

ВВЕДЕНИЕ В ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТАЛЛОВ

Автор: Рудольф Силлен. Технический директор компании «NovaCast AB»

Когда жидкий металл остывает, температура его снижается, что приводит к высвобождению энергии. Температура является характеристикой суммарной тепловой энергии расплава и связана с кинетической энергией молекул. При охлаждении расплава интенсивность теплового движения молекул снижается. Характеристикой данной энергии является удельная теплоемкость, выражаемая, например, в $\text{кДж}/(\text{кг} \times ^\circ\text{C})$. Когда расплав достигает температуры, называемой температурой ликвидус, связи между атомами на макроуровне заметно упрочняются. До тех пор, пока жидкая фаза не превратится в твердую, выделяется повышенное количество энергии. Энергия, выделяющаяся на этой стадии, называется скрытой теплотой плавления, энтальпией плавления или просто скрытой теплотой. Температура остается постоянной до окончания процесса фазового перехода. Скрытая теплота измеряется в $\text{кДж}/\text{кг}$. Температура, при которой металл или выделившаяся фаза полностью затвердевают, называется температурой солидус. Для чистых металлов температуры ликвидус и солидус совпадают. Сплавы обычно кристаллизуются в некотором интервале температур, называемом интервалом кристаллизации. Термический анализ основан на записи значений температуры через определенные промежутки времени во время процесса кристаллизации расплава. Таким образом, возможно построение кривых охлаждения и использование их для анализа и классификации сплава. Кривая охлаждения представляет собой график изменения температуры во времени для образца сплава, заливаемого в стандартную форму, оснащенную термопарой, которую, как правило, размещают в центре формы. Температурные остановки, происходящие, например, при прохождении температур ликвидус и солидус, а также значения скорости охлаждения на различных стадиях процесса кристаллизации, можно использовать в качестве металлургических характеристик для классификации сплава и прогнозирования его поведения при заливке в формы.

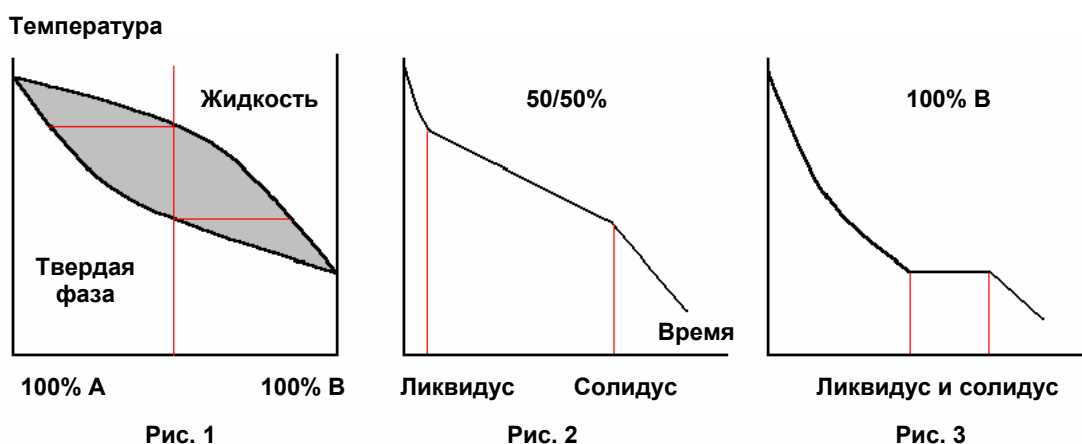


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 3

На рис. 1 приведена диаграмма состояния для двух металлов, А и В, обладающих неограниченной взаимной растворимостью. На рис. 2 приведена кривая охлаждения для сплава состава 50% А и 50% В. По достижении температуры ликвидус происходит формирование первых кристаллов твердой фазы, содержащих около 90% А и 10% В. С этого момента начинает выделяться скрытая теплота. Это объясняет, почему наклон кривой охлаждения в интервале кристаллизации меньше, чем после прохождения точки солидус. На рис. 3 показана кривая охлаждения сплава, состоящего на 100% из компонента В. В этом случае температура будет снижаться до достижения точки ликвидус, после чего ее значение будет оставаться постоянным до полного завершения процесса кристаллизации сплава.

Промышленные сплавы состоят из двух или более металлов, а в некоторых случаях и неметаллических компонентов. Металлы часто обладают взаимной растворимостью или образуют соединения или другие фазы в процессе кристаллизации. Различные соединения могут образовываться и с участием неметаллов и газов, присутствующих в расплаве. В таких случаях сплав обычно кристаллизуется в интервале температур, при этом из расплава выделяются различные фазы. Формирование различных фаз сопровождается выделением скрытой теплоты кристаллизации, величина которой индивидуальна для каждой фазы, что оказывает влияние на угол наклона кривой охлаждения. В некоторых случаях температура остается постоянной до тех пор, пока вся жидкость не превратится в твердую фазу. Такой вид протекания процесса кристаллизации, когда две или более фаз формируются при постоянной температуре, называется эвтектической кристаллизацией. Такое превращение встречается во многих промышленных сплавах, таких, как литейные чугуны и силумины.

