

УДК 621.74:669.136.9

К. А. Сіренко, мол. наук. співроб.; e-mail: thermoexp.metal@gmail.com;
ORCID: 0000-0003-2613-8094

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України (Київ, Україна)

ШЛЯХИ УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДИКИ ТЕРМІЧНОГО АНАЛІЗУ ЯКОСТІ РІДКОГО ЧАВУНУ

Термічний аналіз рідкого чавуну передбачає одержання у цифровому форматі термічної кривої охолодження зразка чавуну, що підлягає аналізу, та кривих охолодження референсних зразків чавуну із заздалегідь визначеними властивостями й обчислення за допомогою критерію розпізнавання міри подібності форми порівнювання кривих. Виявлене найменше значення критерію розпізнавання із усієї сукупності референсних зразків чавунів приймають як достовірне для зразка чавуну, що підлягає аналізу. Розглянуто недоліки відомих методик термічного деривативного експрес-аналізу якості чавуну, який виплавляють в індукційних тигельних печах. Зокрема відомі способи термічного аналізу рідкого чавуну передбачають виключення з аналізу ділянки евтектичного затвердіння чавуну на кривих охолодження. Викладено основні положення розробленої у Фізико-технологічному інституті металів та сплавів НАН України системи (методики) термічного деривативного аналізу рідкого чавуну (патент № UA 113333 C2). Методика передбачає експрес-аналіз якості рідкого чавуну безпосередньо біля плавильної печі, за необхідності контроль і коригування його хімічного складу на етапі плавки. Експрес-аналіз включає оцінювання подібності форми термічних кривих охолодження рідкого чавуну із заздалегідь отриманими референсними кривими, які несуть у собі інформацію про хімічний склад і властивості чавуну. Запропоновано шляхи удосконалення методики та способів термічного аналізу рідкого чавуну. Розроблено формулу для розрахунку показника близькості кривих ТКО та РКО, яка враховує нерівнозначність впливу різних етапів охолодження при кристалізації чавуну на його властивості. У формулу для розрахунку показника близькості кривої ТКО до референсної кривої РКО чавуну, який підлягає аналізу, введено коефіцієнт впливу кожної ділянки на кривій охолодження рідкого чавуну. Надано рекомендації щодо вибору кількісних величин цього коефіцієнта. Запропоновано шляхи розвитку способів і методик термічного аналізу якості рідкого чавуну.

Ключові слова: ливарне виробництво, чавун, термічний аналіз, методика, удосконалення.

Сучасний етап розвитку ливарного виробництва характеризується поширенням застосування для виплавлення чавуну індукційних печей замість вагранок і посилення вимог щодо контролю його якості. Значний потенціал у вирішенні проблеми має термічний деривативний аналіз (ТДА), який дозволяє отримувати кількісну оцінку хімічного складу і механічних властивостей розплавів чавуну на основі розпізнавання форми кривих його охолодження (РФКО) [1–7]. Відомо, що форма кривої охолодження характеризує показники якості рідкого чавуну. Будь-яка зміна якості розплаву чавуну супроводжується зміною форми кривої охолодження. Тому вимірювання форми кривої охолодження (ФКО) на ділянці від точки (температури) ліквідусу до точки (температури) солідусу надає можливість експресно та достовірно оцінювати якість розплаву чавуну, передбачати його структуру і властивості виготовлених з нього ливарних виробів. При реалізації способу ТДА якість рідкого чавуну оцінюється шляхом порівняння термічної кривої його охолодження (ТКО) з так званою референсною кривою охолодження (РКО), яка відповідає показникам якості чавуну заданого сортаменту із заздалегідь сформованої бази референсних кривих охолодження (РКО). Тобто РКО є еталоном для термічних кривих охоло-

дження проб рідкого чавуну, які аналізуються. Підкреслимо, що референсна крива охолодження (РКО) відображає набір показників якості та хімічного складу (вмісту вуглецю, кремнію, марганцю, фосфору, сірки та інших елементів) чавуну з різною мікроструктурою відповідно до вимог діючих стандартів.

