

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«**СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**»

Институт цветных металлов и материаловедения

институт

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов

кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

_____ А.Ф. Шиманский

подпись инициалы, фамилия

« _____ » _____ 2022 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

22.03.01 Материаловедение и технологии материалов

код и наименование направления

Исследование состава покровно-рафинирующих флюсов алюминиевой
промышленности

тема

Руководитель

доцент, инженер ЦКП

должность, ученая степень

П.С. Дубинин

инициалы, фамилия

Выпускник

подпись, дата

М. Ю. Севостьянов

инициалы, фамилия

Красноярск 2022

Продолжение титульного листа бакалаврской работы по теме
«Нанесение барьерных покрытий на поверхность контейнеров из
плавленого кварца»

Консультанты по
разделам:

Литературный обзор
наименование раздела

подпись, дата

П.С. Дубинин
инициалы, фамилия

Методическая часть
наименование раздела

подпись, дата

П.С. Дубинин
инициалы, фамилия

Экспериментальная часть
наименование раздела

подпись, дата

П.С. Дубинин
инициалы, фамилия

Нормоконтролер

подпись, дата

П.С.Дубинин
инициалы, фамилия

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт цветных металлов и материаловедения

институт

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов

кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

_____ А.Ф. Шиманский

подпись инициалы, фамилия

« _____ » _____ 20 ____ г.

ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме бакалаврской работы

Красноярск 20 ____

Студенту Севостьянову Михаилу Юрьевичу

фамилия, имя, отчество

Группа ЦМ 18-05Б Направление (специальность) 22.03.01

номер

код

Материаловедение и технологии материалов

наименование направления

Тема выпускной квалификационной работы «Исследование флюов
алюминевой промышленности»

Утверждена приказом по университету № 6179/с от 25.04.2022 г.

Руководитель ВКР П.С.Дубинин, доцент, инженер ЦКП»

инициалы, фамилия, должность, ученое звание и место работы

Исходные данные для ВКР _____

Перечень разделов ВКР Литературный обзор, Методическая часть,
Экспериментальная часть

Перечень графического материала презентация по теме выпускной
квалификационной работы

Руководитель ВКР _____

подпись

П.С.Дубинин

инициалы и фамилия

Задание принял к исполнению _____ М.Ю.Севостьянов

подпись, инициалы и фамилия студента

« ____ » _____ 20__ г.

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «исследование состава флюсов алюминиевой промышленности» содержит 58 страниц текстового документа, 13 рисунков, 6 таблицы, 17 использованных источников.

Цель ВКР: Изучение химического и фазового состава покровных и покровно – рафинирующих флюсов разных поставщиков с использованием рентгеновских методов.

Объект исследования: покровные и покровно– рафинирующие флюсы алюминиевого производства

Задачи ВКР:

1. Исследование химического состава флюсов методом рентгеноспектрального анализа (РСА);
2. Исследование вещественного состава флюсов методом рентгенофазового анализа (РФА);
3. Сравнение полученных данных с требуемым на производстве составом флюсов.

В результате работы Методами РФА и РСА было проанализировано 12 образцов покровно – рафинирующих флюсов, поступивших на КраЗ от разных поставщиков, в ходе которого было выявлено что состав флюсов поставляемых поставщиками не соответствует требованиям заказчика, из этого следует что необходимо разработать методику контроля флюсов поступающих на предприятия.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	7
1 Литературный обзор	8
1.1 Влияния неметаллических включений в алюминиевых сплавах.....	10
1.2 Методы очистки алюминиевых сплавов	13
1.2.1 Очистка алюминиевых сплавов продувкой газами.....	14
1.2.2 Очистка расплавов алюминия фильтрованием.....	19
1.2.3 Очистка алюминиевого расплава методом вакуумирования.....	21
1.2.4 Очистка расплава алюминия флюсами.....	23
2 Методическая часть	28
2.1 Рентгеноспектральный метод анализа	28
2.1.1 Схема рентгенофлуоресцентного спектрометра	29
2.1.2 Метод корундовых чисел	40
2.2 Информационно– поисковая система (ипс рфа).....	42
2.2.1 Интерфейс информационно– поисковой системы (ипс крфа)	45
2.2.2 Метод кластерной фазовой идентификации в ипс	47
2.3 Рентгеновский дифрактометр shimadzu xrd– 7000	49
3 Экспериментальная часть.....	52
Заключение	59
Список сокращений	60
Список использованных источников	61
Приложение А	64

ВВЕДЕНИЕ

На алюминиевых заводах для очистки и последующего литья первичного алюминия используют покровно – рафинирующие флюсы. Флюсы предназначены для очистки расплавленного алюминия от неметаллических и газовых включений, от примесей щелочных и щёлочноземельных металлов, а также защищают расплав от окисления [1]. **Актуальность работы** заключается в следующем: от качества поставок покровно – рафинирующих флюсов зависит чистота первичного алюминия, поэтому при поступлении флюсов на алюминиевое производство необходимо проверять их на соответствие состава, приведенного в паспорте. Состав флюсов эффективнее всего исследовать методами рентгеноспектрального (РСА) и рентгенофазового (РФА) анализа. В связи с этим **целью работы** явилось изучение химического и фазового состава покровных и покровно – рафинирующих флюсов разных поставщиков с использованием рентгеновских методов.

Задачи:

- Исследование химического состава флюсов методом рентгеноспектрального анализа (РСА);
- Исследование вещественного состава флюсов методом рентгенофазового анализа (РФА);
- Сравнение полученных данных с требуемым на производстве составом флюсов.

1 Литературный обзор

Сущность процесса флюсового рафинирования алюминиевых сплавов состоит в обработке расплава жидким хлоридным или хлоридно – фторидным флюсом.

Благодаря различиям в смачиваемости контактирующих фаз неметаллические включения самопроизвольно переходят из металла во флюс. Так же при взаимодействии флюсов с алюминиевым расплавом развиваются обменные реакции, приводящие к окислению примесей и последующем удалении их вместе со шлаком. В некоторых условиях при протекании реакций алюминия с фторидами и хлоридами возможно образование субфторидов и субхлоридов алюминия.

Решающее влияние на эффективность процесса оказывают физико – химические свойства флюса. Но степень очистки расплава от неметаллических включений и металлических примесей в значительной мере определяется многообразными технологическими условиями рафинирования.

К ним относятся время контакта флюса с металлом, удельная поверхность их взаимодействия (площадь контакта), интенсивность перемешивания металла и флюса, удельный расход флюса. Поэтому совершенствование технологии флюсовой обработке алюминиевых сплавов идет не только в направлении улучшения физико – химических (главным образом, рафинирующих) свойств флюсов, но и путем интенсификации процессов с помощью различных приемов и устройств.

Многообразие составов флюсов обусловлено их многоцелевым назначением и большим разнообразием составов алюминиевых сплавов.

По значению различают флюсы покровные (для защиты сплава от окисления при плавке), флюсы для переработки скрапа и шлаков, рафинирующие, модифицирующие и флюсы специального назначения, например, для защиты футеровки от проникновения в нее алюминиевых сплавов и очистки футеровки от настыва или флюсы для легирования.

Несмотря на многообразие флюсов, в их состав вводят небольшой ряд галогенных соединений хлоридов и фторидов различных металлов. Как правило, основой флюсов являются хлориды щелочных и щелочно – земельных металлов, в которые вводят добавки простых фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, фтористый алюминий и криолиты натрия и калия, кремнефториды или фтористые соли некоторых переходных металлов[10].

В настоящее время существует множество способов рафинирования алюминиевых сплавов, которые довольно широко освещены в технической литературе. Вопрос выбора одного или нескольких последовательно осуществляемых способов зависит в основном от экономических факторов и целей, которые перед собой ставит предприятие.

Основными факторами, которые должны точно контролироваться для получения качественных отливок, являются состав сплава, измельчение зерна и чистота металла по водороду и неметаллическим включениям, см. рис.1. А основными факторами для предприятий производителей чушковых сплавов – состав сплава и чистота металла по водороду и неметаллическим включениям.

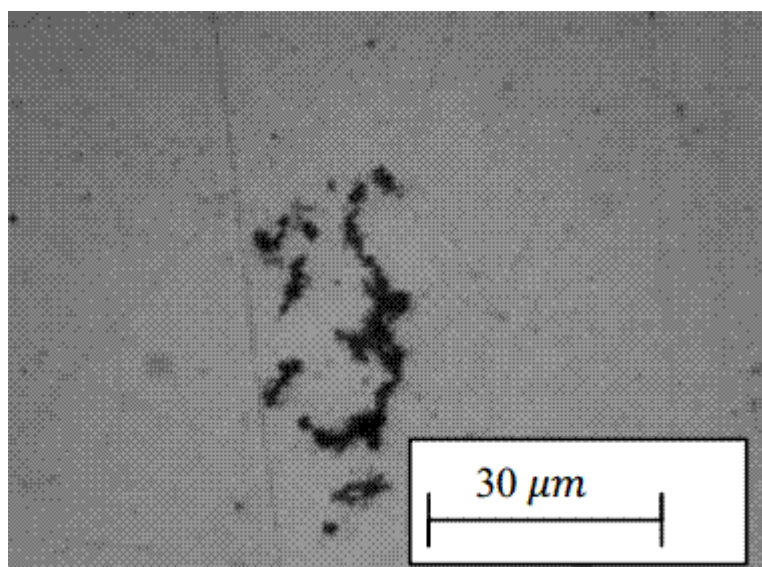


Рисунок 1 – Не металлические включения в алюминиевом сплаве

При этом чистота металла обычно поддается весьма трудно оперативному экспресс – контролю. И если содержание водорода в сплаве сегодня можно определить инструментально, то содержание неметаллических включений можно определить только визуально на изломах образцов или путём подсчёта их площадей на технологических пробах (проба Добаткина – Зиновьева). Считается, что около тридцати соединений могут потенциально загрязнять алюминиевые сплавы. Расплавленный алюминий, равно как и содержащиеся в нём примеси магния и щелочных металлов, реагируют с кислородом воздуха, образуя оксиды, шпинели и другие соединения, которые загрязняют металл и приводят к дефектам и трещинам в отливках. Присутствие неметаллических включений приводит к увеличению поверхностного натяжения расплава, что уменьшает его текучесть, снижает усталостные и пластические свойства, приводит к повышенному износу инструмента при обработке отливок резанием [5].

1.1 Влияния неметаллических включений в алюминиевых сплавах

Прочностные свойства алюминиевых сплавов в обобщенном виде можно характеризовать как устойчивость материала против возникновения и роста микро – и макротрещин. Поры, неметаллические включения являются концентраторами напряжений, что интенсифицирует трещинообразование. Важным является как общее, количество пор и неметаллических включений, так и характер их распределения.

Влияние неметаллических включений на свойства отливок определяется их природой, размером, формой, количеством и распределением. Крупные неметаллические включения, макровключения, имеющие размеры от 0,1 до 1,0 мм и плены с локальным характером распределения наиболее вредны, так как в местах их нахождения ослабляется сечение отливки, снижаются пластические свойства сплавов. Эти включения, являясь концентраторами напряжений, способствуют разрушению отливок. В деформированных полуфабрикатах они

служат причиной расслоений, брака по низким механическим свойствам и поверхностным дефектам. Крупные неметаллические включения, как правило, неравномерно распределяются по объему отливки, скапливаясь преимущественно в массивных частях, затвердевающих в последнюю очередь. Наличие таких включений в тонких сечениях отливки приводит к резкому уменьшению механической прочности сплава и браку изделий.

Высокодисперсные включения (микровключения), имеющие размеры от 0,05 до 10 мкм в алюминиевых сплавах оказывают различное действие на их физико – механические свойства. С одной стороны, дисперсные включения способствуют измельчению макроструктуры сплавов, что приводит к повышению прочности последних. С другой стороны известно, что дисперсные включения повышают вязкость расплавов, снижают жидкотекучесть, образуют комплексы с водородом, задерживая его диффузионное выделение и повышая его остаточное содержание в расплавах на основе алюминия, тем самым интенсифицируя образование газовой пористости в отливках.

В целом, влияние крупных и тонкодисперсных неметаллических включений на свойства алюминиевых сплавов неблагоприятное.

Одной из основных неметаллических примесей в алюминиевых сплавах является окись алюминия, образующаяся при взаимодействии жидкого металла с кислородом воздуха, попадающая в расплав с окисленной и неподготовленной шихтой, возникающая при контакте жидкого металла с непросушенными футеровкой и плавильно – заливочным инструментом и т.д. Наиболее вредными считаются оксидные пленки, которые при толщине 0,1 – 1 мкм и протяженности до нескольких мм, резко ослабляют сечения отливок, снижают пластические, прочностные и усталостные свойства, являясь концентраторами напряжений. Плотность Al_2O_3 различных модификаций находится в пределах 3,53 – 4,5 г/см³, то есть выше плотности расплавленного алюминия. Однако окисные пленки могут иметь поры, заполненные газом, поэтому их плотность близка к плотности жидкого алюминия. В связи с этим,

пленообразная окись алюминия обычно находится во взвешенном состоянии в расплаве, что делает неэффективным рафинирование отстаиванием.

Кроме неметаллических включений на свойства алюминиевых сплавов отрицательное влияние оказывают также различные газы. Взаимодействие алюминия и сплавов системы Al– Si с азотом, кислородом, сложными газами CO, CO₂, SO₂, образующимися при сгорании топлива, масел, эмульсий и красок, вносимых в печь вместе с шихтовыми материалами, увеличивает количество нитридов, оксидов, карбидов, сульфидов в расплаве, однако, как правило, не приводит к увеличению газовой пористости[5].

Наиболее сильное отрицательное воздействие на алюминиевые сплавы оказывает водород. По адсорбционной способности алюминий по отношению к водороду – элемент малоактивный. Растворимость водорода в твердом алюминии при температуре кристаллизации незначительна и составляет 0,033 – 0,036 см³/100 г. Однако, при плавлении алюминия растворимость водорода резко возрастает – до 0,66 – 0,69 см³/100 г. Скачкообразное изменение растворимости водорода в металле в период кристаллизации является причиной образования газовой пористости в отливках.

Пористость является основным дефектом, снижающим статические, динамические характеристики отливок и механические свойства сплавов, особенно отрицательно воздействующим на пластичность [1]. При этом существенное значение имеет не только количество пор, но также их форма, размеры и распределение.

Возможность образования пор, можно оценить коэффициентом (η):

$$\eta = \frac{C_{\text{ж}} - C_{\text{ТВ}}}{C_{\text{ТВ}}} \quad (1)$$

где η – степень пересыщенности раствора;

$C_{\text{ж}}$ – концентрация водорода в жидком алюминии при температуре кристаллизации;

$C_{\text{ТВ}}$ – концентрация водорода в твердом алюминии при температуре кристаллизации.

Вероятность образования газовых пузырьков в алюминиевом сплаве при кристаллизации будет определяться разностью концентраций ($c_{ж} - c_{ТВ}$). Чем меньше будет в расплаве водорода, тем меньше опасность образования пор. В ряде работ установлена прямая зависимость пористости алюминиевых сплавов от содержания в них водорода [2]. Необходимо отметить, что увеличение в расплаве содержания водорода способствует снижению литейных свойств, увеличению предусадочного расширения и повышению склонности к горячей – ломкости алюминиевых сплавов.

