

УДК 621.793

СОЗДАНИЕ ДИФФУЗИОННОГО СЛОЯ НА УЗКИХ СТЕНКАХ КРИСТАЛЛИЗАТОРОВ МНЛЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛЮМИНИЕВОГО ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ*

Герасимова А.А., к.т.н., доцент, ученый секретарь кафедры инжиниринга технологического оборудования (allochka@rambler.ru)

Радюк А.Г., д.т.н., профессор, вед. научный сотрудник кафедры технологии и оборудования трубного производства (radjuk@rambler.ru)

Титлянов А.Е., к.т.н., старший научный сотрудник кафедры технологии и оборудования трубного производства

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. В работе для повышения срока службы кристаллизаторов МНЛЗ на их отработанных узких стенках из меди М1 и медного сплава МН2,5КрХ были созданы диффузионные слои напылением алюминия толщиной около 1,5 мм с последующим диффузионным отжигом при $t = 8000$ °С в течение 10 ч в окислительной среде. Установлено, что на поверхности меди М1 наблюдается упрочняющий диффузионный слой толщиной до 1,5 мм, а сплава МН2,5КрХ – 0,6 – 1,4 мм, что объясняется сдерживанием диффузионного процесса содержащимися в нем легирующими элементами с последующей термической обработкой. В качестве основных показателей работоспособности диффузионного слоя использовали его толщину и микротвердость. При проведении анализа исследованных образцов с покрытием установлена целесообразность нанесения на рабочие узкие стенки кристаллизатора алюминиевого газотермического покрытия с последующей термической обработкой в защитной среде по скорректированным режимам и испытание кристаллизатора на МНЛЗ с оценкой состояния стенок в процессе эксплуатации и изменения качества разливаемого металла.

Ключевые слова: кристаллизатор МНЛЗ, узкая стенка, газотермическое покрытие, термообработка, диффузионный слой.

Известно, что многие детали оборудования металлургического производства (кристаллизаторы, конвертерные и доменные фурмы и т.д.) изготавливают из меди и ее сплавов, которые имеют высокую электро- и теплопроводность [1]. В то же время медь имеет низкую жаростойкость и износостойкость [2]. 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 [3]. Одним из основных элементов, используемых 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 [4].

Испытание меди марки М1 с покрытием на окисление при 850 °С на воздухе показало, что термодиффузионное алитирование является перспективной защитой меди от окисления [5]. Алитированные образцы окисляются значительно медленнее, быстро наступает стабилизация процесса. По-видимому, их окисление происходит по логарифмической зависимости. Образ-

цы алитированной меди после окисления имеют плотный и прочный оксидный слой, который не отслаивается в условиях теплосмен.

Что касается износостойкости, то у алитированных образцов из меди она увеличивается в 1,3 раза [6].

Однако метод диффузионного насыщения в порошковых смесях является сравнительно трудоемким и обладает низкой производительностью. В настоящее время для получения диффузионных слоев на деталях металлургического оборудования применяется метод газотермического напыления покрытий с последующей термообработкой [7]. Стандартное оборудование для напыления таких покрытий является сравнительно компактным и дешевым, ничем не лимитируются размеры покрываемых деталей и возможно напыление локальных и односторонних покрытий [8]. Технологический процесс напыления позволяет получать требуемую производительность нанесения покрытия и характеризуется относительно небольшой трудоемкостью [9].

В результате напыления газотермических покрытий на медь и ее сплавы и последующей термообработки образуется диффузионный слой [10] с жаростойкостью и износостойкостью, не уступающими свойствам, полученным с использованием метода диффузионного насыщения из порошков и необходимыми для повышения срока службы оборудования металлургического производства.

* В работе принимали участие А.Е. Кузнецов, Е.С. Клименко, Н.И. Крикунов, А.А. Петухов, Н.В. Андросов

В настоящее время на ряде отечественных заводов в качестве материалов для изготовления стенок кристаллизаторов МНЛЗ используют медь марки М1, а также медно-никелевый сплав МН2,5КоКрХ. Поэтому для исследований использовали отработанные узкие стенки кристаллизаторов из этих материалов.

