Для повышения эффективности производства наиболее перспективными являются исследования, разработка и развитие физических, технологических и метрологических основ, методов и средств термоэлектрического, термографического и термодинамического экспресс-анализа металлических сплавов.

2. Правильное сочетание методов и технических средств комплекса в технологическом цикле обеспечит требуемое качество продукции.

3. Высокие характеристики УТАЭ-Ч достигнуты за счет направленного формирования структуры чугуна при подготовке образцов, а также учета особенностей этой структуры в процессе измерения и математической обработки этих измерений с помощью микропроцессорной техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жуков Л. Ф. *Состояние и перспективы развития контроля температуры, состава и структуры металлических сплавов* / Л. Ф. Жуков // *Сборник материалов международного научно-технического конгресса «Процессы плавки, обработки и разлива металлов : отливки, слитки, заготовки»* : Киев. – 2006. – С. 105–106.

2. Жуков Л. Ф. *Термографические, термоэлектрические и термодинамические методы и установки для экспресс-анализа химического состава и структуры металлических сплавов* / Л. Ф. Жуков, А. Л. Гончаров, А. А. Смулянский, Е. А. Смулянский // *Сборник материалов международной научно-технической конференции «50 лет в Академии наук Украины ИЛП, ИПЛ, ФТИМС – прошлое, настоящее, будущее»*. – 22–26 сентября 2008 : Киев. – С. 125–127.

3. Гиниятулин И. Н. *Термоэлектрический метод определения содержания кремния и марганца в чугуне*. / И. Н. Гиниятулин, М. М. Кондолова, В. Ю. Коганов // *Сборник научных трудов : Магнитогорск*. – МГМИ, 1974. – Вып. 134. – С. 6–9.

4. Гиниятулин И. Н. *Контроль состава чугуна термоэлектрическим методом* / И. Н. Гиниятулин // *Заводская лаборатория*. – 1976. – № 10. – Т. 42. – С. 1207.

5. Шелковый Э. А. *Контроль температуры и химического состава жидкого чугуна по ходу плавки* / Э. А. Шелковый, А. И. Доброжанов, Э. Х. Тухин // *Литейное производство*. – 1985. – № 8. – С. 26–27.

6. Патент № 37573 А, Україна МПК7 G01N25/30. *Пристрій для термоелектричного контролю сплавів* / Жуков Л. Ф., Гончаров О. Л., Штіфзон О. Й. – Заявл. 27.12.1999 ; опубл. 15.05.2001, Бюл. № 4.