В роботах [1–7 та ін.] при дослідженнях ливарних процесів методом ТДА визначають характеристичні (конфігуративні) точки, які фіксують температури початку та закінчення процесу кристалізації виливка при охолодженні. Тобто на шкалі часу кривих ТКО та РКО визначають тривалість кристалізації металу від температури ліквідусу до температури солідусу. Весь часовий діапазон кристалізації між цими температурами на кривих ТКО та РКО, що порівнюються, розділяють на n пар контрольних точок, наприклад $n = 1000$. Далі, порівнюючи температуру T_{1i} на кривій ТКО з температурою T_{2i} на кривій РКО, визначають міру розбіжності ТКО від найближчої еталонної РКО з наявної бази референсних кривих охолодження для кожної пари i -тих точок (індекс «1» застосований відносно ТКО, індекс «2» – відносно РКО; далі по тексту також).

В роботі [7] та інших публікаціях, зазначено, що при дослідженнях методом ТДА процесів ливарного виробництва (якості рідкого чавуну до заливки в ливарні форми), найбільшого поширення набули наступні способи оцінювання близькості експериментально отриманої термічної кривої охолодження ТКО до найближчої референсної кривої РКО. Перший спосіб ТДА розплаву чавуну передбачає розрахунок кількісної міри подібності форми кривих охолодження зразків чавуну, який підлягає аналізу, та накопичених в електронній базі групи референсних (довідкових) кривих із заздалегідь визначеними властивостями за формулою:

$$\overline{\Omega} = \frac{1}{n} \left| \sum_{i=1}^{i=n} (T_{1i} - T_{2i}) \right|, \quad (1)$$

де $\overline{\Omega}$ – критерій (ступінь) близькості (подібності) кривих ТКО та РКО; T_{1i} та T_{2i} – температури в кожній i -тій парі точок на цих кривих; $i = 1 \dots n$, де n – кількість пар контрольних точок на кривих, що порівнюються.

Другий спосіб оцінювання подібності кривих охолодження ТКО і РКО, заснований на застосуванні формули (2), зовнішньо схожий на перший, але кардинально відрізняється по суті.

У цьому способі подібність кривих ТКО та РКО визначають показником $\overline{Z}$, який визначається за формулою:

$$\overline{Z} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{i=n} |T_{1i} - T_{2i}|. \quad (2)$$

Величина $\overline{Z}$ являє собою абсолютну середньоарифметичну різницю температур кривих охолодження, що аналізується, та референсної на всій ділянці затвердіння розплаву. Чим менша величина критерію $\overline{Z}$, тим більше подібна форма двох порівнюваних кривих [2–5]. Коли значення критерію $\overline{Z}$ є мінімальним або дорівнює нулю, то криві ТКО і РКО, що порівнюються, становлять найбільш подібну або абсолютно подібну по формі пару і у цій парі кривих властивості чавунів вважаються однаковими.

Ці два способи принципово відрізняються тим, що за формулою (1) розраховують модуль суми різниць температур на кривих ТКО та РКО. А у формулі (2) – фігурує «сума модулів різниць» [7]. Недоліки першого способу і формули (1) полягають у тому, що при використанні цієї формули не виключені випадки, коли розрахована величина

Ω може дорівнювати нулю при тому, що криві ТКО і РКО не співпадають, а навпаки значення T_{1i} та T_{2i} в i -тій точці часового інтервалу суттєво різняться. В той же час, знак «мінус» чи «плюс» величини Ω , розрахованої за формулою (1), свідчить про в бік більших чи менших значень температур зміщена крива ТКО відносно РКО. Недоліки першого способу розглянуто більш ретельно у патентах [2–4] та інших роботах.

Необхідно зазначити, що другий із розглянутих способів ТДА також має недоліки. Зокрема, цей спосіб і формула (2) не враховують той факт, що однакова ступінь відхилення ТКО від РКО може по різному впливати на результат оцінки хімічного складу та властивостей зразків чавуну, які досліджуються. Причина цього полягає в тому, що у різних періодах часу охолодження зразків, в різних температурних інтервалах (в різних точках i) на кривій охолодження, затвердіння і кристалізації розплаву однакові за абсолютною величиною відхилення температури від оптимальної впливають по-різному на мікроструктуру і властивості чавуну. Цей ефект не враховують розглянуті способи, формули (1), (2) та інші подібні. В результаті при одній і тій самій величині $\bar{Z}$, яка розрахована з використанням формули (2), показники властивостей зразків чавуну, що порівнюються, можуть істотно відрізнятися.

