

УДК 621.793

СОЗДАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОГО СЛОЯ НА УЗКИХ СТЕНКАХ КРИСТАЛЛИЗАТОРОВ МНЛЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛЮМИНИЕВОГО И ХРОМОНИКЕЛЕВОГО ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

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

*Радюк А.Г., д.т.н., профессор, ведущий 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. Для повышения срока службы кристаллизаторов МНЛЗ на их узких стенках из меди М1 перед последним ремонтом создан жаростойкий износостойкий слой напылением алюминиевого и хромоникелевого покрытий. Предварительно исследована структура покрытий, состав фаз, твердость и микротвердость поверхностных слоев. Хромоникелевое газотермическое покрытие толщиной 0,5 – 0,6 мм нанесено на поверхность пары узких стенок толстостенного кристаллизатора. Для получения требуемого класса чистоты поверхности стенок необходима их механическая обработка шлифованием, требуется проведение работ по увеличению толщины хромоникелевого покрытия. При толщине покрытия более 0,8 мм возможно его отслоение. Поэтому для повышения прочности сцепления хромоникелевого покрытия с медной основой рассмотрена возможность использования алюминиевого подслоя. Таким образом, 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, узкая стенка, алюминиевое и хромоникелевое газотермические покрытия, жаростойкий износостойкий слой, структура, фазовый состав, микротвердость.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-7-443-448

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, 2]. В то же время медь имеет низкую жаро- 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, 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 [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 рабочих 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 фирмы KME Europa Metal AG (Германия) двух видов: 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 термооб-

работки образуется диффузионный слой [14] с жаростойкостью и износостойкостью, не уступающими свойствам, полученным 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, необходимым 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 нуждающийся в термообработке. Так покрытие из никелевого сплава было нанесено на всю рабочую поверхность двух узких стенок. Необходимый класс чистоты рабочей поверхности стенок был обеспечен с помощью механической обработки. При осмотре кристаллизатора с опытными стенками после разливки 11 плавок высокомарганцовистой стали S355JR было установлено, что износ покрытия в углах нижней части стенок составил 0,60 – 0,75 мм [11].

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 (микронное исследование).

Толщина нанесенных слоев приведена в табл. 1.

Локальный химический анализ фаз диффузионных слоев проведен на растровом электронном микроскопе (диапазон анализируемых элементов от Be до U, диаметр зонда ~1 мкм, предел чувствительности 0,1 %).

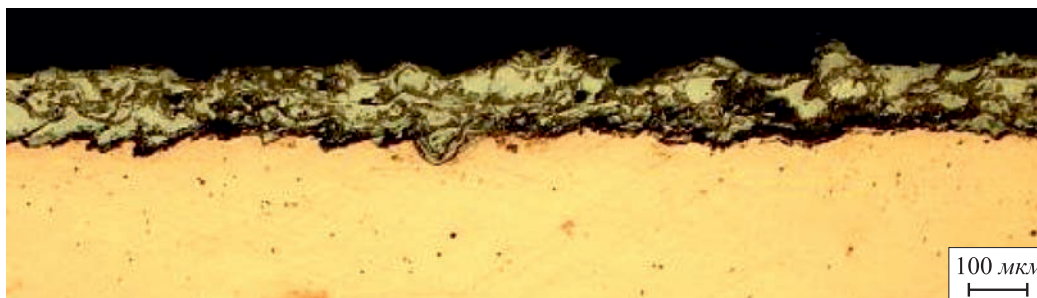
Покрытие на образцах с Cr–Ni слоем состоит из трех фаз: темной, содержащей наибольшее количество хрома и кислорода: [Cr] до 63,4 %, [O] до 33,4 %, [Ni] = 3,2 – 9,1 %; светлой, в составе которой обнаружено максимальное количество никеля (до 89 %) и серой фазы: [Ni] = 63,9 – 73,5 %, [Cr] до 12,4 %, [O] = 22,0 – 24,9 %, [Fe] до 3,4 %, [Si] = 0,3 – 0,5 %.

