

8. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. - М.: Академкнига, 2007. - - 398с.
9. Утяшев Ф.З., Рааб Г.И. Деформационные методы получения и обработки ультрамелкозернистых и наноструктурных материалов. – Уфа: Гилем, 2013. – 376с.
10. Г.И. Рааб, К.Н. Макарычев, Р.З. Валиев. Особенности НДС при РКУП с противодавлением // Физика и техника высоких давлений. – 2005. - № 1. - С.72-79.
11. Грудев А.П., Зильберг Ю.В., Гилян В.Г. Трение и смазки при обработке металлов давлением: Справоч. изд. - М.: Металлургия, 1982. - 431с.
12. Э.И. Фахретдинова, Е.В. Бобрук, Г.Ю. Сагитова, Г.И. Рааб. Структура и свойства алюминиевого сплава системы Al-Mg-Si после обработки методом Мульти-РКУП-Конформ // Письма о материалах. – 2015. - №2. – С.202-206.
13. Fakhretdinova E., Raab G., Ryzhikov O., Valiev R. Processing ultrafine-grained Aluminum alloy using Multi-ECAP-Conform technique // 2014 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 63 012037.



УДК 621.793

А.А. Герасимова, А.Г. Радюк, А.Е. Титлянов
 ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
 технологический университет «МИСиС»
 г. Москва, Россия
 E-mail: allochka@rambler.ru
 Дата поступления: 03.10.2016

МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ И ФАЗОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА МЕДИ ДЛЯ КРИСТАЛЛИЗАТОРОВ МНЛЗ

Аннотация

В работе для повышения срока службы кристаллизаторов МНЛЗ исследовали структуру алюминиевого и хромоникелевого покрытий, состав фаз, твердость и микротвердость поверхностных слоев на меди М1.

Нанесение хромоникелевого покрытия с алюминиевым подслоем для повышения стойкости узких стенок кристаллизаторов МНЛЗ возможно при условии достижения связи пористого слоя с α -фазой или уменьшения пористости слоя.

Ключевые слова: кристаллизатор МНЛЗ, алюминиевое и хромоникелевое газотермическое покрытие, структура, фазовый состав, твердость, микротвердость.

Введение

Известно, что многие детали оборудования металлургического производства (кристаллизаторы, конвертерные и доменные фурмы и т.д.) изготавливают из меди и ее сплавов, которые имеют высокие электро- и теплопроводность [1, 2]. В то же время медь имеет низкие жаростойкость и износостойкость [3]. Опыты показали, что оксиды меди не сопротивляются тепловым ударам и разрушаются после первой же теплосмены, а также отслаиваются при испытании на трение.

Одним из способов повышения эксплуатационных свойств изделий из меди

является термодиффузионное насыщение поверхности легирующими элементами [4]. Одним из основных элементов, используемым для насыщения, является алюминий. Алитирование можно проводить, например, методом насыщения в порошковой смеси, состоящей из 50% алюминиевой пудры, 49% Al_2O_3 и 1% NH_4Cl [5]. Износостойкость алитированных образцов из меди увеличивается в 1,3 раза [6]. Однако метод диффузионного насыщения в порошковых смесях является сравнительно трудоемким и обладает низкой производительностью.

Наиболее перспективным направлением снижения интенсивности износа ра-

бочих поверхностей стенок кристаллизатора МНЛЗ в настоящее время считается нанесение различных покрытий на стенки кристаллизатора [7–9]. ООО "Корад" организовало работы по нанесению гальванического покрытия на бывшие в эксплуатации стенки кристаллизатора и провело испытания в условиях ОАО "Северсталь" [10]. В ходе испытаний наносили покрытия двух видов фирмы "КМЕ Europa Metal AG" (Германия): из никеля твердостью 220 HV, и из сплава никеля с кобальтом твердостью 400 HV. В результате получено увеличение стойкости стенок кристаллизатора по износу для обоих видов покрытия. Однако гальванические покрытия используются только на тонкостенных щелевых кристаллизаторах МНЛЗ и не применяются для толстостенных кристаллизаторов. Решить проблему повышения стойкости стенок толстостенных кристаллизаторов, может применение газотермических покрытий [11, 12]. Технологический процесс напыления позволяет получать требуемую производительность нанесения покрытия и характеризуется относительно небольшой трудоемкостью [13].