В патентах [2, 3] відзначено, що при застосуванні ТДА відомими способами ігнорується сильна теплова різниця етапів первинної та евтектичної кристалізації чавуну. Зазначений та усі інші етапи включені в аналіз як рівнозначні. В дійсності, за даними роботи [8], на етапі кристалізації із розгляду первинного аустеніту виділяється 51 кДж/кг латентної (прихованої) теплоти кристалізації, а на етапі кристалізації стабільної евтектики (графіт + евтектичний аустеніт) – 179 кДж/кг, тобто в 3,5 рази більше. Така значна різниця тепловиділення прискорює проходження теплового фронту затвердіння первинного аустеніту крізь спай термопари та викликає відповідне зниження температури, а значить і збільшення величини $\bar{Z}$ при розрахунках за формулою (2).

Відомий, також спосіб ТДА рідкого чавуну [2–4], який, враховуючи викладені вище нюанси процесу кристалізації чавуну, включає використання для термічного аналізу тільки ділянки евтектичного затвердіння чавуну, а ділянка первинної кристалізації із розгляду виключається. До суттєвих недоліків вказаного способу можна віднести те, що при його застосуванні втрачається значний обсяг інформації, яку несуть в собі криві охолодження.

Таким чином, при розвитку ливарного виробництва актуальною задачею є удосконалення методики та способів ТДА для підвищення їх інформативності. Для вирішення цієї задачі пропонується ввести в аналіз термічних кривих охолодження коефіцієнт впливу K_i , який має враховувати різний вплив на структуру та механічні властивості чавуну різних температурних етапів кристалізації, що відображені на відповідних ділянках кривих охолодження.

Величини коефіцієнта впливу K_i для кожної ділянки на кривій ТКО визначаються, виходячи з технологічних міркувань відносно суттєвості впливу саме цієї ділянки на одну чи декілька властивостей чавуну. Розташування будь-якої ділянки фіксується номерами індексу i . Вибір кількості ділянок, їх розташування та тривалість відносно координатної вісі, фіксуючої час охолодження зразка чавуну на ТКО, мають ґрунтуватися на результатах досліджень впливу параметрів процесу охолодження чавуну конкретного хімічного складу на його структуру, механічні властивості тощо в різні періоди охолодження.

Висновки і пропозиції призводять до наступного вдосконалення другого з названих способів ТДА і формули (2):

$$\bar{Z}_u = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{i=n} |K_i(T_{1i} - T_{2i})|, \quad (3)$$

де K_i – коефіцієнт впливу температури T_{1i} в i -тих точках на кривій ТКО.

Очевидно, що використання формули (3) посилює можливості ТДА. Для застосування цієї формули необхідно, по-перше, вирішити питання визначення чисельних величин коефіцієнтів K_i для різних температурних інтервалів на кривій ТКО. По-друге, потрібно обґрунтувати граничні значення показника $[\bar{Z}_u]$ для чавуну конкретного хімічного складу, сортаменту. Розрахована за формулою (3) величина показника $\bar{Z}_u$ не повинна перевищувати його граничне значення $[\bar{Z}_u]$.

Підкреслимо, що формула (3) за своєю сутністю принципово відрізняється від формули (4), запропонованої в патентах [2–3]:

$$\bar{Z} = \sum_{i=1}^{i=n} (T_{1i} - T_{2i}) / n \pm t_a(n) \cdot \sigma / \sqrt{n}, |, \quad (4)$$

де t_a – критерій Стюдента для заданої достовірності (надійності) висновку; σ – стандартне відхилення (середньоквадратична похибка).

Спосіб термічного аналізу рідкого чавуну [2, 3] націлений головним чином на підвищення точності результату вимірювання та кількісної оцінки розкиду величини критерію (показника) $\bar{Z}$, завдяки введенню в формулу (4) статистичної характеристики – двостороннього довірчого інтервалу: $\pm t_a(n) \cdot \sigma / \sqrt{n}$. А спосіб ТДА, заснований на формулі (3), надає можливість враховувати в термічному аналізі кривих охолодження чавуну вагомість впливу температури на кожному відрізку i , навіть, в кожній точці кривих охолодження на властивості чавуну, чого не передбачає формула (4), запропонована в патентах [2, 3]. При цьому не виключається можливість доповнення формули (3) додатком $t_a(n) \cdot \sigma / \sqrt{n}$.

