

热分析仪在铁水质量在线控制中的作用和前景

郭长海(天津理工大学)

刘长起,王兴华(天津撒布浪斯探测仪器有限公司)

1 铁水成分控制的发展,热分析仪器的的发展历史及其作用原理

人们总希望能在浇注铸件之前知道这包铁水或这炉铁水是否合格,也就是铁水质量炉前控制问题。其内容包括:成分、状态以及铸件的物理性能。其中,最主要的成分和状态,它直接关系着浇注成型后铸件的质量。因此铁水质量的炉前控制是现代铸造生产中的一个关键的环节。

(1) 经验判别法:当前一些中小企业还在使用的,主要有下面几种方法:通过铁水表面状态与铁水流状态来判断铁水成分及状态;通过炉前三角试片来判断含碳量及铸件机械性能好坏;通过冲天炉炉渣分析判断状态分析判断炉况及化学元素的烧损情况等等。这些方法的优点是简单易行,几乎不增加什么费用,但缺点是判断者的素质及技术水平对结果干扰过大,产品质量会出现不可避免的波动,不符合现代质量控制减少人为干扰的理念。

(2) 常规的化学分析法,其特点是投入小,结果真实可靠。但因限于从取样到出结果的时间较长。一般属于事后检查,只能对铸件成分进行事后认证。也不符合现代质量控制中在线检查的理念。

(3) 炉前直读光谱分析法,应该承认这是目前炉前最好的成分分析仪器。但是与热分析相比:光谱分析与化学分析法一样仅能提供化学成分,却不能提供由于该成分引起的相关状态的变化(温度、过冷、球化率等等),虽然直读光谱仪能够快速提供十几种成分的含量报告,而这十几种元素与铁水状态的对应关系,现场操作人员只能将报告与工艺文件中规定的各元素范围进行比照,很难真正把握材质的状态。因此这样一个报告对于等待浇注的铁水状态判定来说,缺乏实际指导意义。再加上该设备的投资较大,使很多厂家倾向于使用目前技术已经很成熟的热分析仪器,热分析仪器以成为铸造行业厂家炉前铁水控制的明智选择。

(4) 炉前热分析法:热分析仪在工业化国家从六十年代开始就用于铸铁生产,目前在国外已经发展的相当成熟,应用的相当广泛,而在中国却走了曲折兴衰的过程;有些生产铸铁件的大厂早在八十年代就从国外引进购买了铁水热分析仪。这些早期用户在消耗性样杯的供应和售后服务上遇到了问题,高精度样杯受国家进口政策限制不能得到稳定供应。国内生产的样杯,测量精度又达不到进口产品水平,使这项技术的应用和发展受到了限制。

后来国内有些科研院所、高等院校和仪器仪表厂研制开发过铁水成分热分析仪,有些热分析理论的研究和实验室结果达到了相当高的水平。但我们生产的基础材料和基础元件的质量不稳定,使投向市场的热分析仪,在环境温度和样杯批号变换以后不能可靠的工作。装备过这类国产仪器的工厂并不少,但至今几乎没有一台在可靠地使用,以至演变到这类用户怀疑起热分析理论和热分析技术的可行性。

随着世界产业结构的转移,一些发达国家的铸造厂商来我国投资建厂,把他们在本土生产中依赖的热分析技术带进中国。还有一些国外客商来中国采购铸件,为采购高质量的铸铁件,他们把是否使用铁水热分析仪作为选择合格供货方的一个条件。使热分析仪的应用在合资或独资的铸造工厂和出口铸件的生产厂得到迅速普及。

2 热分析仪的作用原理

铁水质量热分析仪通过测量铁水的凝固温度曲线,由内置的计算机对凝固温度曲线进行解析,来测量铁水在凝固过程中的两个特征点:初晶温度(T_I)、共晶温度(T_e),根据铁碳平衡相图理论来反推出铁水中的碳当量(CE)、硅当量(SiE)、碳含量(C)、硅含量(Si)的数值,并通过冷却曲线得到过冷度(T)、球化率、石墨化度等与铁水状态及成型后的铸件质量密切相关的物理参数。目前最新的热分析技术已发展到能够精确推测灰铸铁的组织、抗拉强度和硬度。出于热分析仪具有检测结果快速、直观,更直接反映铁水当前的性状等优点,被广泛用于工业化国家的铸铁生产中,对浇注前的炉前铁水进行监控,是消除材质废品(因材质不合格而导致铸件报废)的有效手段。

