



УКРАЇНА

(19) UA (11) 94792 (13) C2  
(51) МПК  
G01N 27/411 (2006.01)  
C21C 1/04 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СЕНСОРНИЙ ДАТЧИК ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ ВМІСТУ КИСНЮ В ЧАВУННОМУ РОЗПЛАВІ

1

(21) а200908688  
(22) 14.01.2008  
(24) 10.06.2011  
(86) РСТ/ЕР2008/000226, 14.01.2008  
(31) 10 2007 004 147.2  
(32) 22.01.2007  
(33) DE  
(46) 10.06.2011, Бюл.№ 11, 2011 р.  
(72) ХАБЕТС ДАННІ, ВЕ  
(73) ХЕРАУС ЕЛЕКТРО-НАЙТ ІНТЕРНЕТШНЛ Н.В., ВЕ  
(56) UA 75693 C2, 15.05.2006  
JP 1173863 A, 10.07.1989  
DE 4135510 A1, 29.04.1993  
JP 57149956 A, 16.09.1982  
US 4657641 A, 14.04.1987  
(57) 1. Сенсорний датчик для вимірювання вмісту кисню в чавунному розплаві за допомогою електрохімічного вимірювального елемента, що містить трубку із твердого електроліту, який відрізняється тим, що трубка виконана із діоксиду цирконію, а також тим, що на обернену назовні поверхню тру-

2

бки із твердого електроліту нанесено покриття із діоксиду цирконію.  
2. Сенсорний датчик за п.1, який відрізняється тим, що діоксид цирконію в покритті стабілізовано оксидом кальцію, оксидом ітрію і/або оксидом магнію.  
3. Сенсорний датчик за п.2, який відрізняється тим, що покриття стабілізоване оксидом кальцію в кількості до 30об. %, оксидом магнію в кількості до 25об. % і/або оксиду ітрію в кількості до 52об. %.  
4. Сенсорний датчик за п. 3, який відрізняється тим, що покриття стабілізоване оксидом кальцію в кількості близько 4-6об. %.  
5. Сенсорний датчик за пп.1-4, який відрізняється тим, що покриття нанесено методом плазмового напилення.  
6. Сенсорний датчик за будь-яким із пунктів 1-5, який відрізняється тим, що покриття має товщину близько 30-50мкм, зокрема близько 40мкм.  
7. Сенсорний датчик за п. 1, який відрізняється тим, що трубка із діоксиду цирконію стабілізована оксидом магнію у кількості 2об. %.

Винахід стосується способу впливу на властивості чавуну шляхом додавання магнію до чавунного розплаву. Винахід стосується також сенсорного датчика для вимірювання вмісту кисню в чавунному розплаві за допомогою електрохімічного вимірювального елемента, що має трубку із твердого електроліту.

Зазвичай вміст вільного магнію в чавунному розплаві розглядають як визначальний фактор для утворення сфероїдального або черв'якоподібного графіту в чавуні, обробленому магнієм. Сучасна практика регулювання виробництва ковкого чавуну полягає у визначенні загального вмісту магнію, тобто і вільного, і сполученого магнію, за допомогою спектрального дослідження проб. Однак такий метод не дає повної картини, оскільки вміст вільного магнію не є відомим, а вимірювання не дає інформації про активність кисню. Проте активність кисню, яка знаходиться у рівновазі з вільним магнієм, є визначальним фактором при формуванні

графітової форми. Так званий ковкий чавун є нормальним сірим чавуном, що обробляється добавкою, яка формує кулю, так що основною частиною графітового вуглецю в чавуні є так званий «вузлуватий» графіт або кулькоподібний графіт. «Вузлуватий» графіт в чавуні треба проаналізувати на предмет форми, розміру та кількості частинок, оскільки ці показники мають вплив на механічні властивості чавуну. Візуальний аналіз є складним або суб'єктивним, навіть при частково автоматизованому аналізі. Подібні вимірювання відомі, наприклад, із US 5675097. В DE199 28 456 A1 описані вимірювання з метою визначення просторової структури графіту в чавуні, які базуються на визначенні вмісту кисню і не мають недоліків візуальних методів. Це дає можливість більш швидкого реагування, а цілеспрямований вплив на виробництво підвищує вихід готового продукту і зменшує кількість відходів при відливанні. Якість чавуну добре піддається регулюванню. Успішність обробки

(13) C2

(11) 94792

(19) UA

магнієм при відливанні може бути забезпечена, наприклад, шляхом металографічного або спектрографічного аналізу проб на стадії «білого застигання» або також шляхом термічного аналізу

Загалом чистого магнію або магнієвого сплаву вистачає, щоб сприяти утворенню кулястої форми чавуну. Одна частина доданого магнію видаляє із заліза кисень та сірку, а інша частина є так званою вільною часткою магнію, яка регулює активність кисню. Вміст вільного магнію у розплаві є визначальним фактором для «вузлуватості» чавуну. З часом вміст вільного магнію у розплаві зменшується, тоді як активність кисню зростає. Це впливає на структуру та механічні властивості чавуну.