При термическом анализе (ТА) металлов изучают процесс кристаллизации расплава из жидкого состояния. В некоторых случаях бывает полезным изучить обратный процесс – процесс нагрева твердого образца до момента его полного расплавления. На рынке имеются специальные стандартизованные устройства, или измерительные тигли, оборудованные термopарами (например, Quik-Cups). Кривые охлаждения часто строят, откладывая по оси ординат значения температуры, а по оси абсцисс – значения времени. Можно также определить производные от кривой охлаждения, что облегчает отслеживание изменений в характере протекания процесса кристаллизации. График производной от кривой охлаждения отражает скорость изменения температуры с течением времени – т. е. по оси ординат откладывают отношение изменения температуры к единице времени. В некоторых случаях бывает целесообразным изучить и поведение 2-й производной.

Еще одним методом отслеживания изменений в характере процесса кристаллизации является сравнение кривой охлаждения сплава с кривой охлаждения стандартного образца. Такая методика носит название дифференциального термического анализа (ДТА). На практике базовую кривую охлаждения строят с использованием скоростей охлаждения перед ликвидусом и после солидуса. Различия между реальной кривой охлаждения и построенной базовой кривой можно отнести на счет скрытой теплоты, выделившейся при формировании в расплаве различных фаз.

Почему проведение химического анализа не достаточно при производстве литейного чугуна?

Литейные чугуны являются сложными сплавами и целый ряд механизмов, стоящих за процессами кристаллизации чугуна, роста включений графита и аустенита, изучен лишь частично. Хотя легирующие элементы могут влиять на физические свойства литейного чугуна, его конечные свойства и, в особенности, его поведение при заливке в формы не могут быть предсказаны с использованием только результатов химического анализа. Работники литейного производства повседневно сталкиваются с этим явлением в форме неожиданно возникающих дефектов отливок, низкого выхода годного и непостоянства физических свойств.

Поведение серых, высокопрочных чугунов и чугунов с вермикулярным графитом при заливке форм и в процессе кристаллизации зависит от количества и характера формирования включений графита и аустенита.

Основными факторами, влияющими на данные процессы, являются:

- Состав сплава
- Шихтовые материалы (размеры кусков, окисленность, количество связанного углерода и т.д.)
- Последовательность загрузки шихтовых материалов
- Тип плавильного агрегата
- Температуры и длительности периодов плавления и выдержки
- Взаимодействие с огнеупорной футеровкой
- Возможность дополнительного окисления
- Состав магнийсодержащего (сфероидизирующего) модификатора и способ его присадки (для высокопрочных чугунов)
- Тип графитизирующего модификатора, его расход и способ ввода в расплав.

Из всех вышеперечисленных факторов только состав сплава можно контролировать средствами химического анализа. На практике же контролируется ограниченное число компонентов сплава, а анализ примесных элементов часто не проводится вообще, что еще более запутывает ситуацию. Спектральный анализ не дает никаких сведений о сформировавшихся в расплаве соединениях, таких, как: SiO_2 , FeO , силикаты, другие оксиды; а также о размерах частиц, растворенных газах и других веществах, которые оказывают существенное влияние на процесс кристаллизации. Не способен он сказать что-либо о том, что именно происходит во время кристаллизации чугуна, например, о количестве и типе формирующегося графита.

Сплавы с одинаковым химическим составом могут вести себя совершенно по-разному в зависимости от изменения других факторов. Температура ликвидус сплавов одинакового химического состава (и, соответственно, количество первичного аустенита) может отличаться на значительную величину, порядка 10°C , из-за различий в режимах выплавки и выдержки. Это, в свою очередь, заметно повышает риск образования дефектов, таких, как, например, макроусадочные раковины. Количество эвтектического графита, особенно в конце процесса кристаллизации, может изменяться в зависимости от условий зародышеобразования (количества центров кристаллизации графита, сформировавшихся в результате графитизирующего модифицирования), что может приводить к

возникновению проблем, связанных с микроусадкой и пористостью. Неблагоприятные условия зародышеобразования могут так же привести к отбелу и формированию других дефектов.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что использование только химического анализа не может являться эффективным методом контроля и управления технологическими процессами выплавки и обработки литейных чугунов.