Существует множество путей попадания водорода в металл. Основным его источником является влага, которая содержится в неподготовленных шихтах. При соприкосновении металлического расплава с влагой происходит окисление металла и, соответственно, восстановление водорода, который находясь в атомарном состоянии, легко переходит в металл: $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H$. Кроме того, атомарный водород образуется при диссоциации углеводородов газообразного и жидкого топлива: $C_mH_n \rightarrow mC + nH$.

Таким образом для обеспечения чистоты расплава по водороду и неметаллическим включениям необходимо соблюдение комплекса мер, начиная с хранения и подготовки шихтовых материалов, плавильного оборудования и заканчивая рафинирующей обработкой при заливке и затвердевании металла [3]. Содержание водорода и неметаллических включений в металле после проведения металлургических операций, несмотря на профилактические мероприятия, как правило, не позволяет получить плотные бездефектные отливки требуемого качества. Поэтому для снижения содержания примесей и газов с целью повышения качества алюминиевого литья и повышения механических свойств изделий, расплав перед разливкой подлежит обязательному рафинированию [4].

1.2 Методы очистки алюминиевых сплавов

В промышленных условиях используется целый ряд методов рафинирования расплавов, причем выбор того или иного способа обычно основан не на наибольшей его эффективности, а на технических, технологических и материальных условиях литейного цеха. От качества проведения операции рафинирования во многом зависит и качество получаемого сплава. В общем случае, используемые методы рафинирования делятся на сорбционные и несорбционные. Первые нарушают равновесие в системе расплав – комплекс ($xH \cdot Al_2O_3$) только в тех зонах расплава, через которые проходит абсорбент, а вторые – во всем объеме.

К несорбционным методам рафинирования относятся отстаивание, обработка расплавов ультразвуком, вакуумирование, дегазация постоянным электрическим током, вращающимся магнитным полем, виброимпульсная дегазация расплава и др. [5].

К сорбционным методам относится обработка расплава газами (аргоном, азотом, хлором и др.), хлористыми солями ($MnCl_2$, $ZnCl_2$, C_2Cl_6 и др.), обработка расплава геттерами водорода (титаном, цирконием), фильтрация через активные (переплавленные эвтектические смеси хлористых солей магния, натрия, кальция и др.), инертные (стеклоткань, металлические сетки и др.) фильтры и флюсовое рафинирование.

1.2.1 Очистка алюминиевых сплавов продувкой газами

Очистка расплавов при продувке инертными по отношению к алюминию газами осуществляется при реализации двух процессов [6]:

- удаление водорода, диффундировавшего в пузырек инертного газа;
- удаление включений за счет флотирующего воздействия на них пузырьков газа.

Очистка осуществляется тем успешнее, чем меньше размер пузырьков продуваемого газа и равномернее их распределение в объеме жидкого металла.

Процесс удаления водорода из расплава за счет проникновения атомов водорода в газовый пузырек состоит из нескольких стадий:

- 1) перемещение атомов водорода в жидком металле к границе раздела металл – газ;
- 2) переход атомов водорода через границу раздела;
- 3) образование молекул водорода вблизи границы раздела;
- 4) переход молекул водорода в газовую фазу.

В дальнейшем газовый пузырек выходит из расплава вместе с растворенным в нем водородом. Процесс перехода водорода из расплава в пузырьки газа можно описать обычным уравнением массопереноса [7]:

$$dn = \beta F(c - c_p)dt \quad (2)$$

где dn – количество водорода, перешедшее из расплава в пузырек газа;

τ – время;

β – коэффициент массопереноса, учитывающий скорость как диффузионного, так и кинетического звеньев процесса в обеих фазах;

c, c_p – концентрации водорода в момент времени τ в расплаве и на границе газ– металл соответственно;

F – поверхность контакта газ– металл.

Из уравнения (2) следует, что эффективность дегазации повышается при увеличении поверхности контакта. В связи с этим продувка алюминиевых сплавов рафинирующим газом через трубки большого диаметра (10– 20 мм), позволяющие получать крупные пузырьки диаметром ~15 мм, не является достаточно эффективной. Кроме того, при продувке расплава пузырями большого размера происходит значительное нарушение сплошности защитной оксидной пленки на зеркале расплава, что приводит к увеличению окисления металла и насыщению его водородом. При интенсивном барботаже обрывки

окисной пленки могут замешиваться в расплав и попадать в тело отливки. В связи с этим, в последние годы для продувки широко используются пористые керамические вставки. В этом случае размер пузырьков газа уменьшается до ~3 мм, что позволяет существенно увеличить поверхность контакта металл–газ и тем самым повысить эффективность дегазации. Недостатком данного способа обработки является ограниченная возможность интенсификации процесса за счет повышения избыточного давления рафинирующего газа ($P_{изб} = 0,07–0,15$ атм). Это связано с тем, что «живое» сечение пор, участвующих, в процессе возрастает одновременно с ростом давления рафинирующего газа [8]. При этом из-за низкой смачиваемости материала пробки расплавом в среде рафинирующего газа (корунд в среде аргона $\theta < 120^\circ$ [9]), возрастает вероятность образования газовой «подушки», перекрывающей несколько соседних отверстий. Размер образующихся при этом пузырей достигает 9 мм. Рост размеров пузырьков, в свою очередь, резко снижает эффективность рафинирования.

Эффективность рафинирования также зависит от времени продувки, отношения объемов металла и газа к поверхности раздела газ – металл, химико – физической природы поверхности раздела [1].

Одним из способов рафинирования газами является продувка алюминиевого расплава аргоном. Наиболее широкое распространение из инертных газов в металлургии получил аргон, который недефицитен, сравнительно дешев и может быть получен в любых количествах. Аргон нетоксичен и невзрывоопасен, но он тяжелее воздуха и может накапливаться у пола, в подвалах и помещениях слабопрветриваемых помещений, снижая тем самым содержание кислорода [1].

Если внимательно изучить патентную литературу, то можно обнаружить, что в ней присутствует описание большого числа различных устройств, позволяющий осуществлять введение аргона в расплавленную металлическую массу. Многие предназначенные для этой цели устройства смогли успешно пройти необходимые технические испытания, но далеко не все из них получили широкое распространение на практике. Таким образом, все применяемые в реальной жизни приспособления могут быть условно разделены на две части:

1. Устройства, вводящие газ через пористые блоки, установленные на дне ковша.
2. Устройства, вводящие газ через специальные элементы, которые погружаются в расплавленный металл и имеют поры для выхода Ar.

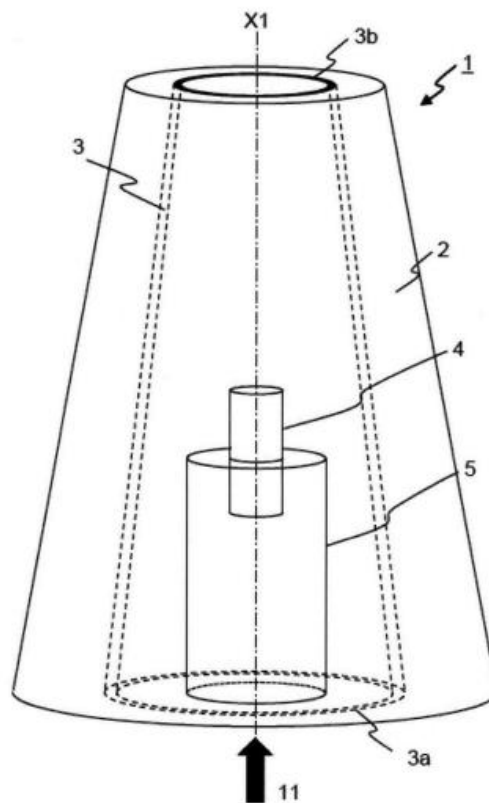


Рисунок 2 – Продувочная пробка для вдувания газа в металлургическую емкость.

Продувочная пробка из работы [9] состоит из: 2 – корпус из огнеупорного материала; 3а – впускное отверстие газа; 3б – выпускное отверстие газа; 3 – щелеобразный путь потока газа; 4, – индикаторы износа выполненные частично из углеродистой стали и включающей карбида кремния, магнезит, оксид алюминия, литевой $Al_2O_3 - SiO_2$, Al_2O_3 , шпинель $Al - C$, $Mg - Cr$; 5 – конечный визуальный индикатор материал конечного визуального индикатора (5) износа выбран из группы, включающей карбид кремния, магнезит, оксид алюминия, литевой $Al_2O_3 - SiO_2$, Al_2O_3 , шпинель $Al - C$, $Mg - Cr$.

Стоит отметить, что наиболее оптимального уровня взаимодействия аргона и расплавленной металлической массы можно добиться при использовании первого способа (рис.3). В этом случае основные требования, которые предъявляются к устройству для введения газа заключаются в разделении аргона на мельчайшие пузырьки для его равномерного распределения по всей массе расплава.

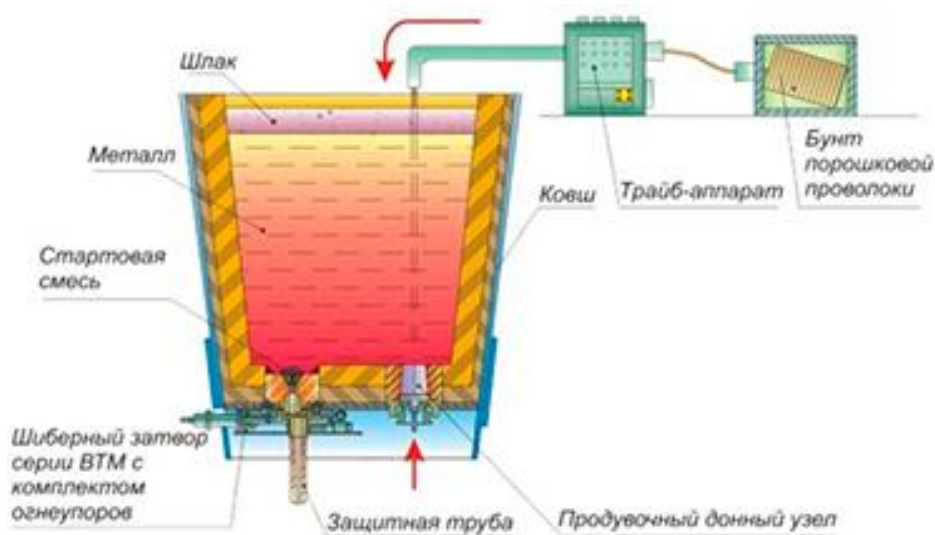


Рисунок 3 – Система продувки аргоном алюминиевого сплава, установленная на дне ковша

Для ковша вместительностью не более 100 тонн достаточно использовать один пористый блок, который, как правило, размещают в самом центре ковша на его дне. Это касается тех случаев, когда продувка алюминия аргоном осуществляется с удельным расходом газа в количестве не более 0,5 кубических метра 1 тонну. В других же случаях (при увеличении вместительности ковша или более высокого показателя удельного расхода) следует устанавливать 2 или 3 блока.

Высокая эффективность дегазации методом продувки расплава объясняет повышенный интерес как к совершенствованию технических устройств [7], так и к разработке более эффективных рафинирующих смесей для продувки алюминиевых расплавов.

1.2.2 Очистка расплавов алюминия фильтрованием

В больших масштабах для очистки алюминиевых расплавов от неметаллических включений применяют фильтрование через сетчатые, зернистые, пористые, керамические фильтры [7].

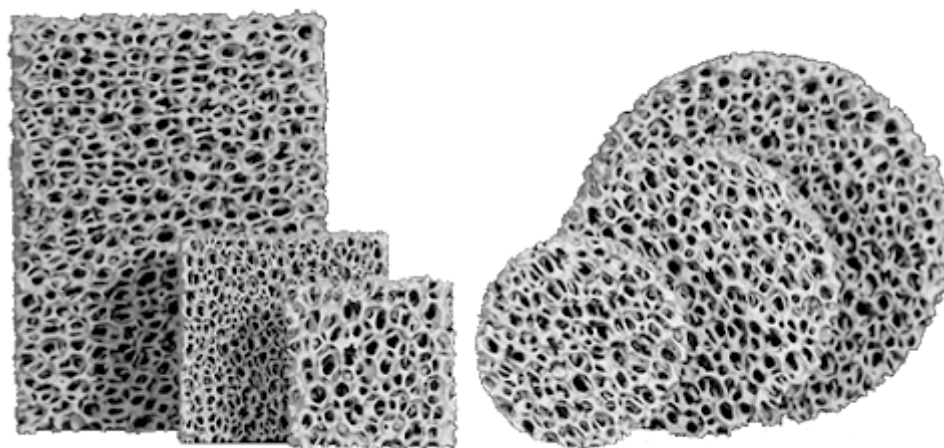


Рисунок 4 – Пенокерамические фильтры на основе карбида кремния

При осуществлении фильтрации загрязненный включениями расплав пропускается через фильтры, материалом которых может быть стеклоткань, пористые пластики, гранулы, кусковые активные вещества и т.д. В основе этого метода лежит физическая адсорбция и хемосорбция расплава на границе раздела расплав – фильтр, а также механическое торможение и улавливание находящихся в жидком металле взвешенных частиц посторонних примесей.

В случае применения нейтральных фильтров (металлические сетки, стеклоткань и т.д.) неметаллические включения задерживаются механическим способом. Более высокого эффекта при фильтрации можно достигнуть, если использовать, так называемое, адгезионное рафинирование [3]. Суть адгезионного рафинирования состоит в том, что при течении металла по каналам фильтра создаются хорошие условия для осуществления контакта включений с поверхностью фильтра, то есть создаются условия, при которых включение притягивается к фильтру и удерживается на его поверхности. Эффективность процесса очистки определяется величиной работы адгезии включений к фильтру в среде металла [5] $W_{a(\Gamma)}^{B-\Phi}$

$$W_{a(M)}^{B-\Phi} = W_{a(\Gamma)}^{B-\Phi} - \sigma_M \cos\theta_{\Phi-M} - \sigma_M \cos\theta_{B-M} \quad (3)$$

где $W_{a(\Gamma)}^{B-\Phi}$ – работа адгезии включений к фильтру в газообразной среде (воз – дух);

σ_M – поверхностное натяжение металла;

θ_{B-M} – краевой угол смачивания металлом включения;

$\theta_{\Phi-M}$ – краевой угол смачивания материала фильтра расплавом.

Ввиду плохого контакта взаимодействующих фаз (фильтр – включение) в среде газа величина $W_{a(\Gamma)}^{B-\Phi}$ весьма мала и не превышает 1% от $W_{a(M)}^{B-\Phi}$. В связи с этим становится ясно, что эффективность очистки алюминиевых сплавов от включений возрастает по мере ухудшения смачивания расплавом

как материала фильтра, так и включений. В этом случае $W_{a(m)}^{B-\Phi}$ становится величиной положительной. Это означает, что расплав выталкивает из своей среды несмачиваемые им включения, а они задерживаются на такой поверхности, которая в свою очередь не смачивается металлом (то есть расплав не должен смачивать фильтр). Установлено, что величина $W_{a(m)}^{B-\Phi}$ имеет большое значение при использовании для очистки алюминиевых сплавов от Al_2O_3 фильтров из магнезита, графита, корунда, сплава фторидов (например, кальция и магния). Эффективность очистки возрастает с увеличением толщины фильтра, уменьшением размеров зерен и снижением скорости течения металла в зоне фильтра.

Максимальный эффект очистки по данным ряда исследователей [5] достигается при использовании фильтров из материалов, весьма активных к включениям (фторидов).