В результате напыления алюминиевого газотермического покрытия на медь и последующей термообработки образуется диффузионный слой [14] с жаростойкостью и износостойкостью, не уступающими свойствам, полученными с использованием метода диффузионного насыщения из порошков.

Как показали эксперименты, термообработка стенок с алюминиевым газотермическим покрытием в защитной среде при температуре 900 °С и времени выдержки

10 ч, необходимых для создания требуемой толщины диффузионного слоя, приводит к их короблению в результате данного процесса, которое не устраняется механическим способом [15]. Поэтому необходимо было корректировать режимы термообработки или наносить на стенки материал, не уступающий по свойствам Cu–Al диффузионному слою и не требующий термообработки. Так покрытие из никелевого сплава было нанесено на всю рабочую поверхность двух узких стенок. Требуемый класс чистоты рабочей поверхности стенок был обеспечен с помощью механической обработки. При осмотре кристаллизатора с опытными стенками после разливки 11 плавок высокомарганцевистой стали S355JR было установлено, что износ покрытия в углах нижней части стенок составил 0,6 – 0,75 мм [11].

Основная часть

В данной работе для повышения стойкости узких стенок использовали покрытие из хромоникелевого сплава. Сначала покрытие напыляли на образцы из меди М1.

Исследовали структуру покрытия, состав фаз, твердость и микротвердость поверхностных слоев.

Структура Cr-Ni слоя на образцах 1 и 2 идентична (рис. 1, 2)¹. На границе раздела «покрытие – медная основа» участков несплошного прилегания Cr-Ni слоя не наблюдается. Глубина диффузии никеля в медную основу составляет 30 мкм, глубина диффузии хрома – до 5 мкм (микронзондовое исследование).

Толщины нанесенных слоев приведены в таблице 1.

Таблица 1

Толщины нанесенных слоев исследуемых образцов

№ образца	Общая толщина нанесенных слоев, мкм			Средняя толщина Cr-Ni слоя, мкм
	средняя	min	max	
1	150	100	210	150
2	140	80	230	140

¹ В работе принимала участие С.А. Ковалева

Элементный состав фаз на образцах идентичен и представлен в таблице 2.

Таблица 2

Локальный химический состав фаз, %

Химические элементы	Cr-Ni слой		
	светлая фаза	темная фаза	серая фаза
Si	0,5		0,3-0,5
Ni	83,9-89,0	3,2-9,1	63,9-73,5
Cr	9,2-14,4	59,5-63,4	10,5-12,4
Fe	1,2-1,3		1,0-3,4
O		31,4-33,4	21,9-24,9

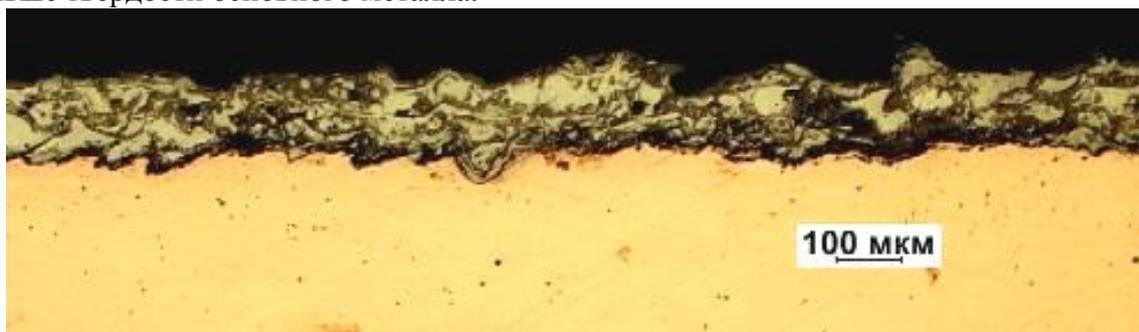
Средние значения микротвердости фаз исследуемых образцов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Средние значения микротвердости, МПа

№ образца	основа	Cr-Ni слой		
		светлая фаза	темная фаза	серая фаза
1	580	2440	9970	3900
2	580	3000	9900	4100

При твердости медной основы равной 53,2 HR15T твердость поверхностных слоев на исследованных образцах примерно одинаковая и составляет 68,9-70,0 HR15T, т.е. в 1,3 раза больше твердости основного металла.