Сенсорні датчики для визначення активності кисню в металевому розплаві відомі, наприклад, із DE 103 10 387 B3. Тут описано трубку із твердого електроліту, на зовнішню поверхню якої нанесене покриття із суміші цирконату кальцію та фториду, внаслідок чого, наприклад в розплаві заліза, може відбутися вимірювання концентрації сірки, кремнію або вуглецю.

Задача даного винаходу полягає в тому, щоб створити спосіб та сенсорний датчик для регулювання способу, який би вдосконалив попередню технологію, причому щоб на механічні властивості чавуну можна було цілеспрямовано впливати вже на стадії рідкої фази.

Задачу вирішено за допомогою ознак незалежних пунктів формули винаходу. Доцільні форми виконання викладені в залежних пунктах формули. Зокрема спосіб згідно з винаходом відрізняється тим, що вимірюють вміст кисню в чавунному розплаві, і що до чавунного розплаву додають магній до тих пір, доки вміст кисню в чавунному розплаві при температурі близько 1420°C (як опорній температурі) не буде становити від 0,005 до 0,2 частин на мільйон. Оскільки вимірювання кисню є більш точним, ніж досі можливе вимірювання магнію (магній у розплаві присутній як у вільній формі, так і в сполученій формі, що робить неможливим точний облік), визначення механічних властивостей чавуну також є точнішим. Фахівець може визначити та використати кореляцію між наявністю меншої кількості більших графітових частинок при низькому вмісті кисню з одного боку та більшої кількості менших графітових частинок при вищому вмісті кисню з іншого боку. Таким чином можливою є кореляція з механічними властивостями, як вже було описано в US 5 675 097, наприклад, опором руйнуванню, видовженню та стійкістю проти деформації. Неочікувано для чавуну було встановлено, що він має максимальне видовження, коли додавання магнію триває доти, доки вміст кисню не стане меншим за 0,1 частин на мільйон, краще від 0,08 до 0,1 мільйон. При більшому чи меншому вмісті кисню видовження чавуну знову зменшується. Доцільно, коли до чавунного розплаву додають приблизно 200-750 частин на мільйон магнію, щоб забезпечити бажаний вміст кисню.

Сенсорний датчик згідно з винаходом відрізняється тим, що на спрямовану назовні поверхню трубки із твердого електроліту наносять покриття із двоокису цирконію. Зокрема двоокис цирконію у покритті може бути стабілізований оксидом каль-

цію, оксидом ітрію і/або оксидом магнію. Вигідно, коли покриття стабілізують оксидом кальцію в кількості до 30об.%, оксидом магнію в кількості до 25об.% і/або оксиду ітрію в кількості до 52об.%. Особливо вигідно, щоб покриття було стабілізоване оксидом кальцію в кількості близько 4-6об.%. Доцільно наносити покриття на сенсорний датчик методом плазмового напилення. Краще, коли воно має товщину близько 30-50мкм, зокрема 40мкм. Доцільно, щоб трубка із твердого електроліту, на якій знаходиться покриття, була трубкою із діоксиду цирконію, яка може бути стабілізована оксидом магнію в кількості близько 2об.%.

Нижче з посиланням на креслення описано приклад виконання винаходу. На них зображено:

Фіг.1 - Взаємозв'язок між числом графітових частинок та вмістом кисню (активність кисню аО),

Фіг.2 - Взаємозв'язок між відносним видовженням та вмістом кисню,

Фіг.3 - Поперечний розріз головки сенсора та

Фіг.4 - Інша форму виконання сенсорного датчика.