铁水质量热分析仪用于铸铁成分的测定,与其他检测方法比较有着其独到的全因素测量功能和参数综合表示方法;铸铁材质的组织和性能是铸型冷却条件下铁水中所有成分综合作用的结果。有些单位用化验几个主要元素的方法来控制材质,经常出现材质的性能和组织废品,其原因就是未将其它元素的综合作用考虑在内,依据不完整的分析报告作出了误导的结果。因此测出全部元素对材质的综合作用是把握材质合格至关重要的条件。

铁水中各种元素有着各自的作用方向(石墨化、反石墨化等),各元素在不同的含量下又有着不同的作用程度,这些元素互相融合、互相反应以后,又对各自的作用程度有着抵消或增强。热分析仪能够对所有元素在铁水中的综合作用结果进行测量,在短时间内对铁水完成直观的综合判定。热分析仪在成分测量中既报出主要成分[C]、[Si]的含量,还以碳当量[CE]这个参数将其他元素的综合作用表示出来。

通过热分析仪的测量结果与其他的分析方法测量结果比较,热分析仪的综合测量结果简单、直观,具有实用意义。人们能够根据热分析仪综合测量结果,在浇注前迅速的对铁水质量进行判定,为人们消除铸铁材质的废品提供了误判手段。

热分析仪器随着电子技术的飞速发展,目前已经出现五大系列,十几种产品可满足不同厂家的选择。热分析仪表在炉前分析中具有提供信息丰富,快速、准确、直观、方便、可靠的特点。首先,由于以铁水的冷却曲线为测量依据,可以得到其他分析方法不可能得到铁水状态信息,如铁水是否过度氧化,奥氏体枝晶生长时间,共晶凝固时间长短等,这些现象对铁水凝固后铸件的性能都有一定的影响,但其他的分析方法却无法提供如此直观、形象、丰富的信息,如果不对这些信息加以利用,炉前的质量控制就存在很大的缺憾,也很难将现在的铸件质量提高到一个新的层次。

其次,热分析技术从取样开始3分钟左右即可测量出铁水的主要元素的含量,比化学分析提高几十倍,比其他的高速分析仪快5倍以上。

第三,精确度可以达到0.10%以内(具体指标请见附表),完全可以满足炉前控制的需要,而且由于无其他环节,不会产生其他人为因素产生的误差。

第四,操作方便,不需要经常校准,无制样过程,不需要专门环境,炉前操作人员经简单培训即可操作。

第五,经济耐用,仪器价格只相当于光谱仪的十分之一,除样杯外无其他消耗维护费用,测量一个元素平均只需1-2元成本,还不包括其他方法不能测量的丰富内容。

元素名称	测量范围	精确度
CE	3.20 ~ 4.83%	$\pm 0.1\%$
C	2.80 ~ 4.20%	$\pm 0.05\%$
Si	0.90 ~ 3.00%	$\pm 0.1\%$
SG		$\pm 10\%$
温度	0 ~ 1760℃	$\pm 2\%$

第六,硬件可靠,全部采用工业环境一体化设计,防尘、防震抗恶劣环境,软件自由选择温度单位、语种。内置多条检量线参数,可进行多种类铁水测定,在测定时随时切换。连接打印机同步自动记录测定结果和冷却曲线,使炉前质量管理做到有据可查。部分机型还可将测量结果记录在磁盘上,进行统计分析,并通过通讯接口传输到其他设备,实现炉前铁水的高水平质量控制。

3 热分析仪的使用现状分析

近几年来,热分析仪器在炉前铁水控制上的应用,呈现急剧发展之势,仅据天津撒布浪斯探测仪器有限公司统计,从该公司 96 年成立至今,客户从零发展到 400 多家,而且出现下列几种变化:

(1)从台资、外资、国企向乡企的变化

使用热分析仪初期的企业类型以独资、合资为主,占有 90% 的比例份额。民营、国营大中型及军工企业在近两年中异军突起,特别是刚刚建厂的民营企业,使用热分析仪的越来越多。可以相信,在铸件总体技师越来越被认同的趋势下,也会有越来越多的企业使用这种操作和维护简单、效果显著的这种炉前检测仪器。