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

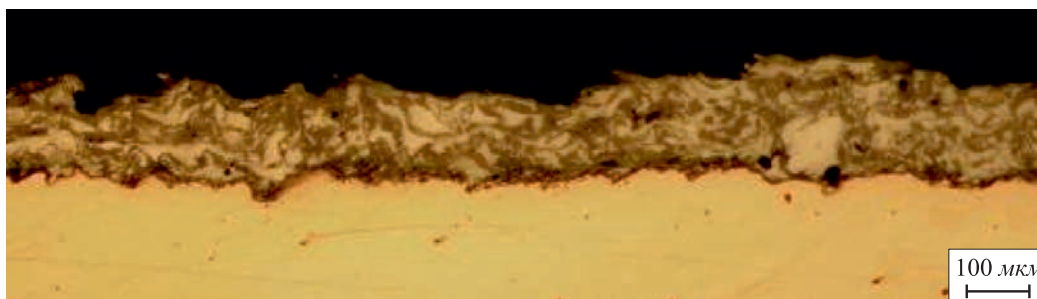
Средние значения микротвердости фаз исследуемых образцов приведены в табл. 3.

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.

Хромоникелевое газотермическое покрытие толщиной 0,5 – 0,6 мм с исследованными выше структурой и



Образец 1



Образец 2

Рис. 1. Образцы медного листа с Cr–Ni напылением

Fig. 1. Structure of copper sheet with Cr–Ni layer

¹ В работе принимала участие С.А. Ковалева.

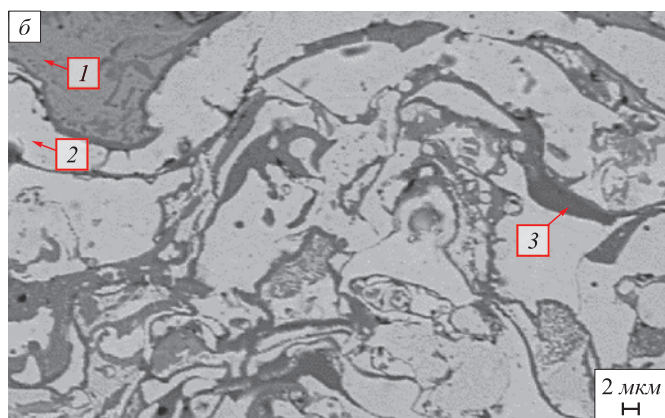
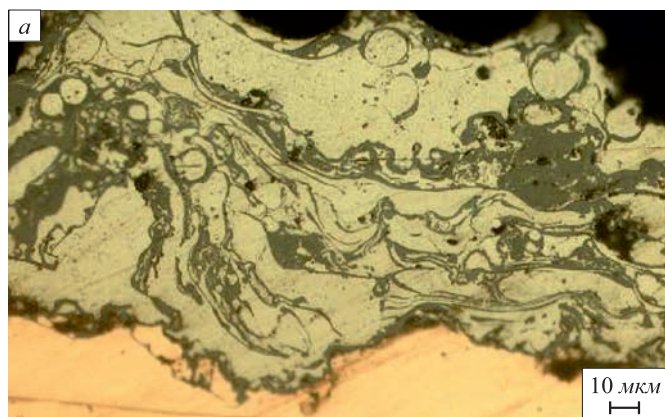


Рис. 2. Структура Cr–Ni слоя:
1 – серая фаза; 2 – светлая фаза; 3 – темная фаза

Fig. 2. Structure of Cr–Ni layer:
1 – gray phase; 2 – light phase; 3 – dark phase

свойствами было нанесено на поверхность пары узких стенок толстостенного кристаллизатора (рис. 3)¹.

В связи с тем, что для получения требуемого класса чистоты поверхности стенок необходима их механическая обработка шлифованием, требуется проведение работ по увеличению толщины хромоникелевого покрытия. При толщине хромоникелевого покрытия более 0,8 мм возможно его отслоение. Поэтому для повышения прочности сцепления хромоникелевого покрытия с медной основой рассмотрена возможность исполь-

Таблица 1

Толщина нанесенных слоев исследуемых образцов

Table 1. Thicknesses of the deposited layers of the samples

Номер образца	Общая толщина нанесенных слоев, мкм			Средняя толщина Cr–Ni слоя, мкм
	средняя	минимальная	максимальная	
1	150	100	210	150
2	140	80	230	140

¹ В работе принимал участие Н.И. Крикунов.

Таблица 2

Локальный химический состав фаз, %

Table 2. Areal chemical composition of phases, %

Элемент	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

Таблица 3

Средние значения микротвердости, МПа

Table 3. Average values of microhardness, МПа

Номер образца	Основа	Cr–Ni слой		
		светлая фаза	темная фаза	серая фаза
1	580	2440	9970	3900
2	580	3000	9900	4100

зования 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).