Применение тонкой фильтрации через керамические фильтры или многослойные сетчатые фильтры с числом слоев от 5 до 10, задерживающие включения размером более 10–20 мкм, позволяет снизить количество оксида алюминия на 10–30%, положительно оценивается эффективность очистки расплавов от крупных включений и в небольшой мере от водорода [6].

1.2.3 Очистка алюминиевого расплава методом вакуумирования

Наиболее широкое распространение в производстве алюминиевых сплавов получило выстаивание расплавов в вакууме. Применение данного метода рафинирования для дегазации алюминиевых сплавов оправдано и дает гарантированное снижение содержания водорода в расплаве [3]. Степень дегазации по данным [8] в случае применения данного метода достигает 70%. В промышленных условиях вакуумирование проводят в оборудованных миксерах

вместимостью от 6 до 20 тонн при остаточном давлении 67 – 107 Па. Отличительной особенностью вакуумных миксеров является наличие мощной футеровки, позволяющей обеспечивать снижение температуры расплава со скоростью не более 0,5°С/мин и нагревательных элементов. Вакуумным миксерам также присуща незначительная глубина ванны (не более 0,8 м) необходимая для обеспечения высокой эффективности процесса и сокращения времени обработки. Уменьшение глубины ванны существенно ускоряет дегазацию. Это связано с особенностями развития пузырькового газовыделения. Установлено, что при создании разряжения над поверхностью расплава пузырьковое выделение происходит в поверхностных слоях ванны металла, где значения критического радиуса зародыша газовой фазы наименьшие [6]. При высокой концентрации газа дегазация определяется двумя соизмеримыми скоростями. Во – первых, скоростью перехода водорода через поверхность раздела фаз, тесно связанной с частотой актов коагуляции в пузырьки отдельных газовых скоплений на частицах оксида. Во – вторых, скоростью массопереноса, которая из – за малого расстояния между отдельными частицами и большой концентрацией водорода высока и не лимитирует скорость дегазации. С уменьшением содержания водорода в поверхностном слое образование и рост газовой фазы замедляются, и процесс зависит только от массопереноса водорода. Дегазация остальных слоев ванны протекает в диффузионном режиме и осуществляется за счет конвективной диффузии, так как образование фаз молекулярного водорода в них термодинамически невозможно. Экспериментально установлены значения коэффициента скорости массопереноса водорода, м/с: $(2,5 - 3) \cdot 10^{-3}$ (кинетический режим), $(4 - 10) \cdot 10^{-5}$ (диффузионный режим). Пузырьковое газовыделение при выдержке алюминиевого расплава в разряженной атмосфере начинается при остаточном давлении ~24 кПа и за 10 – 15 секунд распространяется на глубину 1,5 – 2 см от поверхности расплава. Повышение температуры металла при вакуумировании приводит к росту скорости газовыделения [5].

Следует отметить, что наряду с высокой степенью дегазаций расплава при применении данного метода обработки на практике отмечается лишь незначительное снижение загрязненности металла неметаллическими включениями. Во избежание газопоглощения расплава после проведения обработки разливку производят как можно быстрее с уровня металла 60 – 80 мм над подиной по трубопроводу под действием избыточного давления. Кроме того, эксплуатация вакуумных миксеров в условиях промышленного производства довольно затруднительна и целесообразность ее должна быть предварительно оценена. Несмотря на высокую эффективность, по экономическим и технологическим соображениям, рафинирование расплава вакуумированием используется в основном в производстве отливок для авиакосмических нужд.

1.2.4 Очистка расплава алюминия флюсами

Наиболее технологичным и эффективным методом рафинирования алюминиевых сплавов в литейных цехах, изготавливающих фасонные изделия, как показывает практика, является обработка расплава специальными солевыми композициями – флюсами [3].

В настоящее время для защиты алюминиевых сплавов от окисления, поглощения газов, а также удаления неметаллических включений широкое распространение получила обработка расплавов флюсами, состоящими из хлоридов и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов. Рафинирующее действие флюсов заключается в том, что они способны адсорбировать до 10% (по массе) оксида алюминия и растворять его до 1%, при этом удаляется и водород, образующий комплексы с Al_2O_3 [10].

Чаще всего применяют флюсы на основе хлоридов натрия и калия ($NaCl$ – KCl), эквимольная смесь которых имеет невысокую температуру плавления

(650– 660 °С) [10]. Добавки других соединений способны существенно изменять температуру плавления смеси, зачастую, в сторону увеличения. Как покровный флюс, смесь хлоридов натрия и калия (1:1) чаще всего использовалась без добавок фторидов, однако в последнее время стали применяться покровные флюсы с содержанием до 5,0% фторида натрия, фторида калия, калиевого криолита и фтористого алюминия [11]. Для рафинирования большинства алюминиевых сплавов чаще всего используют флюсы с криолитом Na_3AlF_6 , содержание которого варьируется в широких пределах. В последние годы разработана целая гамма рафинирующих флюсов для алюминиевых сплавов с добавками таких соединений, как кремнефтористый натрий и калий (Na_2SiF_6 , K_2SiF_6), фтористый литий LiF , фтористый алюминий AlF_3 , хлористый литий LiCl и другие [5].

Флюсы для рафинирования алюминиевых сплавов должны обладать рядом свойств, которые определяют их эффективность:

- температура плавления флюса должна быть ниже температуры сплава в период разливки, то есть флюс должен быть жидким;
- плотность жидких флюсов и шлаков на их основе должна быть меньше плотности жидкого сплава для всплытия их на поверхность металла в ковше или печи;
- вязкость флюсовых систем должна быть невелика, и мало отличаться от вязкости расплава (при 700°С значения динамического коэффициента вязкости флюсов находятся в пределах 1– 2 мНс/м², а чистого алюминия – 1,5 мНс/м²);
- флюсы должны хорошо смачивать неметаллические включения или растворять их;

- гигроскопичность флюсов должна быть как можно меньше для предотвращения возможного загрязнения сплава водородом;
- флюсы должны легко удаляться с поверхности расплава.

Примерный состав покровно – рафинирующих флюсов на алюминиевом производстве представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Примерный состав покровно– рафинирующих флюсов

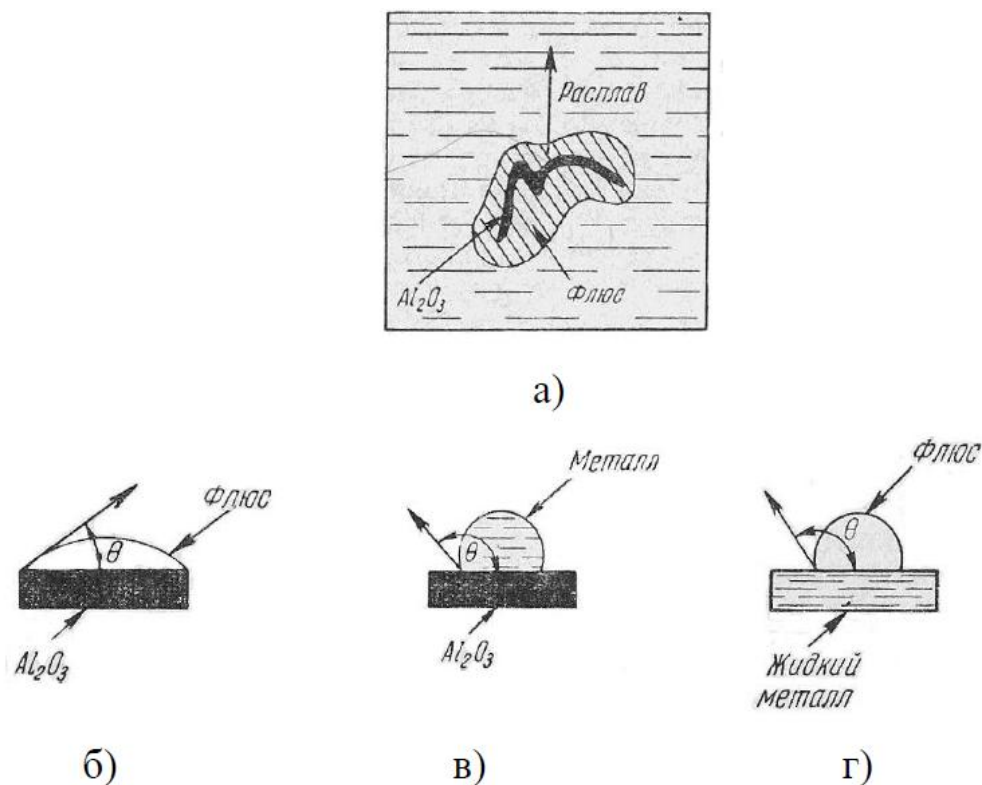
	NaCl	KCl	Na ₂ SiF ₆	K ₂ SiF ₆	AlF ₃	Прочие примеси
Концентрация, мас.%	30– 50	40– 55	≤ 7	≤ 12	≤ 4	≤ 5

Механизм очистки от включений основан на извлечении их из расплава за счет адсорбции, растворения или химического взаимодействия с солевыми флюсами. Сам процесс рафинирования протекает в несколько стадий:

- доставка включений потоком металла в зону контакта металл– флюс;
- переход включений из потока металла на поверхность раздела металл– флюс;
- агрегация (ассимиляция) флюсом включений.

Работа флюса начинается уже при плавке твердой шихты, перемешанной с порошкообразным флюсом, который расплавляется раньше, чем металл и осуществляет предохранение металла от повышенного окисления и частичную очистку от окисных плен. Неметаллические включения и окисные плен переходят во флюс, если они хорошо им смачиваются. Величины поверхностного натяжения расплавленного флюса на границах с твердой фазой (включения – окислы) и с жидкой фазой (расплав), мерилем которых

служат краевые углы смачивания (рис.5), определяют адсорбирующие способности флюса [7].



б) – условия смачивания включения флюсом; в) – условия несмачивания окисла металлом; г) – условия ограниченного смачивания флюса металлом.

Рисунок 5 – Схема флюсования неметаллических включений в расплаве

Таким образом, термодинамика взаимодействия флюса с включениями в расплаве определяется соотношением межфазных натяжений на границах раздела, а кинетика процесса – степенью контакта флюс– включение. Чем меньше поверхностное натяжение флюса на границе с окисью, тем легче флюс ее смачивает (обволакивает) и отделяет от расплава. В свою очередь, чем больше поверхностное натяжение на границе флюса с металлом, тем легче он может отделяться от жидкого металла [5]. Эти условия удаления неметаллических включений применительно к алюминиевым сплавам можно выразить неравенствами:

$$\sigma_{\text{м-в}} > \sigma_{\text{ф-м}} > \sigma_{\text{ф-в}} \text{ и } \sigma_{\text{м-в}} > \sigma_{\text{ф-м}} + \sigma_{\text{ф-в}} \quad (4)$$

где $\sigma_{\text{м-в}}$, $\sigma_{\text{ф-м}}$, $\sigma_{\text{ф-в}}$ – межфазовые натяжения на границах раздела фаз жидкий металл – включение, флюс – металл, флюс – включение.

Следует отметить, что большинство из проанализированных способов рафинирования не оказывает влияния на размеры и форму структурных составляющих литейных сплавов.

2 Методическая часть

2.1 Рентгеноспектральный метод анализа

Рентгенофлуоресцентный анализ – метод спектроскопического исследования вещества, определения его элементного состава. Этим методом можно определять большой диапазон элементов таблицы Менделеева от 4 бериллия (Be) до 92 урана (U) [12]. Рентгенофлуоресцентный анализ заключается в возбуждении атомов вещества, при этом происходят электронные переходы с нижних орбит на более высокие, возможна и ионизация. В возбуждённом состоянии атом пребывает крайне малое время. Возвращаясь в спокойное состояние электроны занимают образовавшиеся вакантные места, а избыток энергии излучается в виде фотонов или оже – электронов – электронов из внешних оболочек которому перешёл избыток энергии. Энергия, которую при этом испускает атом строго квантована и является характерной для каждого химического элемента, по ней можно судить о составе вещества.

Для получения точных результатов на протяжении длительного периода времени прибору необходима калибровка. Её необходимость обусловлена утончением бериллиевого окна трубки что приводит к отклонениям результатов анализа. Калибровки проводятся по стандартным образцам с точно известной концентрацией элемента, по которому проводят калибровку [13].

Рентгенофлуоресцентный анализ нашёл применение в промышленности, научных лабораториях, благодаря возможности создания компактных приборов применяется в металлургии, геологоразведочных работах, производстве строительных материалов, горно – рудной промышленности, химии и нефтехимии, производство неорганических соединений, композиционных материалов и многих других. Сфера его применения продолжает расти.

2.1.1 Схема рентгенофлуоресцентного спектрометра

На рисунке 6 представлена принципиальная блок схема рентгенофлуоресцентного спектрометра. Первичное рентгеновское излучение трубки (1), напряжение на которую подается от высоковольтного источника питания (2), попадает на исследуемый образец (3) и возбуждает в нем флуоресцентное излучение. Излучение образца попадает на кристалл-анализатор (4), где разлагается в спектр по длинам волн в соответствии с уравнением Вульфа– Брэгга.

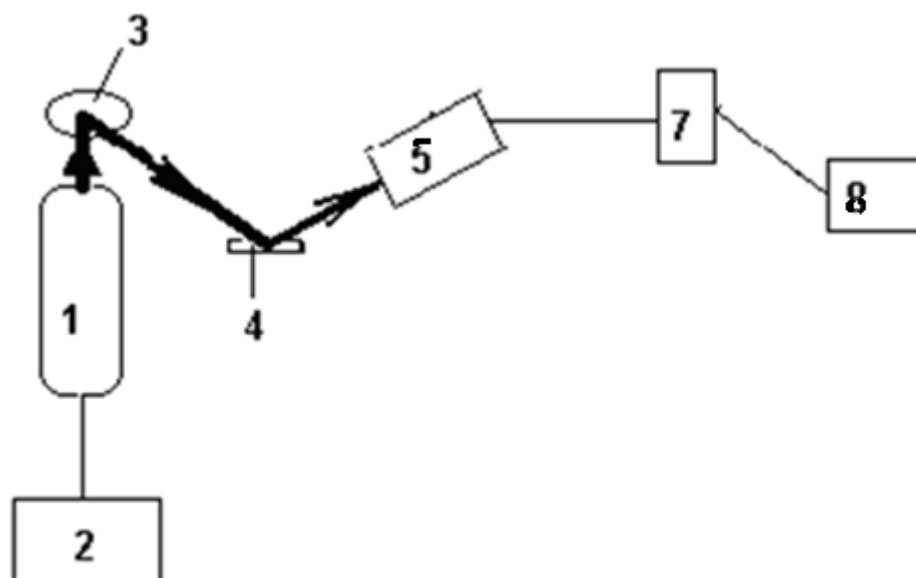


Рисунок 6 – Принципиальная блок схема рентгенофлуоресцентного спектрометра

Кристалл – анализатор закреплен на одном плече гониометрического устройства, предназначенного для изменения угла θ . Фотоны рентгеновского излучения улавливаются детектором (5), установленном на втором плече гониометра, передвигающемся со скоростью 2θ . Детектор преобразует кванты излучения в электрические импульсы, которые затем усиливаются и суммируются с помощью контроллера (7) и передаются на ПК (8).

Качественный рентгеновский спектральный флуоресцентный анализ

Каждый химический элемент обладает характерным строением атома, и соответствующим ему характеристическим рентгеновским спектром излучения, связанным с переходами электронов между энергетическими уровнями.