образец 1



образец 2

Рисунок 1. Образцы медного листа с Cr-Ni напылением

В связи с тем, что для получения требуемого класса чистоты поверхности стенок необходима их механическая обработка шлифованием, необходимо увеличение толщины хромоникелевого покрытия. При толщине хромоникелевого покрытия более 0,8 мм возможно его отслоение. Поэтому для повышения прочности сцепления хромоникелевого покрытия с медной основой рассмотрели возможность использования алюминиевого подслоя. Повышение адгезии покрытия обеспечивается за счет взаимной диффузии алюминия и меди, а также диффузии никеля и хрома в медно-алюминиевые слои. Как и ранее, покрытие напыляли на образцы из меди М1 (образцы 3, 4).

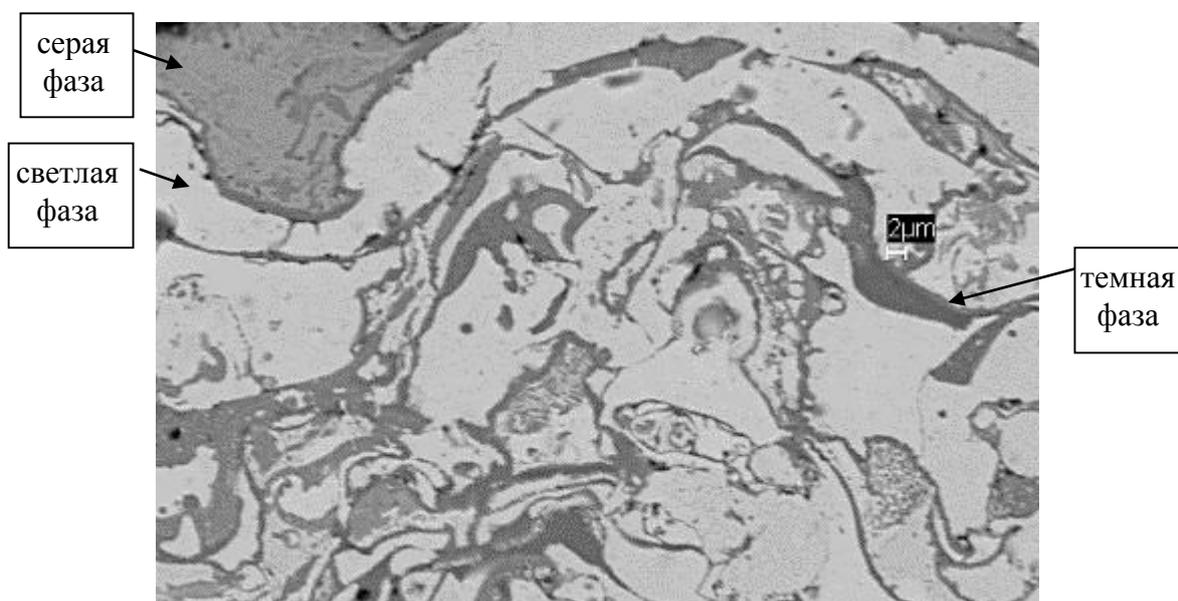
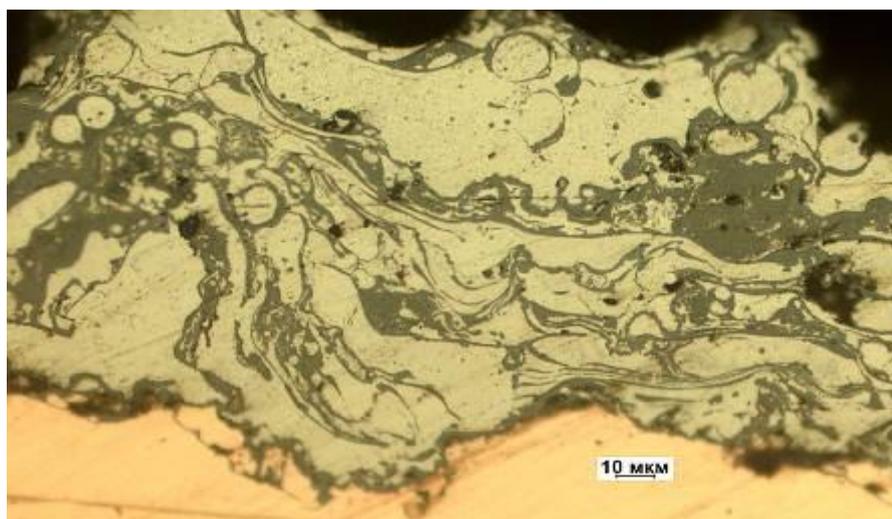