В работе диффузионные слои создавали на поверхности меди М1 и медного сплава МН2,5КоКрХ напылением алюминия толщиной около 1,5 мм с последующим диффузионным отжигом при $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 ч в окислительной среде.

Было установлено, что на поверхности меди М1 наблюдается упрочняющий диффузионный слой толщиной до 1,5 мм, а сплава МН2,5КоКрХ – толщиной 0,6 – 1,4 мм, что объясняется сдерживанием диффузионного процесса содержащимися в нем легирующими элементами. В любом случае толщина диффузионного слоя не превышает толщину напыляемого покрытия.

Известно, что ресурс работы диффузионного слоя, создаваемого на медных деталях металлургического оборудования, определяется, прежде всего, его толщиной. Увеличение толщины напыляемого покрытия, а также повышение температуры и времени термообработки, как правило, приводят к увеличению толщины диффузионного слоя. Однако увеличение толщины напыляемого покрытия сопровождается снижением его адгезии, а повышение температуры термообработки – сильным окислением покрытия и непокрытых участков медной основы. В связи с этим для увеличения толщины диффузионного слоя диффузионный отжиг покрытий на меди проводили в защитной среде (95 % N_2 + 5 % H_2 или 100 % H_2) при температурах 800 – 900 $^{\circ}\text{C}$ в течение 10 ч.

В работе исследовали образцы из меди М1с алюминиевым покрытием. Маркировка образцов: № 1 – без диффузионного отжига, остальные – после диффузионного отжига (см. таблицу).

В результате исследований установлено, что:

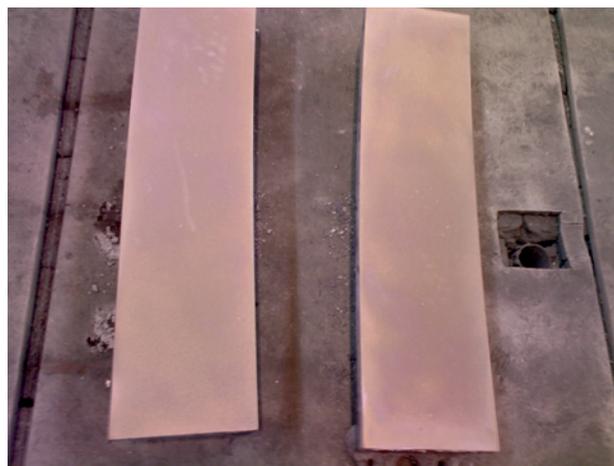
- существуют режимы термообработки, обеспечивающие получение диффузионного слоя на поверхности медных образцов без язвин и размывов, толщиной более 4,0 мм и высокой твердости;
- увеличение толщины напыляемого покрытия и повышение температуры термообработки, как

правило, приводят к увеличению толщины диффузионного слоя;

- изменение защитной среды с 95 % N_2 + 5 % H_2 на 100 % H_2 практически не изменяет толщину диффузионного слоя;
- максимальная толщина диффузионного слоя $h_{\text{д.с.}} = 4,0 - 4,6$ мм достигается при $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $h_{\text{п}} = 2,5$ мм;
- микротвердость диффузионного слоя в 2 – 6 раз превосходит микротвердость меди и составляет 1140 – 3880 МПа против 460 – 590 МПа на медной основе.

Далее на поверхность двух пар выведенных из эксплуатации узких стенок кристаллизаторов было нанесено алюминиевое газотермическое покрытие толщиной около 2,0 мм. Одна пара прошла термообработку в защитной среде (95 % N_2 + 5 % H_2) при температуре 800 $^{\circ}\text{C}$ в течение 10 ч, а другая в защитной среде (100 % H_2) при температуре 900 $^{\circ}\text{C}$ в течение 10 ч (см. рисунок).