(2)从高档产品向一般产品的发展

由于热分析仪的影响日益深入,采用热分析仪的工厂生产的铸件品种已由原先的汽车、柴油机、压缩机业的铸件向铸管、排水器具、阀门类铸件发展;由关键件向一般件发展;由机械造型向手工造型发展。如山东等一些规模不大的企业,生产出口刹车盘,日产 100~200 吨,全部手工造型,几乎没有象样的检测手段,但通过近几年的热分析仪器的实际使用,尝到了甜头,目前几乎每厂都有热分析仪器。良好的炉前控制和管理,使材质得到保证,产品畅销欧美。现在的铸造工厂采用热分析仪已经成为铸件进入国际市场的条件,对于正在考察企业素质的一些外商来说,是否使用热分析仪管理铁水,已成为该企业必备的要素之一。

(3)从球铁、高强度灰铁到普通灰铁

过去,由于价格偏高,热分析仪器的使用范围局限在质量要求高的铸件,现在随着市场竞争,价格越来越接近中国实际,热分析及其样杯的性价比越来越好,使用范围日益扩大。

一些中小企业已经把使用热分析仪作为不可缺少的生产过程控制的环节;部分规模较大的企业虽然同时购买了直读光谱仪,由于前面提的原因,炉前检测还是主要通过热分析仪进行控制。

另外还有部分已经采购过国产仪器如:沈阳中捷友谊厂、山东时风集团、北京人民机器厂等单位,通过实验比较验证,重新采购了稳定的热分析仪用于生产。

由此看出,虽然国内热分析仪的质量水平参差不齐,不好的热分析给使用的厂家带来很大的误解和问题。但这已成过去,国内铸造企业已经从不接受到主动寻找、积极购买使用热分析仪器、热分析仪器的广泛使用,不仅使国内铸件内在质量得到稳定的提高,均匀一致的产品性能得到用户的认可,也给铸造企业减少了大量的材质废品,节约很大的费用。

4 热分析仪使用及所收到的结果

(1)仪器的环境要求:热分析仪器全部放在炉前使用,一般有一个铁柜子,以保护且屏蔽仪器,环境温度、环境湿度均没有特殊的要求。也适合炉前的高粉尘污染。当然,如可能的话,环境质量好一些有利于寿命。

(2)仪器的使用要求:仪器操作简单,熟练的炉前工人经过培训,完全可以操作。平常只要注意补偿导线、样杯杯座的异常情况便可以了。仪器平时没有保养、维修工作。

(3)仪器的快速、便捷:从取样到仪器打印出结果,一般 3 分钟便完成了。炉前工人可以根据所出的结果对铁水进行快速的处理。铁水的质量有了根本的保障。某合资公司采用冲天炉和电炉双联熔炼,供给三条造型线铁水。每 6~7 分钟一包铁水,铁水成分的监测完全也只能用热分析仪才能完成这样高频率的

检测;铁水在流满铁水包时,包内铁水成分也基本检测完毕,电炉操作工人根据所得结果,5分钟立即取样分析CE值是否满足要求,一般在8分钟内进一步完成元素调整可以出炉。该公司采用此流程月生产铸件3000吨。已经稳定生产4年多。

(4) 避免突发材质的废品:有些企业在每年的生产中,由于原料的改变、人员的变化等原因,材质废品每年都要出现一两次,甚至更多。天津某一大型企业,使用冲天炉熔炼,当班工人没能对炉况进行控制,致使当天12包铁水全部硬度不合格,造成废品损失相当于一辆桑塔纳的价钱。有一个没有其他分析手段的小企业,在连续三天没能确定最终工艺后,采用热分析仪,确定明确的CE、C、Si值,当天便捋顺了熔炼工艺,解决了这一“瞎子摸象”似的难题。

5 热分析仪的应用展望

热分析仪应用相当广泛,除上面提到的铸铁热分析外,还有如下方面的应用:

(1) 球化率方面的应用:预报球化处理后铁水的球化率,一直是铸造行业着手解决的问题。但与成分分析相比,球化率的预报还明显不足。球化前铁水CE、C、Si可以测,但球化后残存Mg及CE的作用,就必须有加硫的专用样杯才可。球化率的预报是利用球铁冷却曲线特性或球铁的导热率差的特点完成的。但预报精度低一些($\pm 10\%$),测导热率的样杯价格也较高。

(2) 性能预报的应用:理论上说铸铁机械性能同组织结构密切相关,也就是与影响铸件凝固时晶核的形成和生长密切相关,这就给热分析提供了预报铸件组织和机械性能的重要依据。