Первоначально разработка метода управления технологическим процессом компанией Новакаст (NovaCast) начиналась как совместный проект компании Новакаст с Ассоциацией Литейщиков Швеции (Swedish Foundry Association). Целью проекта была разработка эффективного метода контроля технологических процессов производства чугунных отливок, основанного на применении термического анализа. В то время большинство имеющиеся на рынке систем термического анализа основывались на использовании тестовых тиглей с теллуровым покрытием для того, чтобы обеспечить кристаллизацию чугуна в соответствии с метастабильной диаграммой состояния Fe–C. При использовании этой методики температура ликвидус и, в особенности, температура «белой» эвтектики определяются достаточно надежно. Применение регрессионного анализа подтвердило, что по данным об этих температурах можно определить величину углеродного эквивалента, содержания углерода и кремния. Методика работает достаточно хорошо, однако она не дает возможности получить сведения о самой важной характеристике литейного чугуна, а именно о том, каким образом углерод выделяется в виде графита. Поэтому наша методика термического анализа основана на использовании измерительных тиглей без теллурового покрытия, что дает возможность образцу чугуна затвердевать «по-серому», т. е. в соответствии со стабильной диаграммой состояния Fe–C. Методика названа нами «АТАС» (Adaptive Thermal Analysis System – Адаптивная Система Термического Анализа) и предназначена для исследования серых и высокопрочных чугунов. Появление слова «адаптивная» в названии методики связано с тем, что в ходе исследований мы установили, что система интерпретации кривых охлаждения должна быть адаптирована к конкретным условиям каждого литейного производства. Система АТАС использует методы искусственного интеллекта для интерпретации кривых охлаждения для каждого сплава индивидуально.

Несколько позднее была разработана версия нашей системы для производства отливок из чугунов с компактным (вермикулярным) графитом. Эта система получила название «PQ-CGI» (Prime Quality CGI – высококачественный чугун с компактным графитом) и в ней используется специализированная методика термического анализа для контроля процессов формирования графита.

Для чего нужно использовать данные термического анализа в управлении технологическими процессами?

Основной задачей управления металлургическими процессами является решение трех различных типов проблем, которые отделяют успех от неудачи.

Первая проблема – необходимость избежать формирования дефектов отливок.

В типичном литейном цехе около 30 – 40 % всех дефектов имеют причины металлургического характера или появились в результате воздействия металлургического статуса чугуна на процесс затвердевания отливки. Основными типами дефектов являются:

- Макроусадочные раковины (образующиеся на начальных стадиях кристаллизации расплава)
- Микроусадка, пористость (образующиеся на конечных стадиях кристаллизации расплава)
- Подутость (в сырых формах из-за изменения объема расплава)
- Включения шлака и дресса
- Различные виды газовых раковин, например, газовая пористость
- Отбел (за счет недостаточно эффективного модифицирования)
- Обратный/внутренний отбел (сегрегация, низкая температура солидуса)
- Механический пригар
- Аномальные типы структур графита
- Количество глобулей графита и степень их шаровидности
- Аномалии в структуре матрицы
- Физические свойства

Вторая проблема – необходимость достичь высокого выхода годных отливок.

Величина выхода годного зависит от коэффициентов надёжности, которые инженер-технолог использует при конструировании литниково–питающих систем. Если контроль процессов выплавки и обработки металла недостаточный, как это обычно бывает, если на литейном предприятии полагаются только на анализ химического состава, то методом проб и ошибок инженер приходит к тому, что ему нужно использовать большие значения коэффициентов, чтобы литниково–питающая система могла нормально работать и в наихудших условиях. Термодинамические характеристики могут меняться в весьма широких пределах, что и вызывает необходимость использовать завышенные значения коэффициентов надёжности. Это приводит к использованию прибылей больших размеров и снижению выхода годного.

Третья проблема – необходимость снижения производственных затрат.

«Производство» ненужного скрапа стоит дорого – стоимость скрапа составляет обычно около 70% производственной себестоимости. Избыток скрапа, как правило, приводит к снижению производительности. Низкий выход годного подразумевает повышенный расход электроэнергии, огнеупоров, а также модификаторов и магнийсодержащих сплавов. Недостаток информации и содержания кислорода и количестве центров кристаллизации графита в расплаве приводит к завышенному расходу модификаторов и магнийсодержащих сплавов.

Термический анализ с использованием «серых» образцов показал себя надёжной методикой для определения поведения сплава в ходе процесса кристаллизации. Записи значений температуры и времени, представленные в виде кривых охлаждения, хорошо отражают термодинамику поведения расплава, которая определяется целым рядом сложных факторов, в основном – условиями зародышеобразования, кристаллизацией твердых фаз и изменениями теплопроводности в процессе кристаллизации. Целью наших систем термического анализа является открыть новый взгляд на технологический процесс производства чугуна. За счет использования термодинамических характеристик в качестве параметров управления система ATAS позволяет литейщикам оптимизировать и управлять сложными процессами производства отливок из литейного чугуна.

2002-01-04