Методика ТДА, заснована на використанні формули (3), не потребує виключення з аналізу будь-якого температурного інтервалу кристалізації чавуну. Зокрема, не потрібно виключати з аналізу період (ділянку ТКО) первинної кристалізації чавуну. Нерівнозначність впливу різних етапів охолодження на його властивості можна визначити величиною коефіцієнту впливу K_i . Так, температури T_i в точках i , що відносяться до інтервалу первинної кристалізації чавуну на кривій ТКО, можна визначити коефіцієнтом $K_i = 0$. Це призведе до виключення зазначеного інтервалу охолодження чавуну на вісі часу цієї кривої з розрахунку за формулою (3). При необхідності величини K_i можуть бути задані різними для усіх $i = 1 \dots n$ точок. В одному з варіантів реалізації методики величину коефіцієнту K_i доцільно визначити в функції латентної (прихованої) теплоти кристалізації чавуну. При подальшому розвитку викладеного способу термічного аналізу рідкого чавуну перспективним виглядає напрям удосконалення способу шляхом введення в аналіз ймовірнісних оцінок міри подібності форми кривих ТКО і РКО з використанням методу Монте-Карло, оскільки кожна з кривих ТКО та РКО мають ознаки нестабільності.

Список літератури

- 1 Li, Y., Hu, X., Xu, X. Pattern (2001). Recognition on Thermal Analysis. *J. Mater. Sci. Technol.* Vol. 7. № 1. P. 73–74.
- 2 Патент України на корисну модель №99968 «Спосіб термічного аналізу рідкого чавуну» / Захарченко Е. В., Сіренко К. А., Гончаров О. Л., Богдан О. В. Опубл. 25.06.2015. Бюл. № 12.
- 3 Патент України на винахід №113333 «Спосіб термічного аналізу рідкого чавуну» / Захарченко Е. В., Сіренко К. А., Гончаров О. Л., Богдан О. В. Опубл. 10.01.2017. Бюл. № 1.
- 4 Смутьська К. А. (Сіренко К. А.), Варава І. А. Комп'ютерна програма «TermoExp» / Свідчення про авторське право на твір. № 17697 від 21.08.2006. 5. Zakharchenko, E., Sirenko, E., Goncharov, A., Bogdan, A., Burbelko, A., Kawalec, M. (2019). New Computer Method of Derivative Thermal Express Analysis of Cast Iron for Operational Prediction of the Quality of Meltsand Castings. *J. Casting & Materials Engineering*. Vol. 3. No. 2. P. 31–42. DOI:10.7494/jcme.2019.3.2.31.
- 5 Zakharchenko, E., Sirenko, E., Goncharov, A., Bogdan, A., Burbelko, A., Kawalec, M. (2019). New Computer Method of Derivative Thermal Express Analysis of Cast Iron for Operational Prediction of the Quality of Meltsand Castings. *J. Casting & Materials Engineering*. Vol. 3. No. 2. P. 31–42. DOI:10.7494/jcme.2019.3.2.31.
- 6 Варава І. А. *Інформаційні технології управління складним науковим експериментом в багатофазному середовищі*. Дис. канд. техн. наук. Київ, Інститут кібернетики імені В. М. Глушкова НАН України, 2015. 237с.
- 7 Токова О. В. *Комп'ютерна технологія розв'язання задач індуктивного моделювання процесів охолодження металевих ливарних виробів*. Автореферат дис. канд. техн. наук. Київ. Міжнародний науково-навчальний центр інформаційних технологій та систем НАН України та МОН України. 2021. 24 с.
- 8 Захарченко Е. В. *Исследование теплот кристаллизации нелегированных чугунов*. Автореферат дис. канд. техн. наук. Киев. 1967. 19 с.