Характеристическое (флуоресцентное) излучение возникает, когда:

- во – первых, из внутренних оболочек атома удаляются электроны;
- во – вторых, внутренние оболочки вновь заполняются за счет перехода электронов с внешних оболочек.

В соответствии со вторым постулатом Бора, при таком переходе выделяется квант рентгеновского излучения с энергией $h\nu_{i,j}$:

$$h\nu_{i,j} = \Delta E_{i,j} = E_i - E_j = hc/\lambda_{i,j} \quad (5)$$

где ij – соответствуют разным значениям главных квантовых чисел n . Это явление называется рентгеновской флуоресценцией.

Согласно выражению, значение $\Delta E_{i,j}$ соответствует излучению с определенной длиной волны $\lambda_{i,j}$, например, $\lambda_{K\alpha}$ и $\lambda_{K\beta}$ (при переходе электрона на K – оболочку) или $\lambda_{L\alpha}$ $\lambda_{L\beta}$ (при переходе электрона на L – оболочку) рисунок 9.

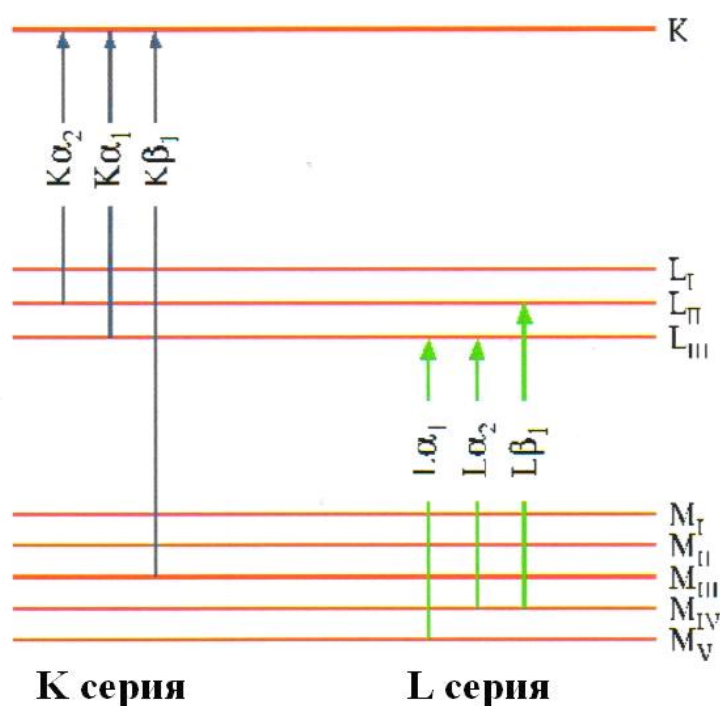


Рисунок 7 – Схематичное изображение электронных уровней и переходов электронов между ними в атоме

Если падающий фотон имеет достаточную энергию, тогда он может выбить электрон с ближайшего к ядру атома уровня К. Это приводит атом в нестабильное состояние, и «дырка» в уровне К заполняется в результате внутренней перегруппировки электронов. Характеристическое рентгеновское излучение, возникшее в результате перехода на К уровень, называется К серией. Переход с L уровня на К уровень дает K_{α} линии, а переход с M уровня на К уровень K_{β} линии. Таким же образом переход на L уровень, дает линии называемые L серией и т.д. Ясно, что единожды возникшая вакансия в К уровне, перемещает L электрон, дополняя К уровень и образуя вакансию в L уровне, что при достаточно большом размере атома приведет к испусканию L серии. Этот же принцип применим к M серии линий. По наличию тех или иных характеристических линий в рентгеновском спектре, полученном от многокомпонентного образца, можно судить о наличии элементов, присутствующих в этом образце. Именно этот принцип лежит в основе качественного спектрального рентгенофлуоресцентного анализа.

Для возбуждения рентгеновских спектров применяются различные источники: радиоактивные изотопы, направленные электроны, синхротронное излучение, индуцированные протоны. Но наиболее часто в качестве источника возбуждения используется рентгеновская трубка.

Излучение рентгеновской трубки, называемое первичным, состоит из двух компонент: тормозной и характеристической. Тормозное (сплошное) излучение трубки вызывается торможением пучка электронов на внешних оболочках атомов материала анода, а характеристическое – выбиванием электронов с внутренних оболочек атомов материала анода за счет падающих электронов с высокой энергией. В возбуждении флуоресцентных спектров участвует как тормозное, так и характеристическое первичное излучение.

При попадании квантов первичного рентгеновского излучения с энергией $h\nu > E_n$ атомы исследуемого образца переходят в возбужденное состояние, и образец испускает так называемое флуоресцентное (вторичное) излучение – характеристическое излучение, соответствующее переходу электронов на вакантный уровень. Очевидно, что тормозное излучение при этом отсутствует. Полученные флуоресцентные спектры и являются предметом изучения в рентгенофлуоресцентном анализе.

Положение спектральных линий элементов определяется законом Мозли, связывающим длину волны (λ) характеристической линии, с атомным номером (Z)

$$\lambda = \frac{1}{k[Z - \sigma]^2}, \quad (6)$$

где k – константа, которая меняется в зависимости от спектральной серии, σ – константа экранирования, учитывающая силы взаимного отталкивания электронов в атоме

$$k_{i,j} = \frac{R}{c} \times \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right). \quad (7)$$

Это выражение вытекает из модели атома Бора, и показывает, что длина волны обратно пропорциональна квадрату атомного номера. Для $K\alpha$ линий это выражение примет вид

$$\lambda_{K\alpha} = \frac{1300}{Z^2} \quad (8)$$

Возможны два способа разложения рентгеновского излучения образца в спектр: по длинам волн (волновая дисперсия) и по энергиям кванта (энергетическая дисперсия).

Волновые дисперсионные спектрометры используют монокристалл (или многослойный кристалл) из подходящего материала для разделения спектра в соответствии с законом Вульфа – Брэгга. Каждая характеристическая линия имеет дискретную длину волны и, следовательно, дискретный угол θ . Для определения элементов эти углы либо устанавливается с помощью сканирующего гониометра (устройства для поворота в данном случае кристалла и детектора), либо настраиваются на заводе изготовителе в виде так называемого фиксированного канала. Принципиальная блок – схема волнового спектрометра представлена на рисунке 10.

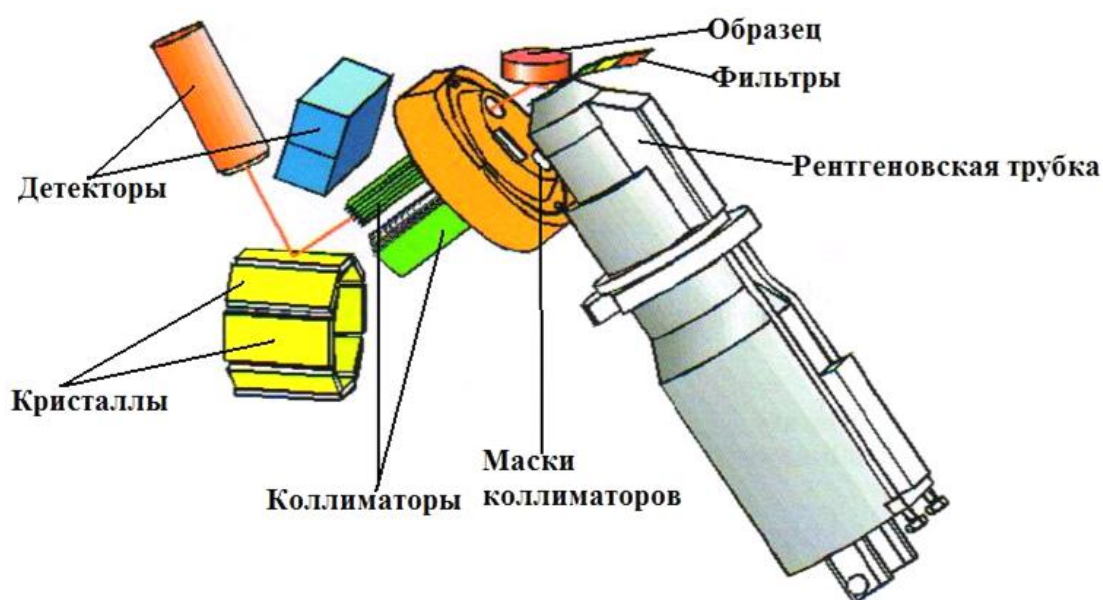


Рисунок 8 – Оптическая схема волнового дисперсионного спектрометра

Энергодисперсионные спектрометры основаны на полупроводниковых детекторах, разрешающих энергию. Пульсации напряжения на выходе детектора пропорциональны энергии рентгеновских фотонов, попадающих на входное окно детектора. Большинство энергодисперсионных систем используют многоканальные анализаторы (< 2000 каналов), в которых число каналов пропорционально пульсации напряжения на детекторе.

Современные волнодисперсионные рентгенофлуоресцентные спектрометры позволяют определять элементы от В (5) до U (92), а энергодисперсионные – от F (9) до U (92).

Количественный анализ многокомпонентного образца по способу калибровки

Количественный рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) широко применяется как в лабораторных, так и в промышленных условиях. Его применяют на металлургических, горно– геологических, химических и различных других объектах для контроля технологических параметров и состава материалов на всех стадиях производства.

Последний факт связан с тем, что рентгенофлуоресцентный анализ обладает рядом преимуществ, таких как экспрессность, достаточно низкие пределы обнаружения, неразрушающее воздействие на образец, возможность одновременного определения нескольких элементов в пробе за одну операцию, а также высокая степень автоматизации.

Переход от измеренной интенсивности аналитической линии к содержанию определяемого элемента в образце – важнейший этап количественного рентгенофлуоресцентного анализа.

Интенсивность аналитической линии определяемого элемента зависит не только от его концентрации в пробе, но также от химического, фазового состава и физической формы анализируемого образца. Эти влияния называются матричными эффектами. К ним относят ослабление первичного и флуоресцентного излучения материалом пробы, подвозбуждение флуоресцентного излучения одних элементов флуоресцентным излучением других, микроабсорбционную неоднородность, влияние качества поверхности и толщины образца.

Проблема учета матричных эффектов, возникающая при анализе гомогенных образцов, резко усложняется при анализе гетерогенных материалов, когда некоторые из них могут оказаться преобладающими. Кроме того, состав матрицы влияет на интенсивность рентгеновского фона, который при использовании многоканальной аппаратуры измеряется вместе с аналитическим сигналом. Также на величину аналитического сигнала влияют аппаратурные условия его возбуждения и регистрации. Интенсивности аналитической линии в общем виде можно выразить как:

$$I_i = \varphi(C_i, a_i, b_i), \quad (9)$$

где I_i – интенсивность аналитической линии; C_i – концентрация определяемого элемента; a_i, b_i – параметры, зависящие от величины матричных эффектов и аппаратурных условий.

Условия возбуждения и регистрации известны и определяются пользователем, и будут постоянны при анализе всех образцов данной группы.

Для учета матричных эффектов в практике рентгенофлуоресцентного анализа применяются математические модели, описывающие зависимость величины аналитического сигнала от химического, фазового и

гранулометрического состава образца с помощью формального математического аппарата.

На практике в качестве регрессионной модели применяют неполное разложение в степенной ряд формального выражения

$$C_i = f(I_1, \dots, I_i, \dots, I_m), \quad (10)$$

где C_i – концентрация определяемого элемента i ; I_i – интенсивности спектральных линий m элементов в образце.

Результатом такого разложения является регрессионное уравнение вида:

$$C_i = A_i + \sum_j A_j \times I_j + \sum_{j,k} A_{j,k} \times I_j \times I_k \quad (11)$$

где C_i – содержания определяемого элемента; $A_{j,k}$ – коэффициенты регрессии; $I_{j,k}$ – интенсивности аналитических линий элементов, составляющих анализируемую пробу.

Коэффициенты регрессии определяют путем использования стандартных образцов, количество которых должно быть значительно больше, чем число коэффициентов регрессии для обеспечения невырожденности эксперимента. Линейным МНК минимизируются отклонения рассчитанных значений концентраций определяемых элементов в стандартных образцах от их истинных величин, а затем строится графическая зависимость концентрации определяемого элемента от интенсивности аналитической линии. Критерием качества полученной градуировочной характеристики является величина среднеквадратического отклонения (СКО),

характеризующая разброс отдельных значений концентрации относительно регрессионной функции. Обычно пригодными считаются градуировочные характеристики, имеющие СКО не более 5 % отн.

Такой способ количественного рентгенофлуоресцентного анализа, основанный на определении концентрации элемента в образце с помощью регрессионной градуировочной характеристики, называется способом калибровки, и является универсальным [14].

В настоящее время расчет коэффициентов и построение градуировочных характеристик происходит автоматически в ПО спектрометров. Задача аналитика состоит в правильном подборе стандартных образцов, выборе вида регрессионного уравнения из предлагаемых в ПО, и в последовательном учете в регрессионном уравнении различных межэлементных влияний с последующим контролем их статистической значимости.

Воспроизводимость – степень близости друг к другу результатов анализа, полученных по одной и той же методике на идентичных пробах, но в различных условиях (разное время, разные аналитики, разные партии реактивов одного типа и т.д.). Воспроизводимость оценивается величиной стандартного отклонения S или относительного стандартного отклонения S_r

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}, \quad (12)$$

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}, \quad (13)$$

$$S_r = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\% \quad (14)$$

Повторяемость – степень близости друг к другу результатов анализа, полученных по одной и той же методике на идентичных пробах в одинаковых условиях и практически одновременно. Повторяемость оценивается величиной ΔX при известной воспроизводимости, выбранном доверительном интервале и числе параллельных определений

$$\Delta X = S \times t(P, f) / \sqrt{n}, \quad (15)$$

где $t(P, f)$ – табличные значения критерия Стьюдента для доверительной вероятности P и числа степеней свободы f .

Совокупность этих составляющих представляет собой общую точность анализа. Точность – это степень близости результата анализа к истинному значению. Правильность анализа отражает систематическую погрешность измерений, и может быть вызвана такими факторами, как:

- ошибки в оценке концентрации определяемого элемента в стандартном образце (низкое качество аттестации);
- различие в величине зерен и качестве поверхности стандартного и анализируемого образца (пробоподготовка);
- влияние различных матриц.

Воспроизводимость (повторяемость) анализа отражает случайную погрешность измерений, которая вызвана, как правило, статистическим

разбросом импульсов, изменением внешних условий или аппаратурными факторами.

Величину правильности и воспроизводимости оценивают по специальному алгоритму либо в представительном наборе стандартных образцов, либо введением контрольных добавок и их определением, либо сравнением с результатами определений, выполненных другими контрольными методами[15]

2.1.2 Метод корундовых чисел

Одним из самых часто используемых и простых методов КРФА является метод ссылочных интенсивностей RIR (Reference Intensity Ratio), который не требует калибровки. Ссылочная интенсивность фаз – это отношение 1 к 1 интенсивностей максимальных линий анализируемой фазы к эталонной фазе в смеси. Эталонной фазой является корунд, исходя из этого метод называют методом «корундовых чисел». В базах данных вместе с экспериментально рассчитанными так же присутствуют рассчитанные корундовые числа, которые вычислены из атомной кристаллической структуры [16].