Рисунок 2. Структура Cr-Ni слоя

В поверхностном слое покрытия образцов наблюдается Cr-Ni слой идентичный слою на образцах 1 и 2. Под хромоникелевым слоем обнаружен двухфазный пористый слой и зона α -раствора алюминия и никеля в меди (рисунок 3). В пористой зоне отмечается наличие несплошностей и пор. На обоих образцах наблюдается отслоение пористого слоя от α -фазы. Кроме того, в этих участках обнаружены продукты окисления: [Cu]=80%, [O]=20% (микронзондовое исследование). На границе раздела «Cr-Ni слой – пористый слой» наблюдается плотное прилегание слоев (рисунок 4).

Толщины слоев приведены в таблице 4.

Таблица 4

Толщины нанесенных слоев исследуемых образцов*

№ образца	Общая толщина нанесенных слоев, мкм			Средняя толщина зоны α -фазы, мкм	Средняя толщина пористого слоя, мкм	Средняя толщина Cr-Ni слоя, мкм
	средняя	min	max			
3	600	550	650	340	95	130
4	600	550	650	320	95	150

* Толщины слоев указаны без учета участков несплошностей.

Элементный состав фаз Cr-Ni слоя на образцах 3, 4 полностью идентичен составу на образцах 1, 2.

Средние значения микротвердости фаз, кроме Cr-Ni слоя и медной основы, приведены в таблице 6.

Таблица 6

Средние значения микротвердости, МПа

№ образца	α-фаза	пористый слой	
		светлая фаза	серая фаза
3	940	1900	4300
4	960	1980	3800

Средние значения микротвердости фаз Cr-Ni слоя и медной основы на образцах 3, 4 соответствует значениям на образцах 1, 2.

Заключение

Результаты металлографических и фазовых исследований газотермических покрытий на меди позволяют заключить следующие:

- нанесение хромоникелевого покрытия толщиной до 0,21–0,23мм обеспечивает плотное прилегание к медной основе за счет диффузии никеля в медь на глубину 30мкм и хрома на глубину до 5 мкм, обладает достаточно высокой твердостью за счет содержания хрома около 60% в темной фазе; однако такой толщины покрытия недостаточно для нанесения на стенки кристаллизатора, а с увеличением толщины покрытия прочность его сцепления с медной основой уменьшается;

- нанесение хромоникелевого покрытия с алюминиевым подслоем приводит к образованию промежуточных α- раствора алюминия и никеля в меди и двухфазного пористого слоя, между которыми практически отсутствует сцепление, обеспечивающееся только за счет содержания никеля в α - фазе 1,5%;

- нанесение хромоникелевого покрытия с алюминиевым подслоем возможно при условии достижения связи пористого слоя с α - фазой или уменьшения пористости слоя.