Надійшла 13.05.2022

References

- 1 Li, Y., Hu, X., Xu, X. (2001). Pattern Recognition on Thermal Analysis. *J. Mater. Sci. Technol.* Vol. 7. № 1. P. 73–74.
- 2 Patent of Ukraine for invention № 113333 «Method of thermal analysis of liquid cast iron» / Zakharchenko, E. V., Sirenko, K. A., Goncharov, O. L., Bogdan, O. V., Publ. 10.01.2017. Bull. № 1 [in Ukrainian].
- 3 Patent of Ukraine for invention № 113333 «Method of thermal analysis of liquid cast iron» / Zakharchenko, E. V., Sirenko, K. A., Goncharov, O. L., Bogdan, O. V. Publ. 10.01.2017. Bull. № 1 [in Ukrainian].
- 4 Smulskaya, K. A. (Sirenko, K. A.), Varava, I. A. TermoExp Computer Program / Copyright Certificate. № 17697 dated 21.08.2006 [in Ukrainian].
- 5 Zakharchenko, E., Sirenko, E., Goncharov, A., Bogdan, A., Burbelko, A., Kawalec, M. (2019). New Computer Method of Derivative Thermal Express Analysis of Cast Iron for Operational Prediction of the Quality of Melts and Castings. *J. Casting & Materials Engineering*. Vol. 3. No. 2. P. 31–42. DOI:10.7494/jcme.2019.3.2.31.
- 6 Varava, I. A. (2015). *Information technology management complex scientific experiment in a multiphase environment*. Thesis for Dr. Degree of Engine Science. Kyiv, V. M. Glushkov Institute of Cybernetics, The National Academy of Sciences of Ukraine. 237 p. [in Ukrainian].
- 7 Tokova, O. V. (2021). *Computer technology for solving problems of inductive modeling of cooling processes of metal foundries*. Abstract Tthesis for Dr. Degree of Engine Science. Kyiv. International Research and Training Center for Information Technologies and Systems of the National Academy of Sciences of Ukraine and the Ministry of Education and Science of Ukraine. 24 p. [in Ukrainian].
- 8 Zakharchenko, E. V. (1967). Investigation of the heat of crystallization of unalloyed cast irons. Abstract Tthesis for Dr. Degree of Engine Science. Kyiv. 19 p. [in Russian].

Received 13.05.2022

WAYS OF IMPROVING THE METHOD OF THERMAL ANALYSIS OF THE QUALITY OF LIQUID CAST IRON

Thermal analysis of liquid cast iron involves obtaining in digital format a thermal cooling curve of the cast iron sample to be analyzed and cooling curves of reference samples of cast iron with predetermined properties and calculation using the criterion of recognizing the degree of similarity of the curve comparison form. The detected lowest value of the recognition criterion from the whole set of reference samples of cast iron is accepted as reliable for the sample of cast iron to be analyzed. The disadvantages of the known methods of thermal derivative rapid analysis (TDA) of the quality of cast iron, which is smelted in induction crucible furnaces, are considered. In particular, the known methods of thermal analysis of liquid cast iron include the exclusion from the analysis of the site of eutectic curing of cast iron on the cooling curves. The main provisions of the system (method) of thermal derivative analysis of liquid cast iron developed at the Institute of Physics and Technology of Metals and Alloys of the National Academy of Sciences of Ukraine (patent № UA 113333 C2) are presented. The method involves rapid analysis of the quality of liquid cast iron directly near the melting furnace, control and adjustment if necessary of its chemical composition at the stage of melting. Rapid analysis includes estimating the similarity of the shape of thermal cooling curves (TCO) of liquid cast iron with pre-obtained reference curves (RCO), which contain information about the chemical composition and properties of cast iron. Ways to improve the methods and techniques of thermal analysis of liquid cast iron are proposed. A formula has been developed to calculate the proximity index of TKO and RKO curves, which takes into account the inequality of the influence of different stages of cooling during the crystallization of cast iron on its properties. The coefficient of influence of each section on the cooling curve of liquid cast iron is introduced into the formula for calculating the index of proximity of the TKO curve to the reference curve of RKO of cast iron to be analyzed. Recommendations for the choice of quantitative values of this coefficient are given. Recommendations for the choice of quantitative values of this coefficient are given. Ways of development of methods and techniques of thermal analysis of quality of liquid cast iron are offered.

Keywords: foundry production, cast iron, thermal analysis, methods, improvement.