Рассмотрим вывод для расчета по методу «корундовых чисел»:

$$\frac{C_j}{C_{\text{кор}}} = \frac{I_j^{\text{max}}}{I_{\text{кор}}^{\text{max}}} * \frac{L_j}{L_{\text{кор}}} = K_j * \frac{L_j}{L_{\text{кор}}} = 1 \quad (16)$$

где $K_j = \frac{I_j^{\text{max}}}{I_{\text{кор}}^{\text{max}}}$ – корундовое число фазы j ,

Корундовое число можно выразить через калибровочные константы L_j фазы j и $L_{\text{кор}}$ корунда:

$$K_j = \frac{L_{\text{кор}}}{L_j} \quad (17)$$

Существует несколько вариантов метода RIR. В работе использован мультирефлексный метод корундовых чисел, который является авторской разработкой, реализованный в программе ИПС. В этом варианте используется масштабные коэффициенты фаз, определенные при построении модельного спектра в результате фазовой идентификации.

По формуле (2.3) можно рассчитать концентрацию фаз по мультирефлексному нормализованному методу RIR:

$$C_j = \left(\frac{S_j}{K_j} \right) / \left(\sum_1^n S_1/K_1 \right) \quad (18)$$

Большим достоинством мультирефлексного метода является совмещение качественного и количественного фазового анализа и использование абсолютно всех линий фаз спектра при вычислении масштабных коэффициентов.

Чтобы обеспечить большую точность КРФА необходимо выполнять следующие условия:

1. Модельный спектр образца должен совпадать с экспериментальным по положению и интенсивности линий;
2. Все эталонные спектры, включенные в модельный, должны иметь точные расчетные корундовые числа из БД;
3. Анализируемый образец должен являться тонким порошком, подготовленным без образования текстур [16].

2.2 Информационно– поисковая система (ИПС РФА)

Информационно– поисковая система рентгенофазового анализа создана специально для идентификации сложных многокомпонентных материалов по их рентгеновским дифракционным эталонным спектрам из базы данных PDF2 по мультирефлексионному методу, а так же по нестандартному методу количественного рентгенофазового анализа.

Интерфейс информационно– поисковой системы состоит из двух графических горизонтальных окон. Первое окно предназначено для парного сравнения идентифицируемого и эталонного спектра, отмеченного в выборке эталонов PDF2, а так же для сравнения различных дифрактограмм, второе окно предназначено для построения модельного спектра. Так же в интерфейсе ИПС есть третье окно, которое служит для визуализации фазового состава выборки. В ИПС каждая фаза кодируется собственным цветом [13].

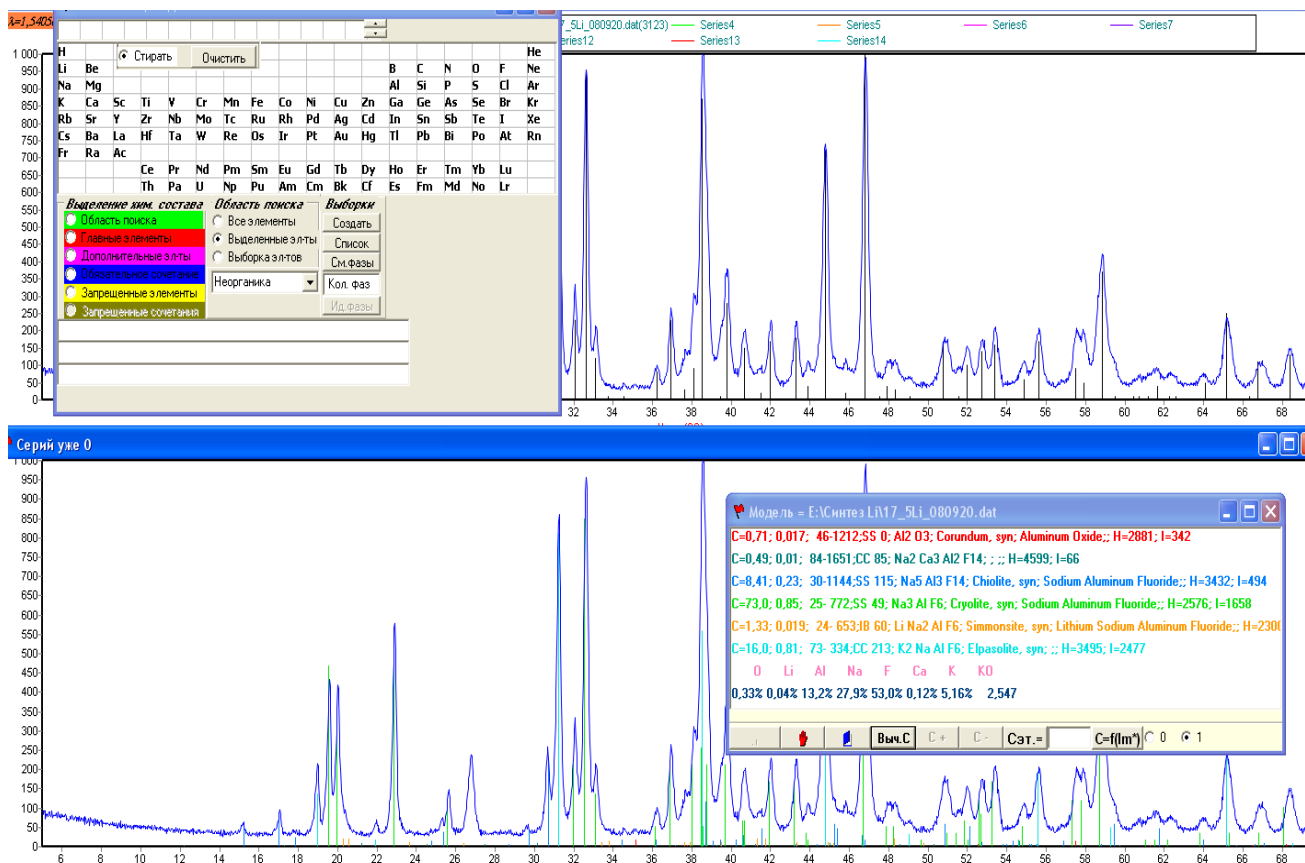


Рисунок 9 – Графическая среда ИПС с результатом РДА образца электролита

Процесс фазовой идентификации рассматривается как последовательность элементарных идентификационных запросов к базе данных.

Фазовая идентификация в ИПС выполняется по следующему алгоритму:

- выборка эталонных спектров из базы данных (PDF2 ICDD) по химическому составу;
- задание критериев соответствия эталонных спектров;
- фильтрация эталонов по вероятностным критериям соответствия;
- визуальный выбор/отсев эталонов претендентов;
- выбор/отсев на основе дополнительной информации об образце;
- построение модельного спектра из выбранных эталонов PDF2;

- оценка соответствия модельного и экспериментального спектров;
- генерация отчета о проведении фазовой идентификации [16].

Описание этапов алгоритма фазовой идентификации:

1. Экспериментальный дифракционный спектр (штрих– спектр) аналогичен эталонным спектрам из базы данных PDF ICDD и также состоит из дискретного набора линий, т.е. пар: «позиция центра линии в 2θ или d/n » – «интенсивность линии».

2. В ходе анализа в большинстве случаев известен элементный химический состав образца точно или приблизительно известен. Это дает возможность создавать для ФИ выборки эталонных спектров из БД по химическому составу и тем самым во много раз сокращать списки фаз– претендентов.

3. Алгоритмы схожих программ отличаются конструкцией вероятностных критериев соответствия эталонных спектров с экспериментальным, которых бывает в программе, как правило, несколько. Простейшим критерием является процент совпавших сильных линий эталонного спектра от общего количества в нем сильных линий (т.е. линий с интенсивностью $I > I_{\min}$). Эталонная линия считается совпавшей с экспериментальной, если их позиции отличаются не более, чем на $\Delta 2\theta_{\max}$, а эталонный спектр считается совпавшим, если процент совпадения линий превышает заданную величину P_{\min} . Величины $\Delta 2\theta_{\max}$ и I_{\min} называются параметрами, а P_{\min} – пороговым значением критерия. Очевидно, при уменьшении значений этих параметров будет отбираться меньше эталонных спектров, а при уменьшении порога P_{\min} – больше.

4. По заданным критериям программа проверяет степень соответствия отобранных на 2– м этапе эталонных спектров с экспериментальным.

Прошедшие проверку (фильтрацию) эталонные спектры образуют список фаз– претендентов, которые сортируются по значениям одного из критериев.

5. Эталонные спектры фаз– претендентов по очереди накладываются на экране монитора на исходную дифрактограмму и производится визуальная детальная оценка их соответствия аналитиком. Не прошедшие проверку эталонные спектры исключаются из списка фаз– претендентов.

6. Если в списке фаз– претендентов остаются конкурирующие эталонные спектры, то необходимо произвести их отбор (или отсев) на основе имеющейся дополнительной информации об образце, как было упомянуто выше.

7. Из эталонных спектров оставшихся фаз– претендентов строится модель экспериментального спектра.

Запросы к базе данных являются работой небольших программ, которые скрыты от пользователей. Язык запросов к базе данных основан на математической теории исчисления предикатов, включающим такие операции как: И; ИЛИ; НЕ; ALL; ON.

Для учета возможных сдвигов линий вокруг них задаются интервалы поиска, а пара линий спектров IS и S , оказавшихся внутри интервала, считается совпавшими. При этом, в ИПС позиции линий задаются в целочисленной шкале обратных межплоскостных расстояний $H = [10000/d]$, прямо пропорциональной шкале 2Θ но компенсирующей рост на больших углах погрешности $\Delta 2\theta$ от Δd в эталонах БД (который легко оценить по формуле Вульфа– Брэгга).

2.2.1 Интерфейс информационно– поисковой системы (ИПС КРФА)

Для начала работы в информационно– поисковой системе необходимо открыть дифрактограмму анализируемого образца через меню «Файл». После открытия дифрактограммы необходимо провести предварительную обработку спектра через меню «Предварительная обработка спектра». Перед пользователем открывается новое окно, в котором есть как уже открытый спектр, так и сглаженная дифрактограмма, обозначенная фиолетовым цветом. Так же в окне «Предварительная обработка спектра », открываются полученные в автоматическом режиме варианты штрих– спектра со стандартными параметрами обработки. Штрих– спектр обозначен черным цветом. Если качество спектра не удовлетворительно, то необходимо подбирая нужные параметры повторно нажать на кнопку «Авто» или либо в режиме редактирования нажав на кнопку «Редакт.»: вставляя или убирая линии двойным щелчком левой клавиши мыши в нужных местах дифрактограммы.

После проведения предварительной обработки спектра необходимо нажать на кнопку ТМ (таблица Менделеева) и выбрать из четырех имеющихся подбаз данных (органика, неорганика, минералы, сплавы) и, если есть данные об элементном составе образца, создать генеральную выборку фаз с этим составом «Создать». В окне ТМ есть расположен ряд цветных кнопок для ввода в запросы различных комбинаций элементов и фрагментов химических формул, отмечаемых в таблице соответствующими цветами, указывающими условия отбора– отбраковки фаз по химическому составу. Основным является зеленый, задающий отбор фаз только из отмеченных им элементов, обычно используемый для создания генеральной выборки. Красным задают элементы, один из которых обязан присутствовать в фазе, фиолетовым – дополнительные к красным, синим – должны присутствовать все отмеченные, и т.д. [16].

Для проведения качественного рентгенофазового анализа в ИПС используют карточки из баз данных PDF.

2.2.2 Метод кластерной фазовой идентификации в ИПС

Метод заключается в автоматическом формировании специальных поисковых запросов, которые создают особые выборки – кластеры, такие, что в каждом кластере может присутствовать только одна истинная фаза [16]. В начало выборки фаз– претендентов попадает истинная фаза, которая подходит по интегральному спектральному критерию соответствия. Затем пользователем визуально проверяется один или несколько эталонных спектров из сформированного списка на соответствие с дифрактограммой. После подходящая фаза отбирается в модельный спектр образца.

Если известен элементный состав образца, то его отмечают в ТМ (кнопка таблица Менделеева), вначале создается генеральная выборка непосредственно с известными химическими элементами. Если известен фазовый состав то кластеров будет в разы меньше.

После того как создан модельный спектр можно провести КРФА, нажав на кнопку «Выч. С» появляется концентрации фаз в процентах, рассчитанные по мультирефлексионному методу корундовых чисел. Также идет автоматический расчет концентрации химических элементов, присутствующих в этих фазах.

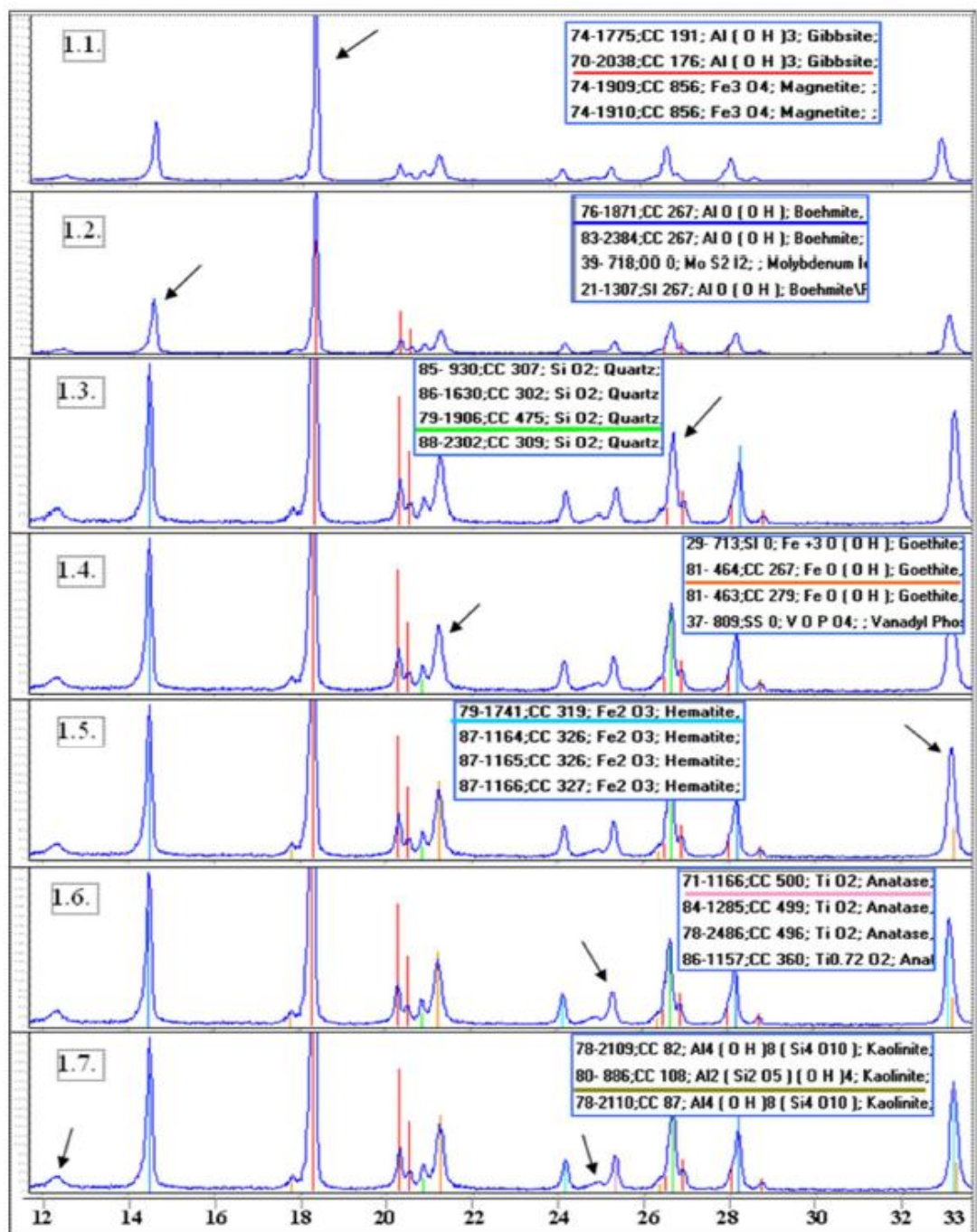


Рисунок 10 – Пример метода кластерной идентификации семифазного образца искусственного боксита; ось абсцисс – угол дифракции 2θ (градусы), ось ординат – $\frac{I}{I_{max}}$ (%)

$$\text{дифракции } 2\theta \text{ (градусы), ось ординат } - \frac{I}{I_{max}} (\%)$$

Для проведения рентгенодифракционного анализа используют дифрактометры различных модификаций.