В результате исследований образцов из стенки первой пары толщина диффузионного слоя составила 0,9 – 1,2 мм, а его микротвердость – 1650 – 3250 МПа.



Стенки кристаллизатора после термообработки в защитной среде (100 % H_2) при температуре 900 $^{\circ}\text{C}$ в течение 10 ч

Walls of the mold after heat treatment in a protective atmosphere (100 % H_2) at temperature of 900 $^{\circ}\text{C}$ for 10 hours

Влияние толщины алюминиевого покрытия, режима термообработки и защитной среды на толщину и микротвердость диффузионного слоя

Номер образца	$h_{\text{п}}$, мм	t , $^{\circ}\text{C}$ / τ , ч	Среда	$h_{\text{д.с.}}$, мм	Микротвердость, H_m , МПа
1	1,1 – 1,5	–	–	–	310
2	1,0	800/10	95 % N_2 + 5 % H_2	0,7 – 0,9	1650 – 3010
3	1,5	850/10	100 % H_2	3,8 – 4,0	1490 – 3880
4	1,0	900/10	95 % N_2 + 5 % H_2	2,3 – 2,4	1180 – 2100
5	1,0	900/10	100 % H_2	2,6 – 3,0	1420 – 1510
6	1,5	900/10	100 % H_2	3,3 – 4,0	1350 – 2750
7	2,5	900/10	95 % N_2 + 5 % H_2	4,0 – 4,6	1140 – 3330

Однако такой толщины недостаточно для механической обработки поверхности стенок со стороны покрытия и получения остаточных значений толщин, обеспечивающих значительное увеличение их срока службы.

Осмотр второй пары стенок показал, что их термообработка в защитной среде при температуре 900 °С и времени выдержки 10 ч приводит к короблению в результате данного процесса, которое не устраняется механическим способом.

Целесообразно нанесение на рабочие узкие стенки кристаллизатора алюминиевого газотермического покрытия с последующей термической обработкой в защитной среде по скорректированным режимам и испытание кристаллизатора на МНЛЗ с оценкой состояния стенок в процессе эксплуатации и изменения качества разливаемого металла.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.
- Радюк А.Г., Титлянов А.Е., Украинцев А.Е. Формирование диффузионных слоев на поверхности меди и ее сплавов // Цветные металлы. 2007. № 5. С. 95 – 97.
- Зайт В. Диффузия в металлах – М.: Металлургия, 1966. – 654 с.
- Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов – М.: Машиностроение, 1965. – 491 с.
- Вавиловская Н.Г., Тимонина Л.Г. Окалиностойкость и сопротивление истиранию меди, диффузионно-насыщенной алюминием, никелем, цирконием // Защитные покрытия на металлах. 1971. Вып. 5. С. 177 – 179.
- Дубинин Г.Н., Соколов В.С. Жаростойкость и коррозионная стойкость меди и бронзы после алитохромирования // Защитные покрытия на металлах. 1979. Вып. 13. С. 79 – 82.
- Радюк А.Г., Титлянов А.Е. Совершенствование работы деталей металлургического оборудования из меди напылением газопламенных покрытий // Сталь. 2011. № 3. С. 7 – 9.
- Какуевичкий В.А. Применение газотермических покрытий при изготовлении и ремонте машин. – Киев: Техника, 1989. – 174 с.
- Поляк М.С. Технология упрочнения: в 2-х томах. Т.1. – М.: Машиностроение, 1995. – 832 с.
- Радюк А.Г., Титлянов А.Е., Самедов Э.М. Свойства поверхностного слоя на меди, образующегося после нанесения и термообработки алюминиевого газотермического покрытия // Изв. вуз. Цветная металлургия. 2007. № 3. С. 70 – 74.

Поступила 21 января 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2015. Vol. 58. No. 3, pp. 174–176.