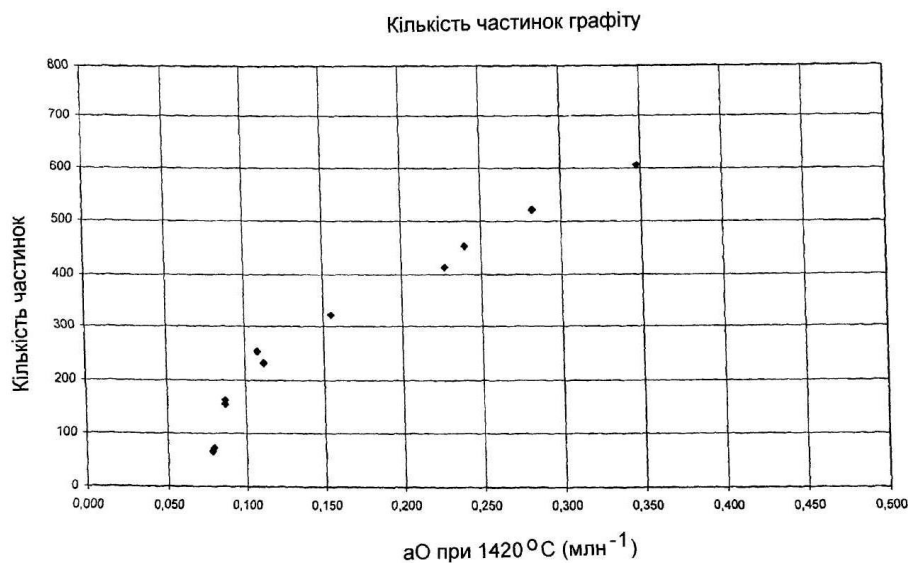
На Фіг.1 видно, що число графітових частинок зростає при збільшенні вмісту кисню (активність кисню аО). Отже, за допомогою регулювання вмісту кисню шляхом додавання магнію можна встановлювати число графітових частинок. Таким чином здійснюється цілеспрямований вплив на властивості чавуну вже в розплаві. Максимальна «вузлуватість» настає при активності кисню від 0,10 до 0,12 частин на мільйон (чинно для 1420°C). Якщо активність кисню падає нижче за 0,10 частин на мільйон, «вузлуватість» зменшується. Це відповідає відомому досвіду з практики ливарного виробництва, що надто висока частка магнію негативно впливає на «вузлуватість».

Фіг.2 показує взаємозв'язок між відносним видовженням чавуну та вмістом кисню. Максимальне видовження (елонгація) зафіксоване десь при 0,08 частин на мільйон. При більш низькій активності кисню видовження стає трохи меншим, можливо через меншу «вузлуватість». Коли активність кисню переходить оптимальне значення, настає постійне зменшення видовження. Графік свідчить, що можна завдяки встановленню вмісту кисню в чавунному розплаві шляхом додавання магнію чинити вплив на видовження чавуну.

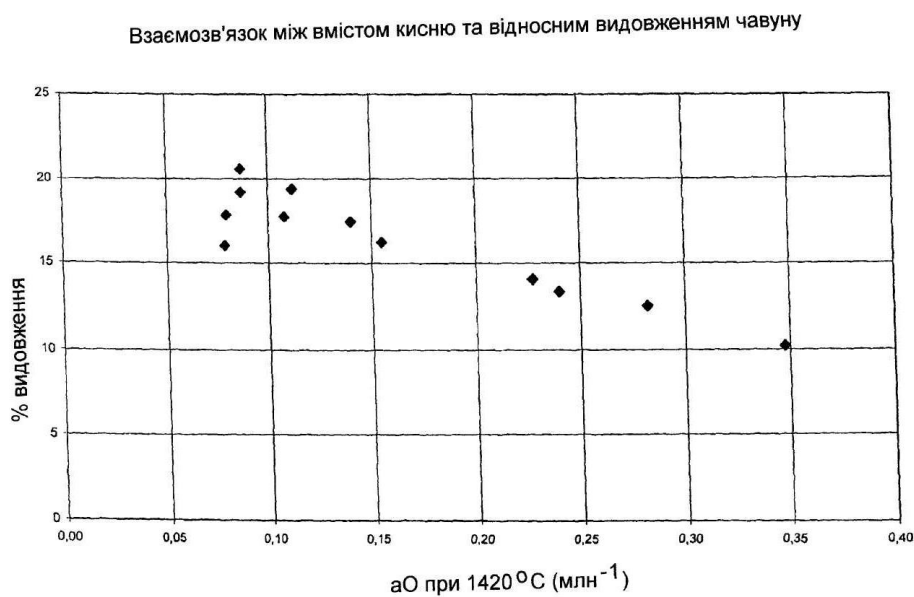
На Фіг.3 зображено сенсорний датчик згідно з винаходом. В металевій трубці 1 в наповнювачі 3 із піску розміщені електричні проводи 2 (Cu/CuNi-проводи). Через з'єднувальну деталь 4 електропроводи з'єднуються з кисневим списом або з іншим тримачем, а далі з вузлом для обробки даних. Інший кінець проводів 2 з'єднується з термоелементом 5 та електрохімічним вимірювальним елементом 6. Електрохімічний елемент 6 має трубку із твердого електрода (елемент  $ZrO_2$ ) з антиударним сталевим екраном у якості зовнішньої оболонки. Елемент  $ZrO_2$  на своїй зовнішній поверхні має покриття із діоксиду цирконію, стабілізованого оксидом кальцію в кількості 5 об.%. Це покриття має товщину близько 40мкм. На кресленні воно не зображено детально, оскільки трубки із твердого електроліту в принципі є відомими.