2.3 Рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD– 7000

Рентгеновский дифрактометр XRD– 7000 исследует кристаллическое строение при нормальных атмосферных условиях. Этот метод считается неразрушающим. Рентгеновское излучение, сфокусированное на образце, установленном по оси спектрометра (гониометра), дифрагируется образцом. Изменения интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения измеряется, регистрируется и графически отображается в зависимости от угла вращения образца. Результат представляется как дифрактограмма образца. Анализ положения пиков и их интенсивностей позволяет проводить качественный анализ, определение параметров решетки и/или определение напряжения образца. Качественный анализ может быть проведен исходя из высоты пика или площади пика. Углы пиков и профили могут быть использованы для определения диаметра частиц и степени кристалличности, а также применяются для проведения точного рентгеноструктурного анализа.

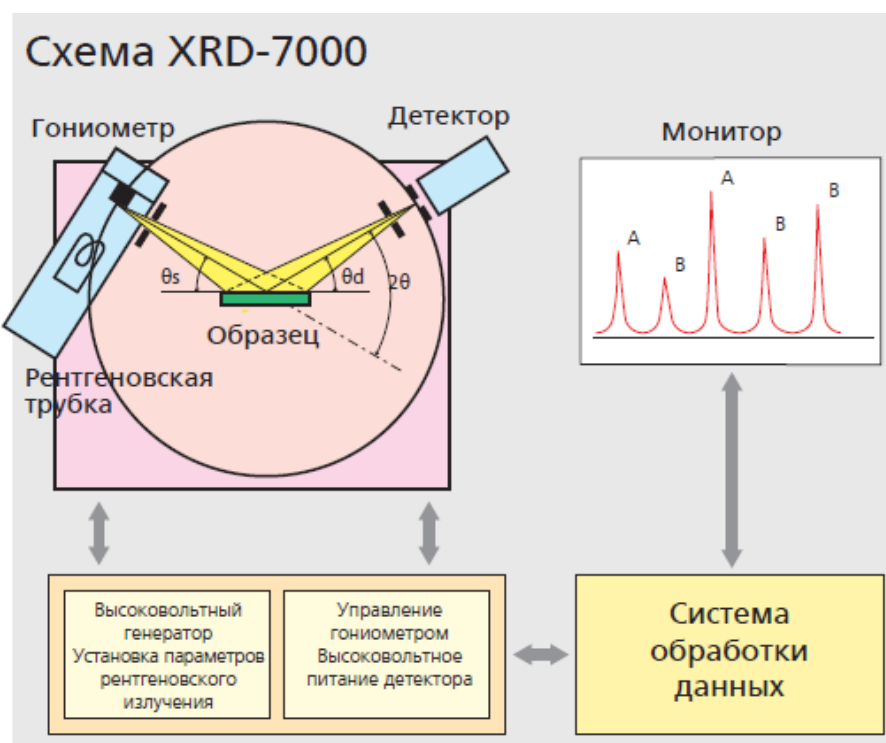


Рисунок 61 – Схема дифрактометра Shimadzu XRD– 7000

Структура главного блока дифрактометра состоит из следующих составляющих:

- Защитный корпус от воздействия рентгеновского излучения.
- Высоко– прецизионный вертикальный гониометр.

Высокая скорость ($1000^\circ/\text{мин}$) и высокоточная воспроизводимость угла (0.0002°) обеспечивает быстрое измерение и высоконадежные данные. Благодаря вертикальному гониометру возможно анализировать образцы в различных состояниях, тем самым расширяя область применения дифрактометра.

- Высоковольтный трансформатор для мощной рентгеновской трубки.

Высоковольтный трансформатор поддерживает трубку, как с тонкой фокусировкой, так и рентгеновскую трубку с широкой фокусировкой [14].

- Рентгеновские трубки.

В дифрактометре XRD– 7000 используют несколько видов рентгеновских трубок, включая рентгеновские трубки с нормальной фокусировкой и с широкой фокусировкой, а так же опционный тип с длинным тонким фокусом.

– Высокостабильный рентгеновский генератор.

Высокостабильный генератор обеспечивает стабильность напряжения тока на трубке в пределах $\pm 0,01\%$. Эта стабильность сохраняется в процессе колебания источника питания или температуры, обеспечивая высокую надежность данных даже в течение длительных периодов сбора данных [17].

– Система обработки данных.

Управление дифрактометром, а так же обработка данных после анализа осуществляется через IBM PC/AT, который совместим с ПК, оборудован расширенным программным обеспечением, позволяющим проводить расчеты с высокой скоростью вместе с операционной системой Windows.

Область применения дифрактометра XRD– 7000 обширна. Его применяют для качественного анализа стали, химикатов, фарфора и керамики, угля, нефти, природного газа и многого другого.

3 Экспериментальная часть

Для анализа покровно– рафинирующих флюсов были взяты 12 образцов, поступивших на алюминиевое производство от 4 разных поставщиков таких как Биомаг, Экораф, Флюсы заводов Краза и Нказа за различное время.

Требуемый на производстве состав флюсов, удовлетворяющий рафинирующим и защитным свойствам приведен в таблице 2.

Это NaCl, KCl, гексафторисиликат натрия, калия и трифторид алюминия

Таблица 2 – Требуемый на производстве состав покровно– рафинирующих

Компонент	NaCl	KCl	Na ₂ SiF ₆	K ₂ SiF ₆	AlF ₃	Прочие примеси*	
Диапазон измерений	30–50	40– 55	0,5– 7,0	0,5– 12,0	0,5– 4,0	0,1– 1,0	1,0– 5,0
Диапазон концентраций в масс. %	2– 3	2– 3	1	1– 2	0,5– 1	0,2– 0,5	0,5– 1
* Прочие примеси – силикаты, фосфаты, сульфаты и их кристаллогидраты, галогениды магния, нитраты аммония, щелочных и щелочноземельных металлов							

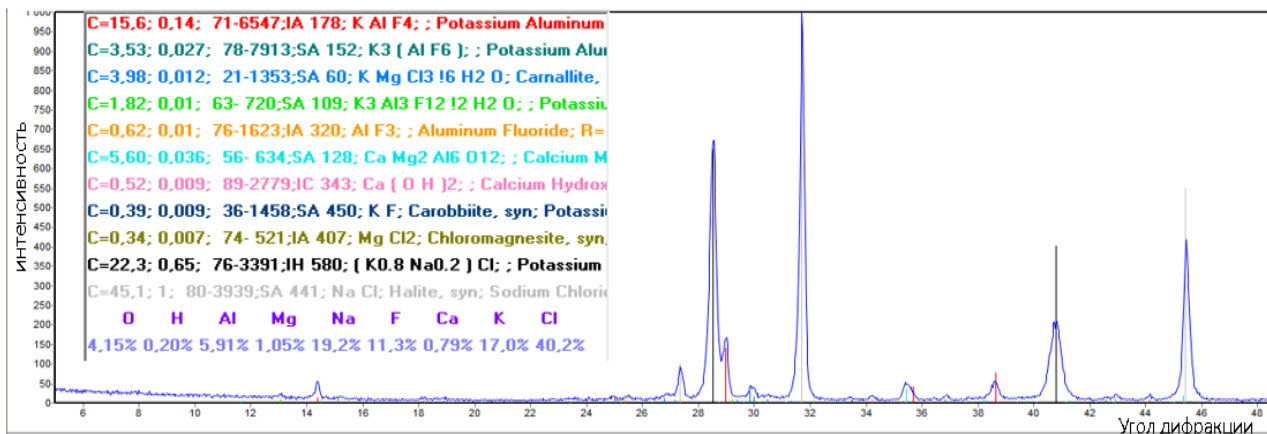
флюсов

Съемка рентгенограмм для РФА осуществлялась на автоматизированном рентгеновском дифрактометре фирмы Shimadzu XRD– 7000S, Япония (излучение CuK α). Пробоподготовка для этой цели стандартная: прямая набивка с ручным прессованием порошка с помощью закалённого стекла в алюминиевую кювету с последующим срезанием излишка материала тонким лезвием. Условия съемки представлены в таблице 3.

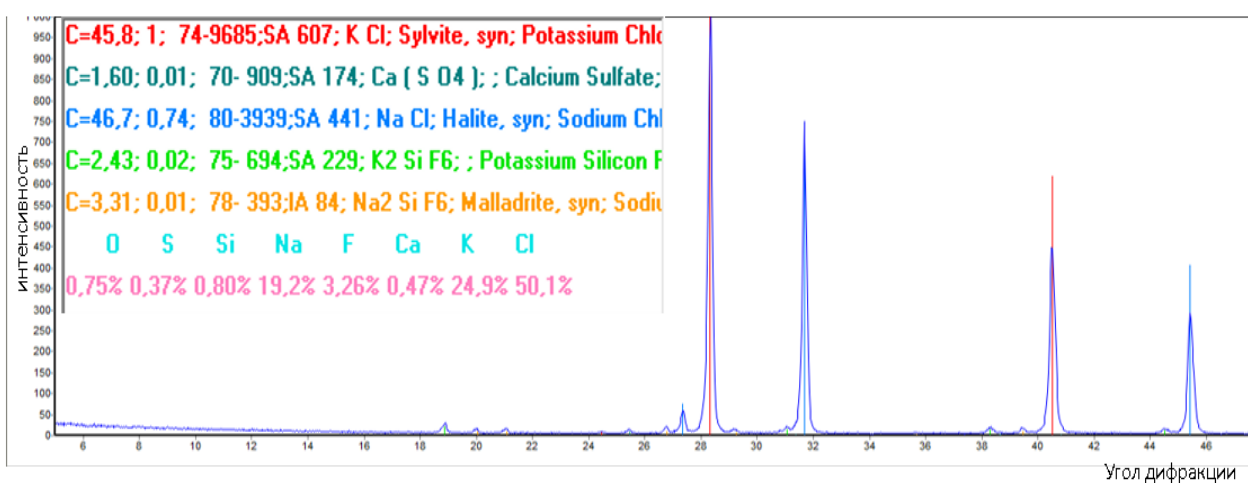
Таблица 3 – Условия съемки рентгенограмм образцов флюсов

Параметр	Значение
Интервал съемки	5– 70°
Скорость	1,5°/мин
Шаг	0,03°
Время накопления имп. в точке	1,2 сек
Напряжение на трубке	40 кВ
Ток трубки	30 мА

Для проведения фазовой идентификации 12 – ти образцов покровно– рафинирующих флюсов использовалась информационно– поисковая система (ИПС РФА), совмещающая качественный и полуколичественный анализ по методу «корундовых чисел». На рис. 12 в сравнении представлены результаты РФА для двух образцов флюсов Биомаг №1 и Экораф №1.



(а)



(б)

Рисунок 72 – Фрагменты рентгенограмм и модельные спектры образцов:

(а) - Биомаг №1, (б) - Экораф №1; в цветных таблицах приведен соответствующий фазовый и рассчитанный из него элементный состав образцов, цвет фазы соответствует эталонному штрих– спектру на рентгенограмме

Видно, что состав флюсов разных поставщиков отличается, а именно в образце Биомаг высокое валовое содержание фторидных фаз, фазы Na_2SiF_6 и K_2SiF_6 вообще отсутствуют, при этом хлориды калия и натрия образуют твердый раствор. Также в них высокое содержание примесных фаз, в среднем

около 9 масс.%, таких как карналлит, ангидрит, кальций– магниевый алюминат и другие. Образцы Ecoraf и FPR ближе к составам табл.2, они, как правило, пятифазные, однако, в них отсутствует фторид алюминия.

Спектры для PCA были получены на рентгенофлуоресцентном последовательном волнодисперсионном спектрометре Shimadzu XRF – 1800 (Япония), материал анода – Rh. Режимы съемки спектров приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Условия съемки рентгенофлуоресцентных спектров образцов флюсов

Диапазон элементов	Детектор	Диапазон сканирования, 2 θ	Скорость сканирования, град/мин	Шаг сканирования, град
Ti– U	SC	10– 90	20	0,10
K,Ca,Sn– Cs	FPC	90– 140	20	0,10
Si	FPC	106– 112	20	0,10
Cl	FPC	90– 96	20	0,10
P	FPC	138– 144	20	0,10
S	FPC	108– 114	8	0,10
Al	FPC	142– 148	8	0,10
Mg	FPC	42– 48	8	0,10
Na	FPC	52– 58	8	0,10
F	FPC	88– 94	8	0,10
O	FPC	130– 136	8	0,10
C	FPC	22– 42	8	0,10

Истирание материала производилось в вибрационном чашевом истирателе ИВЧ– 3. После этого порошок запрессовывался в излучатели в виде таблеток, для чего его засыпали в пресс– форму в подложку из борной кислоты. Для прессования использовался пресс Spreca с T– 40 Automatic при нагрузке 20 т и времени экспозиции 10 с.

Для полуколичественного РСА применялся метод фундаментальных параметров. В таблице 5 представлены полученные данные РСА для основного элементного состава образцов флюсов.

№	Cl	K	Na	Al	F	Mg	Ca	O
Biomag 1	36,6	24,5	20,6	5,4	4,8	0,9	0,3	5
Biomag 2	42,6	20,0	26,3	2,4	2,3	0,9	1,5	4
Biomag 3	40,9	22,2	23,7	3,2	3,0	1	0,9	5
Biomag 4	41,4	20,5	25,6	3,2	2,7	0,9	0,4	5
Biomag 5	39,8	22,2	22,3	3,1	2,9	1,2	0,8	7,5
Ecoraf 1	43,0	22,5	25,9	0,1	1,9	0,04	0,5	4,5
Ecoraf 2	40,8	26,2	22,6	0,0	3,5	0,05	0,4	4,5
Ecoraf 3	40,1	20,8	26,2	0,0	4,9	0,04	0,3	4
Ecoraf 4	43,5	23,9	25,2	0,1	1,2	0,05	0,3	4,5
Ecoraf 5	43,3	21,7	26,7	0,1	2,0	0,05	0,4	4,5
FPR23 KRAZ	44,8	20,2	26,2	0,1	1,1	0,04	0,5	5
Fus NkAZ	42,0	22,6	21,1	0,1	4,3	1,2	0,7	4,5

Таблица 5 – Элементный состав по данным РСА (% масс.)

В табл. 6 представлен полный количественный фазовый состав флюсов, определенный по КРФА.