Рисунок 3. Образец с алюминиевым подслоем и Cr-Ni напылением

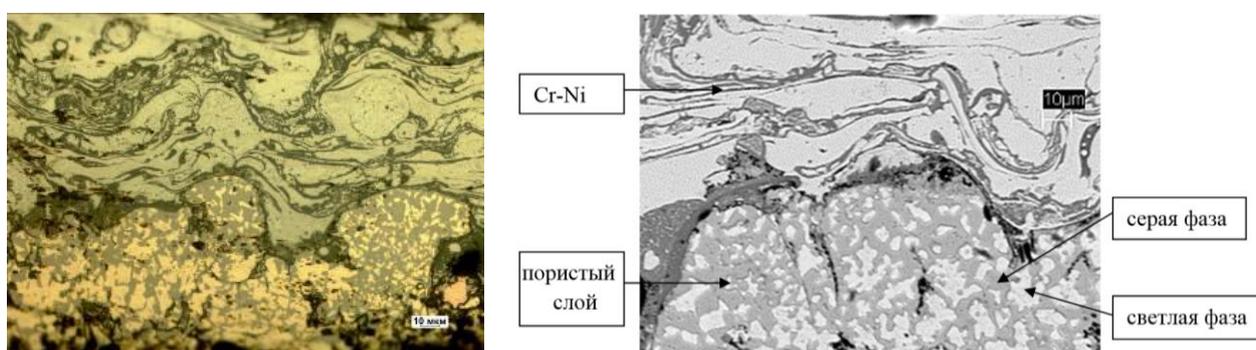


Рисунок 4. Структура покрытия

Библиографический список

1. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов / И.И. Новиков. – М.: Металлургия, 1986. – 480 С.
2. Николаев А.К. Применение жаропрочных медных сплавов в кристаллизаторах непрерывного литья слитков / А.К. Николаев, Г.В. Ашихмин // – Цветная металлургия. – 2003. – №11. – С.28–36.
3. Радюк А.Г. Формирование диффузионных слоев на поверхности меди и ее сплавов / А.Г. Радюк, А.Е. Титлянов, А.Е. Украинцев // Цветные металлы. – 2007. – №5. – С. 95–97.
4. Зайт В. Диффузия в металлах / В. Зайт. – М.: Металлургия, 1966. – 654 С.
5. Минкевич А.Н. Химико–термическая обработка металлов и сплавов / А.Н. Минкевич. – М.: Машиностроение, 1965. – 491 С.
6. Дубинин Г.Н. Жаростойкость и коррозионная стойкость меди и бронзы после алитохромирования / Г.Н. Дубинин, В.С. Соколов // Защитные покрытия на металлах. – 1979. – вып. 13. – С. 79–82.
7. Ушаков С.Н. Результаты применения кристаллизаторов с упрочняющим покрытием в слябовой МНЛЗ с вертикальным участком в электросталеплавильном цехе ОАО «ММК» / С.Н. Ушаков, Ю.М. Желнин, А.Г. Алексеев и др. // Горный журнал. Черные металлы. Специальный выпуск. – 2012. – С 49-50.
8. Лейрих И.В. Особенности разрушения покрытий гильз кристаллизаторов высокоскоростных сортовых МНЛЗ / И.В. Лейрих, А.Н. Смирнов, Е.Ю. Жибедов, Е.Н. Любименко // –Электрметаллургия. –2007. – №4. –С.29–32.
9. Зайцев А.А. Совершенствование тепловой работы кристаллизаторов машин непрерывного литья заготовок с защитными покрытиями рабочих стенок: дисс. к-та техн. наук: 05.14.04: Череповец, 2005. –104 с.
10. Куклев А.В. Российский опыт применения покрытий на медных стенках слябовых кристаллизаторов / А.В. Куклев, Ю.М. Айзин, А.А. Макрушин и др. // Сталь. – 2007. – №3. – С. 17-18.
11. Радюк А.Г. Совершенствование работы деталей металлургического оборудования из меди напылением газопламенных покрытий / А.Г. Радюк, А.Е. Титлянов // Сталь. – 2011. – №3. – с. 7–9.
12. Эффективный метод плазменного нанесения жароизносостойкого покрытия на медную основу / М.В. Ильичев, Э.Х. Исакаев, Г. А. Желобцова и др. // Металлург. –2002. –№ 2. –С.55–57.
13. Поляк М.С. Технология упрочнения: в 2-х т. / М. С. Поляк. - М.: Машиностроение, 1995. – 832 С. ISBN 5-217-02810-6, Т.1.
14. Радюк А.Г. Свойства поверхностного слоя на меди, образующегося после нанесения и термообработки алюминиевого газотермического покрытия / А.Г. Радюк, А.Е. Титлянов, Э.М. Самедов // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. – 2007. – №3. – с. 70–74.
15. Герасимова А.А. Создание диффузионного слоя на узких стенках кристаллизаторов МНЛЗ с использованием алюминиевого газотермического покрытия / А.А. Герасимова, А.Г. Радюк, А.Е. Титлянов // Изв. ВУЗов. Чёрная металлургия. – 2015. Т.58. –№3. – С.174–176.