从热分析冷却曲线看,过冷度都是在稳定系凝固时共晶温度 T_s 变化段读取的,而与液相线温度 T_l 几乎无关。但在实际上,过冷度的检测,比成分预报要难的多,后者由 T_s 的作用共晶温度是按白口凝固形成共晶平台($dT/d\tau = 0$)。而在前者就不能使用带 T_s 的样杯,在共晶温度要测出最低和最高两个停留温度,这两个温度之差也定义为过冷度(严格的说应该是共晶回升温度)。但这个差值的正确测出,干扰因素很多,影响也大,再加上众多的机械性能指标几乎都靠一个共晶过冷度确定,误差是可想而知的。与成分热分析相比,机械性能测报还不太成熟,这方面工作国内外都有人在做,天津萨布浪斯探测仪器有限公司有一种三杯测量系统(TCS),通过正常灰口冷却曲线与全白口、全灰口冷却曲线的比较间接计算出该铁水的机械性能的相关指标,据称精度更高,但售价高了些,使用时要同时浇三个样杯。

(3) 干扰元素及其对热分析的影响:现在的热分析对5大常见元素的影响是十分清楚的,Mn和S影响小,C、Si和P元素影响很大,因P量很少可忽略。需要注意的许多元素的影响不一定是单方向的,在某一含量范围内影响与超出这一范围内的影响可能是相反的。Si的加入是作为合金元素和孕育元素,影响是有所区别的,总的来说都会提高 T_s 值;除了 T_{sqh} ,Bi是典型白口化元素,单独加入时可降低 T_s ;Al的影响在加入量超过0.02%时,可提高 T_s ;由于 N_2 和 O_2 在铁水中有强烈促进白口作用,因此铁水氧化作用对热分析数据的干扰不可忽视,特别是在潮湿的气候下。至于合金铸铁,由于大量合金元素的加入,热分析使用的前提大大改变,结果也会变化,即使能测出数据,但可信度也要特别予以注意。

6 进入WTO后的前景

进入WTO后,质量意识的提高是当务之急,国内铸造界普遍存在质量意识不高的问题,很多问题能凑合,求高求强意识更差。例如:国内铸铁的组织生产问题,国外严格控制CE值在 $\pm 0.1\%$ 内波动。这样同批铸件材质可以控制在一个机械性能较窄的范围内,铸件质量水平一致性很好,对于数控机床的大批量加工提供了优质低成本的环境。

现在我们已经正式加入WTO已一年有余,国内的铸造界可以看到公平的走向世界大市场,这仅仅是一个长远的趋势。实际上,前面的路还有很多崎岖和坎坷,关键的问题还是我们自身的能力和素质如何。整体看,答案是令人担忧的;我国人的劳动生产率低,铸件质量水平低(高牌号灰铸铁少,球铁少,合金铸铁少,有色铸铁少),出口量低(仅占国内总产量的10%),铸件价格低(仅相当于国际市场的一半)。

大家知道,世界铸件生产中心由于环保和劳动力价格因素正向中国转移,我们认为最近 20 年应该是我我国铸造产业大调整时期。据统计,全国共有铸造厂 2 万多家,从业人员 120 万位,居世界首位,但其中绝大多数是中小企业。一间厂房,一座炉子,一堆沙子组成铸件的小作坊。当然,也有少数大型企业近几年引进了大量自动造型线等先进的铸造装备,据说有的设备连国外行家都自叹不如,他们的技术水平和人员素质也高,是我们中国铸造业的脊梁。但在企业管理及市场营销上还时常带有计划经济的惯性。相反广大中小企业到是比较清醒,兼并提高是万事所趋。过去那种靠低价、靠回扣、靠关系等非正常手段逐渐转向靠技术、靠管理、靠质量的正常竞争上来,一个有趣的证明就是去年以来国内热分析仪销售增长很快,与其花几万元去打通关系不如买台热分析仪,把铁水质量上个档次争取定单来得实惠。调整的形式多种多样,但有一点是肯定的,那就是谁技术落后,谁就会被淘汰掉!

此外,铸铁材料的凝固过程控制在国外的要求也相当普遍,众所周知,凝固时,外来晶核的多少,材料结晶取向,晶粒大小对材料性能有着非常大的影响,而评价材料凝固过程的质量可用冷却区线上的过冷度来表示。国外认为机械零件的孕育前后过冷度有明显的变化,由 20 多度降低到 5~10 度,上述指标的预报正是热分析的强项,但注意要使用不同的样杯。购买炉前热分析仪器,配合一定的管理措施,企业的铁水质量水平就能上一个台阶。