Таблица 6 – Фазовый состав образцов, рассчитанный в КРФА масс.%(начало)

Название образцов	NaCl	KCl	(K _{0,8} Na)Cl	K(AlF ₄)	KMgCl ₃ (H ₂ O) ₆	Na ₂ SiF ₆	K ₂ SiF ₆
Biomag 1	45,5	0,0	29,3	10,5	5,4	0,0	0,2
Biomag 2	49,2	4,9	22,7	6,5	5,1	0,3	0,1
Biomag 3	44,7	0,6	25,7	13,7	5,9	0,0	0,4
Biomag 4	50,1	6,6	20,2	10,2	5,7	0,4	0,3
Biomag 5	40,0	2,4	26,3	13,6	6,3	0,4	0,3
Ecoraf 1	51,1	39,4	0,0	0,0	0,9	4,1	2,2
Ecoraf 2	39,9	49,0	0,0	0,0	1,5	4,6	3,7
Ecoraf 3	59,0	28,9	0,0	0,0	1,1	7,3	2,2
Ekoraf 4	45,6	46,2	0,0	0,0	1,4	2,3	2,3
Ekoraf 5	46,2	37,7	4,9	0,0	1,7	6,5	1,0
FlusNkAZ	36,3	19,4	20,3	0,0	9,0	6,9	6,1
FPR 1	54,3	37,8	0,7	0,0	0,8	0,3	3,6
FPR 2	62,7	28,9	0,0	0,0	3,2	0,8	2,1
FPR 3	61,8	30,5	0,0	0,0	2,7	0,6	2,7

Таблица 6 – Фазовый состав образцов, рассчитанный в КРФА масс.%(конец)

Название образцов	K ₃ (AlF ₆)	CaMg ₂ (Al ₆ O ₁₂)	K ₃ (AlF ₄) ₃ (H ₂ O) ₂	CaF ₂	Ca(SO ₄)	Ca(OH) ₂
Biomag 1	1,8	1,7	1,8	0,0	1,3	0,8
Biomag 2	2,3	2,0	1,6	1,8	1,6	0,9
Biomag 3	1,6	1,1	1,5	0,4	1,3	0,8
Biomag 4	2,0	1,2	1,6	0,0	1,0	0,5
Biomag 5	1,1	2,4	1,1	0,0	1,7	1,4
Ecoraf 1	0,3	0,0	0,1	0,0	1,4	0,1
Ecoraf 2	0,1	0,0	0,2	0,1	0,9	0,0
Ecoraf 3	0,2	0,0	0,1	0,1	0,8	0,0
Ekoraf 4	0,8	0,2	0,7	0,0	0,8	0,1
Ekoraf 5	0,3	0,0	0,1	0,0	1,1	0,1
FlusNkAZ	0,0	0,6	0,0	0,3	0,8	0,2
FPR 1	0,6	0,0	0,6	0,0	1,5	0,1
FPR 2	0,1	0,2	0,1	0,1	1,4	0,1
FPR 3	0,2	0,0	0,1	0,0	1,3	0,1

Сравнивая данные фазового состава полученного по КРФА с требуемым составами приведенными в таблице 2 следует отметить что реальный фазовый состав покровно – рафинирующих флюсов значительно отличается от

требуемого на производстве состава, что в свою очередь может повлиять на качество производимого алюминия. Поэтому актуальным является контроль качества поставляемых флюсов на производстве путем разработки входного контроля.

В приложении А представлены дифрактограммы и модельные спектры всех проанализированных образцов флюсов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами РФА и РСА проанализировано 12 образцов покровно-рафинирующих флюсов, поступивших на КрАЗ от разных поставщиков.

Исследования показали, что в образцах фирмы Biomag высокое валовое содержание фторидных фаз (в среднем 22 масс.%), фазы Na_2SiF_6 и K_2SiF_6 отсутствуют, хлориды калия и натрия образуют твердый раствор замещения состава $(\text{K}_{0.8}\text{Na})\text{Cl}$, присутствует значительное содержание примесных фаз (в среднем 9 масс.%), таких как карналлит, ангидрит, кальций-магний-алюминат и другие. Образцы фирмы Esoraf ближе к требуемым на производстве составам, они как правило, пятифазные, однако, в них отсутствует фторид алюминия.

Таким образом, существует острая проблема качества поставляемых на производство флюсов, решить, которую возможно созданием соответствующей методики их оперативного контроля.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

КРФА – количественный рентгенофазовый анализ;

РСА – рентгеноспектральный анализ;

РФА – рентгенофазовый анализ;

ИПС – информационно– поисковая система;

МНК – метод наименших квадратов;

ПК – персональный компьютер;

БД – база данных;

ПО – программное обеспечение;

СКО – среднее квадратичное отклонение;

RIR – Reference Intensity Ratio.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Колачев Б.А. Водородная хрупкость алюминиевых сплавов и методы ее предупреждения // Технология легких сплавов. – 1994. – № 5 – 6. – С. 19 – 28
2. Шаров М.В., Гудченко А.П. Изучение взаимодействия водорода с легкими сплавами в процессе плавления // Metallurgical foundations of casting of light alloys: сб. ст. под общ. ред. И.Н.Фридляндера, М.В.Чухрова. – М.: Оборонгиз, 1957. – С. 306 – 341.
3. Производство отливок из сплавов цветных металлов: Учебник для вузов / А.В.Курдюмов, М.В.Пикунов, В.М.Чурсин, Е.Л.Бибиков. – М.: Metallurgy, 1986. – 416с
4. Чернега Д.Ф., Бялик О.М. Водород в литейных алюминиевых сплавах. – К: Тэхніка, 1972. – 148с.
5. Цветное литье. Легкие сплавы / Б.А.Арбузов, Н.А.Аристова, С.Г.Глазунов и др.: Под ред. И.Ф.Колобнева. – М.: Машиностроение, 1966. – 392 с.
6. Строганов Г.Б. Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы.– М.: Metallurgy, 1985. – 216с.
7. Альтман М.Б. Metallurgy of casting aluminum alloys. – М.: Metallurgy, 1972. – с. 152.
8. Слетова, Н. В. Создание препаратов для рафинирования и модифицирования Al-сплавов, обеспечивающих стабильные показатели качества отливок : специальность 05.16.04 «Литейное производство» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Слетова Наталья Владимировна ; Белорусский Национальный Технический Университет. – Минск, 2014 – 185 с. – Текст : непосредственный.

9. Пат. 2626696 Российская Федерация, МПК В22D 1/00. Продувочная пробка для газа, содержащая индикаторы износа / Ю. Г. Михалев, И. П. Васютина, В. И. Савинов, П. В. Поляков, Л. А. Исаева ; заявитель и патентообладатель ВЕЗУВИУС КРУСИБЛ КОМПЭНИ. – № 2014136084; заявл. 01.03.2013; опуб.: 27.03.2016 Бюл. № 9. – 5 с.
10. Флюс для очистки алюминиевого расплава // Стройбис URL: <http://www.stroibis.ru/products/29/>. (дата обращения: 20.12.2021).
11. Пат. 5364450 США, МКИС 22 В 139/05. Moltenmetaltreatment / Eckert С.(США). – № 91608; Заявл. 13.07.2013; Опубл.: 15.11.2013. НКИ 75/678.– 3 с.
12. Bezrukova O.E. An accurate determination of cryolite ratio in industrial aluminum baths by wavelength – dispersive X– ray fluorescence spectrometry /O.E. Bezrukova, S.D. Kirik, S.G. Ruzhnikov, [and etc]. – Красноярск, 2019.
13. Безрукова О.Е. Комплексный аналитический контроль технологического состава электролита алюминиевого производства методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа: автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.11.13. Безрукова Оксана Евгеньевна. – Красноярск, 2018.
14. Дубинин П.С. Стандартные образцы для рентгеновского контроля состава разных типов электролита алюминиевого производства /П.С. Дубинин. – Красноярск, 2018.
15. Пиксина О.Е. Методические указания к лабораторным работам для студентов по направлению 150100 – Материаловедение и технология новых материалов /О.Е. Пиксина, С.Г. Ружников, П.С. Дубинин. – Красноярск, 2012
16. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ поликристаллических материалов : учеб. пособие для студентов спец. «Материаловедение и технология материалов» / Якимов И.С., П.С. Дубинин, А.Н. Залого, О.Е. Безруков, Е.С. Андрющенко. – Красноярск: СФУ, 2018. – 89с.

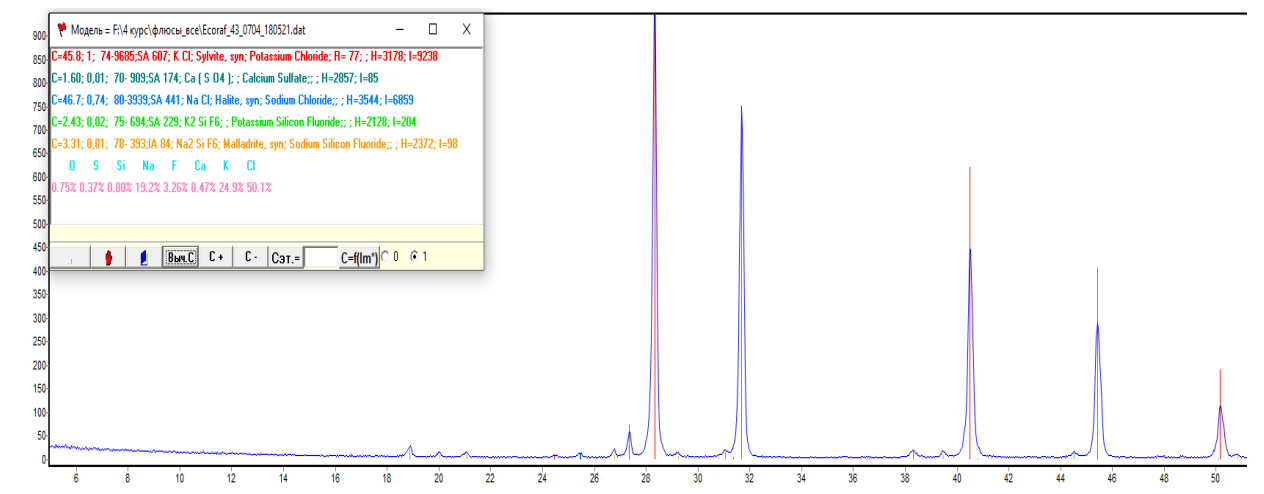
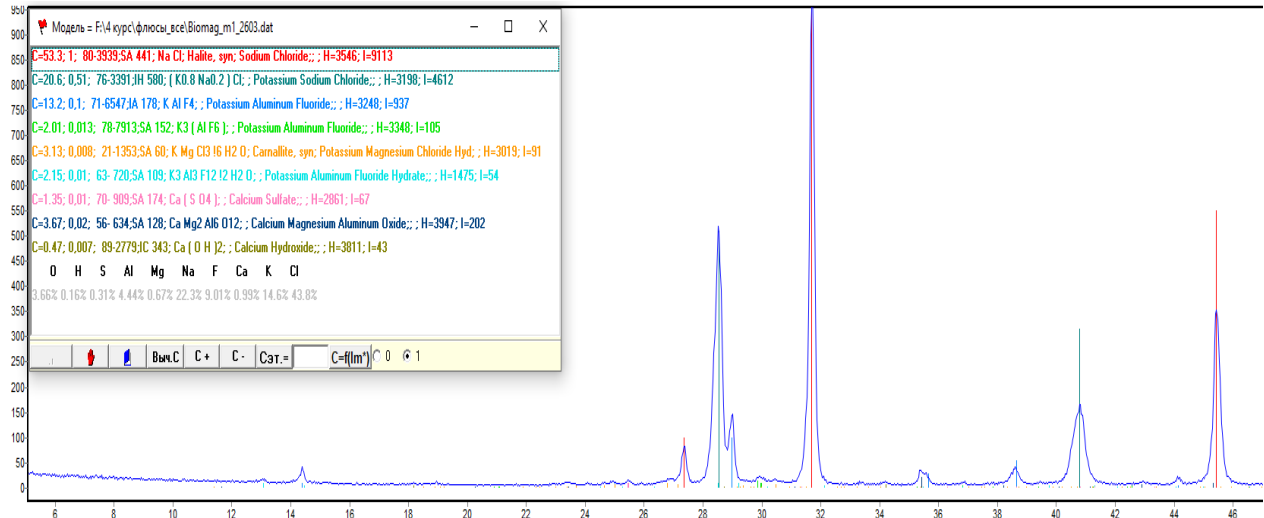
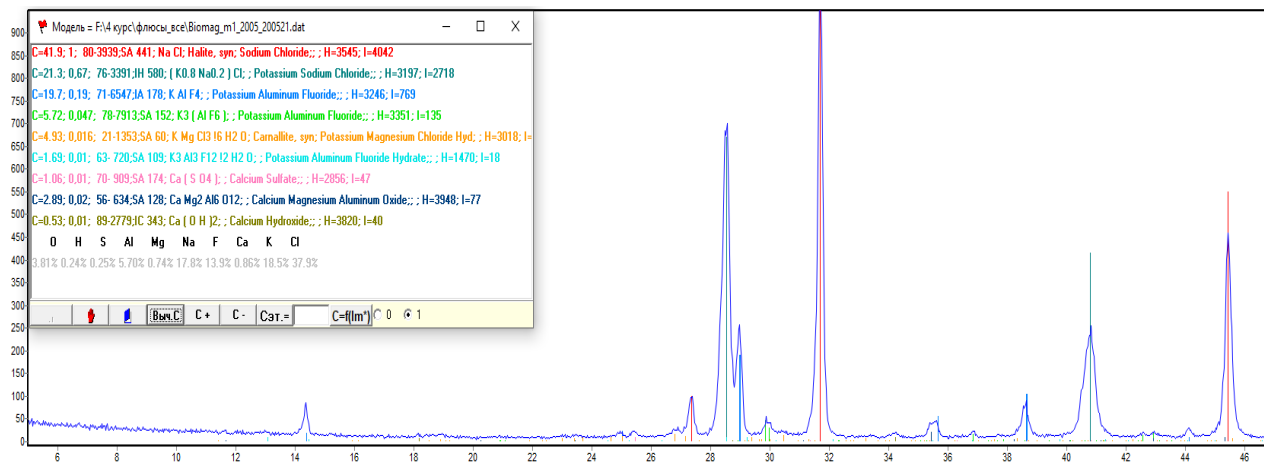
17. Новая концепция в многофункциональной рентгеновской дифрактометрии MAXima_X XRD – 7000. – Текст : электронный // Shimadzu : [сайт]. – URL: (дата обращения: 11.05.2021).