CREATING A DIFFUSION LAYER ON THE NARROW SIDES OF THE MOLD OF CONTINUOUS CASTING MACHINE USING ALUMINUM THERMAL SPRAY COATINGS

Gerasimova A.A., Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Academic Secretary of the Chair “ITO” (allochka@rambler.ru)

Radyuk A.G., Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Technology and Equipment for Pipe Production”

Titlyanov A.E., Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Chair “Technology and Equipment for Pipe Production”

National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS) (4, Leninskii pr., Moscow, 119049, Russia)

Abstract. To increase the service life of molds of CCM, there were created diffusion layers on their worked narrow sides of copper M1 and copper alloy MN2.5KoKrKh by sputtering of aluminum layer about 1.5 mm with subsequent diffusion annealing at $T = 800$ °C during 10 hours in an oxidizing atmosphere. It was found that on the copper surface of M1 it was observed hardening diffusion layer with thickness up to 1.5 mm, and of alloy MN2.5KoKrKh – 0.6 to 1.4 mm, that can be explained by the deterrence of diffusion process of contained alloying elements at subsequent thermal treatment. As the main indicators of the health of the diffusion layer authors used its thickness and microhardness. During the analysis of the coated samples the feasibility of the application working on the narrow wall of the mold with aluminum thermal spray coating was established, followed by heat treatment in a protective atmosphere adjusted modes. The authors tested the mold of continuous casting machine with the assessment of the condition of the walls in the process of operation and changes in the quality of cast metal.

Keywords: mold, narrow wall, thermal spray coating, heat treatment, diffusion layer.

REFERENCES

- Novikov I.I. *Teoriya termicheskoi obrabotki metallov* [Theory of heat treatment of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1978. 392 p. (In Russ.)

- Radyuk A.G., Titlyanov A.E., Ukraintsev A.E. Formation of the diffusion layers on the surface of copper and its alloys. *Tsvetnye metally*. 2007, no. 5, pp. 95–97. (In Russ.)
- Seith Wolfgang. *Diffusion in Metallen*. Platzwechselreaktionen. Springer Verl., 1955. (Russ.ed.: Seith W. *Diffuziya v metallakh*. Moscow: Metallurgiya, 1966. 654 p).
- Minkevich A.N. *Khimiko-termiteskaya obrabotka metallov i splavov* [Chemical thermal treatment of metals and alloys]. Moscow: Mashinostroenie, 1965. 491 p. (In Russ.)
- Vavilovskaya N.G., Timonina L.G. Scaling and abrasion resistance of copper, diffusion-saturated by aluminum, nickel, zirconium. *Zashchitnye pokrytiya na metallakh*. 1971. Issue 5, pp. 177–179. (In Russ.)
- Dubin G.N., Sokolov V.S. Heat resistance and corrosion resistance of copper and bronze after alite chromizing. *Zashchitnye pokrytiya na metallakh*. 1979. Issue 13, pp. 79–82. (In Russ.)
- Radyuk A.G., Titlyanov A.E. Improving the performance of the details of metallurgical equipment of copper thermal spray coatings. *Stal'*. 2011, no. 3, pp. 7–9. (In Russ.)
- Kakuevitskii V.A. *Primenenie gazotermicheskikh pokrytii pri izgotovlenii i remonte mashin* [The use of thermal spray coatings in production and repairs of machines]. Kiev: Tekhnika, 1989. 174 p. (In Russ.)
- Polyak M.S. *Tekhnologiya uprochneniya: v 2-kh t.* [Hardening technology, vols 1–2]. Vol. 1. Moscow: Mashinostroenie, 1995. 832 p. (In Russ.)
- Radyuk A.G., Titlyanov A.E., Samedov E.M. Properties of the surface layer of copper formed after application and heat treatment of aluminum thermal spray coatings. *Izv. VUZov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2007, no. 3, pp. 70–74. (In Russ.)

Acknowledgements. The work was performed with the participation of Kuznetsov A.E., Klimenko E.S., Krikunov N.I., Petukhov A.A., Androsov N.V.

Received January 21, 2015.