Термоелемент 5 зафіксовано ущільнюючим цементом 7. Вимірювальний елемент 6 також фіксується цементом 8, а його розташований всередині сенсорного датчика кінець закрито ущільнювальною пробкою 9, через яку виведені електричні контакти. Обидва сенсорні датчики 5, 6 з'єднані між собою за допомогою пластикового затискача 10. Через термоізолюючу частину 11 проводи проходять всередині металевої трубки 1. На занурюваному кінці сенсорного датчика піщане тіло 12 розташовують на зовнішній стороні металевої трубки 1 з метою її захисту.

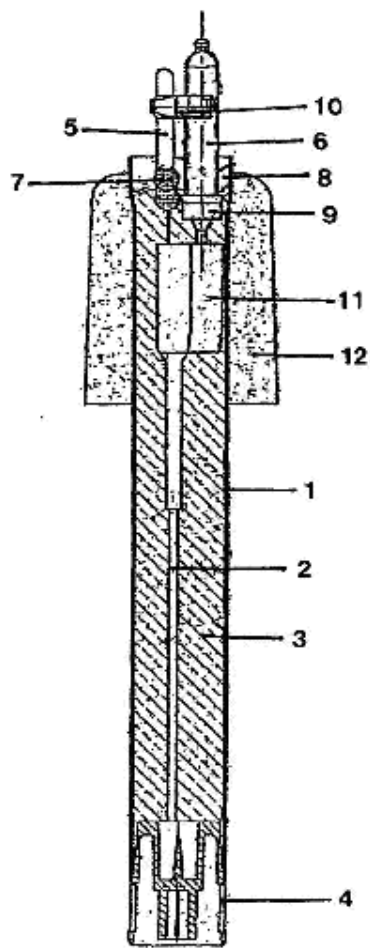
Фіг.1 показує подібну конструкцію, де зображено контактування сенсорного датчика в трубчастому носії 13. Трубчастий носій 13 виготовлено із картону і на своїй передній стороні, оберненій до піщаного тіла 12, він оточений бризковиком 14, виготовленим із формувальної суміші або цементу. Самі сенсорні елементи 5, 6 для захисту при транспортуванні та при зануренні в розплав спочатку знаходяться в металевому ковпаку 15, який при зануренні сенсора в металевий розплав розтоплюється і вивільняє сенсорні елементи 5, 6.



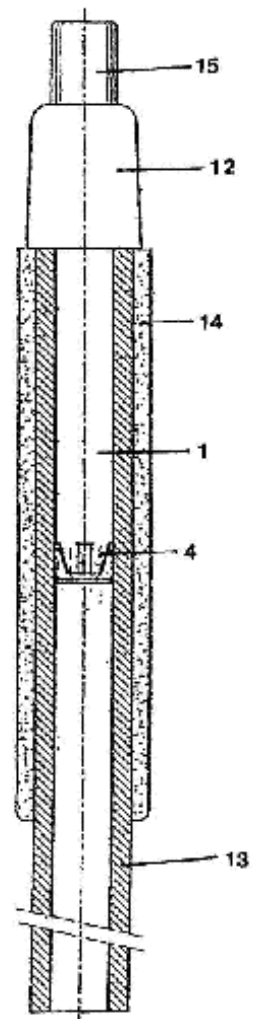
ФІГ. 1



ФІГ. 2



ФІГ. 3



ФІГ. 4