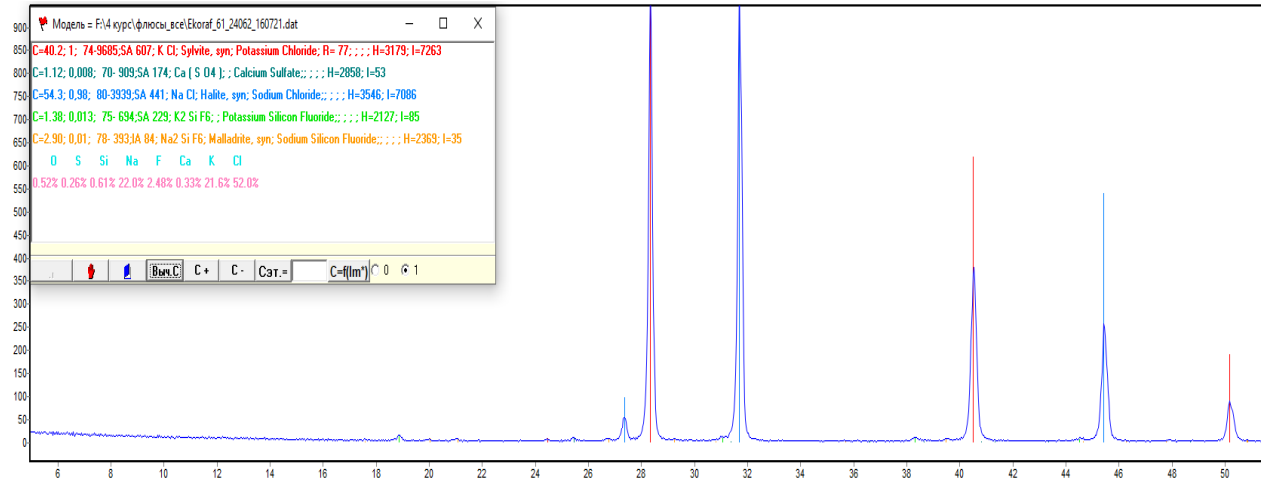
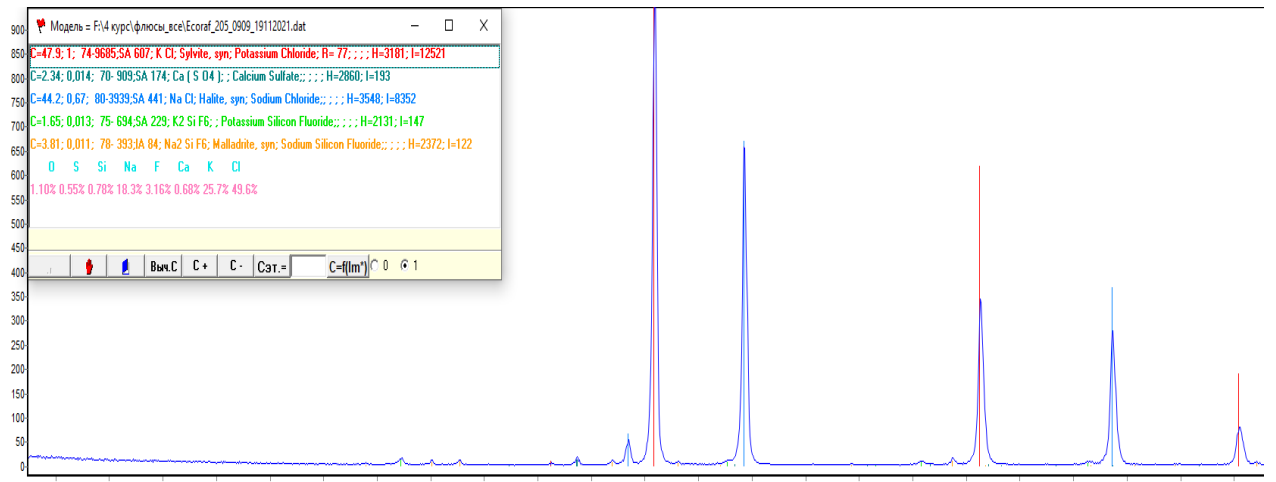
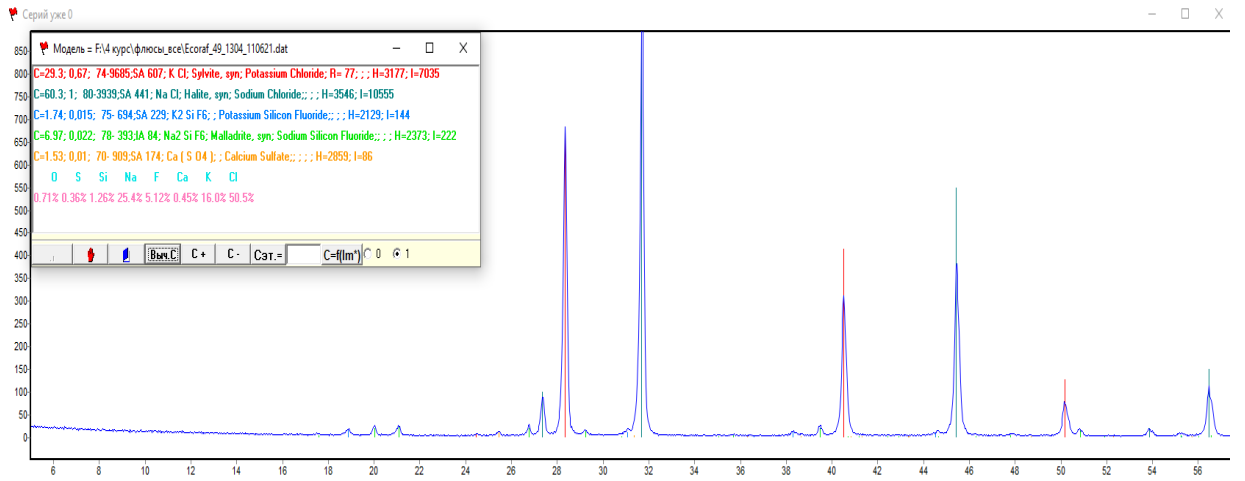
ПРИЛОЖЕНИЕ А

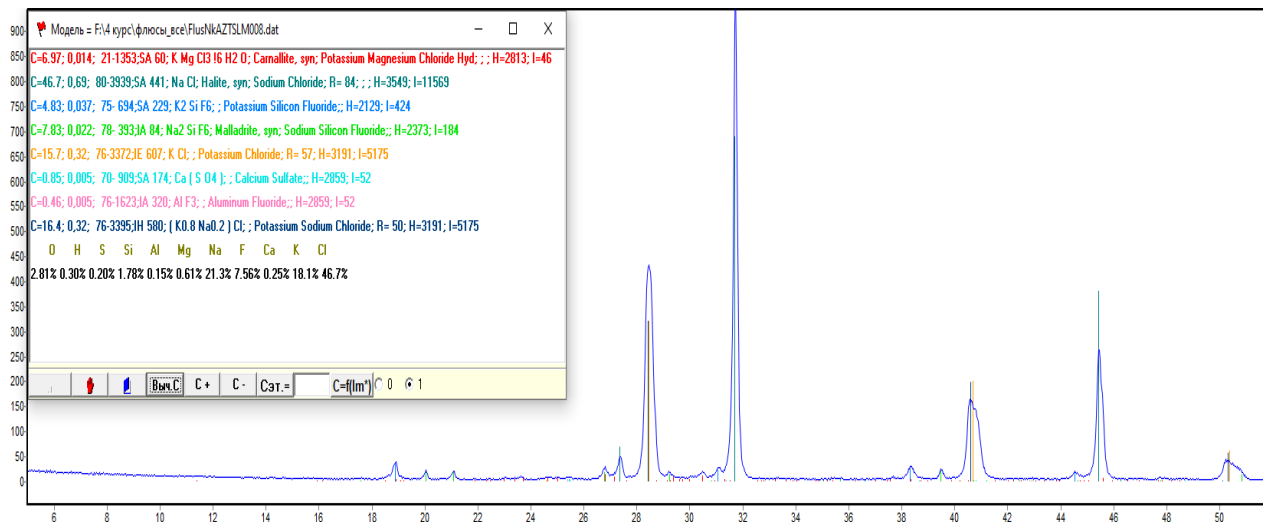
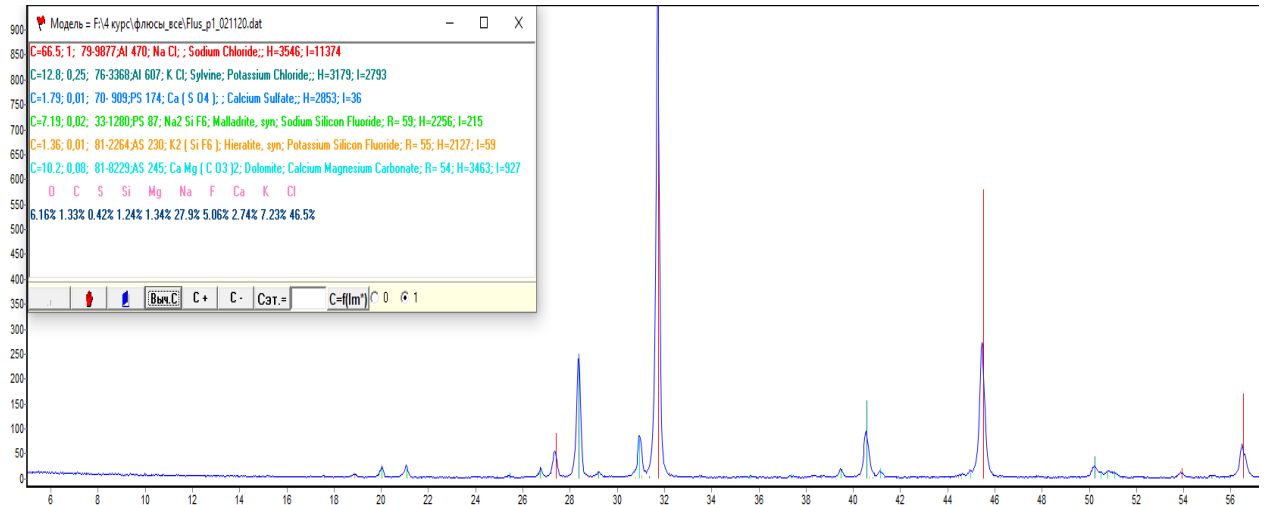
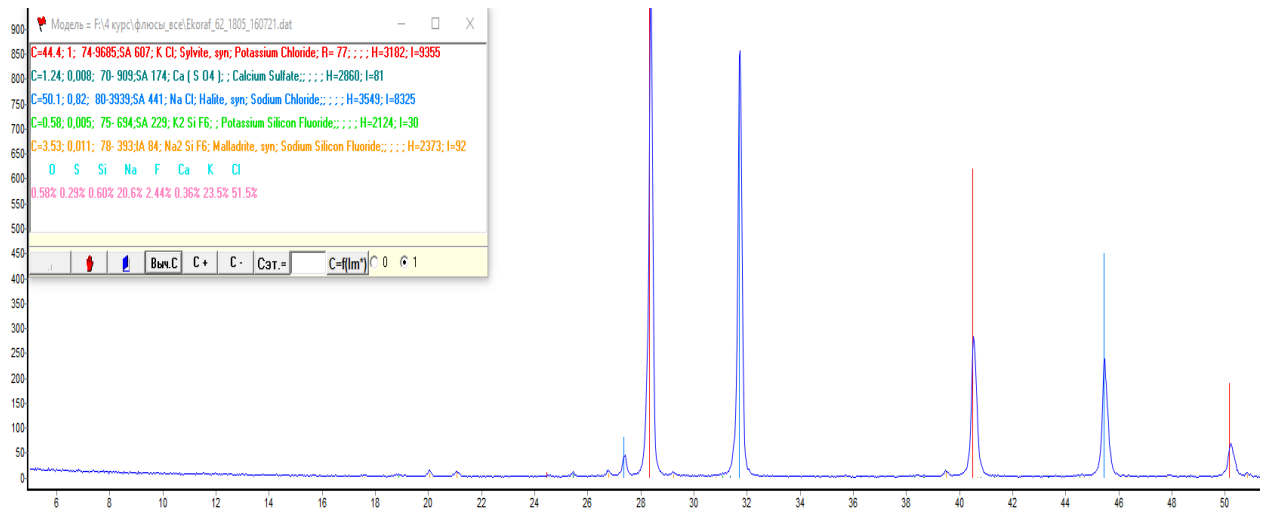
«Дифрактограммы и модельные спектры всех проанализированных образцов»

ось ординат – интенсивность, отн.%, ось абсцисс - угол дифракции, град.









Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«**СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**»

Институт цветных металлов и материаловедения

институт

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов

кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

А.Ф. Шиманский

подпись инициалы, фамилия

« 20 » июль 2022 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

22.03.01 Материаловедение и технологии материалов

код и наименование направления

Исследование состава покровно-рафинирующих флюсов алюминиевой
промышленности

тема

Руководитель

П.С. Дубинин 14.06.22 г.
подпись, дата

доцент, канд. техн. наук

должность, ученая степень

П.С. Дубинин

инициалы, фамилия

Выпускник

М. Ю. Севостьянов 10.06.2022 г.
подпись, дата

М. Ю. Севостьянов

инициалы, фамилия

Красноярск 2022

Продолжение титульного листа бакалаврской работы по теме
«Исследование состава покровно-рафинирующих флюсов алюминиевой
промышленности»

Консультанты по
разделам:

Литературный обзор
наименование раздела

ПД - 14.06.2022
подпись, дата

П.С. Дубинин
инициалы, фамилия

Методическая часть
наименование раздела

ПД - 14.06.2022
подпись, дата

П.С. Дубинин
инициалы, фамилия

Экспериментальная часть
наименование раздела

ПД - 14.06.2022
подпись, дата

П.С. Дубинин
инициалы, фамилия

Нормоконтролер

ПД - 14.06.2022
подпись, дата

П.С. Дубинин
инициалы, фамилия

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«**СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**»
Институт цветных металлов и материаловедения

институт

Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов

кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой


А.Ф. Шиманский

подпись

инициалы, фамилия

« 14 » 12 20 21 г.

**ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ**

в форме бакалаврской работы

Красноярск 20__

Студенту Севостьянову Михаилу Юрьевичу

фамилия, имя, отчество

Группа ЦМ 18-05Б Направление (специальность) 22.03.01

номер

код

Материаловедение и технологии материалов

наименование направления

Тема выпускной квалификационной работы «Исследование состава покровно-рафинирующих флюсов алюминиевой промышленности»

Утверждена приказом по университету № 6179/с от 25.04.2022 г.

Руководитель ВКР П.С.Дубинин, доцент, канд. техн. наук

инициалы, фамилия, должность, ученое звание и место работы

Исходные данные для ВКР _____

Перечень разделов ВКР Литературный обзор, Методическая часть, Экспериментальная часть

Перечень графического материала презентация по теме выпускной квалификационной работы

Руководитель ВКР


подпись

П.С.Дубинин

инициалы и фамилия

Задание принял к исполнению



М.Ю.Севостьянов

подпись, инициалы и фамилия студента

« 14 » 12 2022 г.

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «исследование состава флюсов алюминиевой промышленности» содержит 58 страниц текстового документа, 13 рисунков, 6 таблицы, 17 использованных источников.

Цель ВКР: Изучение химического и фазового состава покровных и покровно – рафинирующих флюсов разных поставщиков с использованием рентгеновских методов.

Объект исследования: покровные и покровно– рафинирующие флюсы алюминиевого производства

Задачи ВКР:

1. Исследование химического состава флюсов методом рентгеноспектрального анализа (РСА);
2. Исследование вещественного состава флюсов методом рентгенофазового анализа (РФА);
3. Сравнение полученных данных с требуемым на производстве составом флюсов.

В результате работы Методами РФА и РСА было проанализировано 12 образцов покровно – рафинирующих флюсов, поступивших на КрАЗ от разных поставщиков, в ходе которого было выявлено что состав флюсов поставляемых поставщиками не соответствует требованиям заказчика, из этого следует что необходимо разработать методику контроля флюсов поступающих на предприятия.