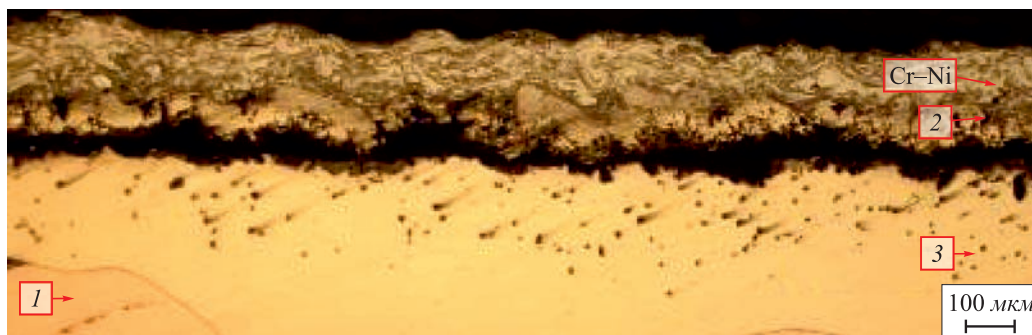


Рис. 3. Стенка кристаллизатора после напыления хромоникелевого покрытия

Fig. 3. Wall of the mold after chrome-nickel coating

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 (рис. 4). В пористой зоне отмечается наличие несплошностей и пор. На обоих образцах наблюдает-

ся 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 (рис. 5). Толщина слоев приведена в табл. 4.



Образец 3

Рис. 4. Образец с алюминиевым подслоем и Cr–Ni напылением:
1 – медная основа; 2 – пористый слой; 3 – α -фаза

Fig. 4. Sample with aluminum intermediate layer and Cr–Ni coating:
1 – copper base; 2 – porous layer; 3 – α -phase

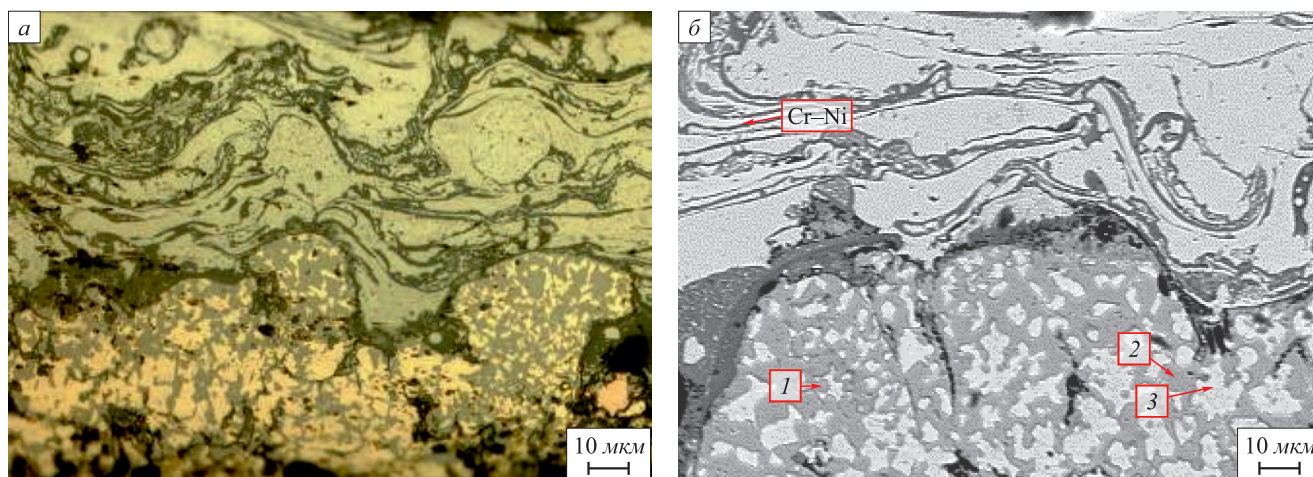


Рис. 5. Структура покрытия:
1 – пористый слой; 2 – серая фаза; 3 – светлая фаза

Fig. 5. Coating structure:
1 – porous layer; 2 – grey phase; 3 – light phase

Таблица 4

Толщина нанесенных слоев исследуемых образцов*

Table 4. Thicknesses of the deposited layers of the samples*

Номер образца	Общая толщина нанесенных слоев, мкм			Средняя толщина зоны α -фазы, мкм	Средняя толщина пористого слоя, мкм	Средняя толщина Cr–Ni слоя, мкм
	средняя	минимальная	максимальная			
3	600	550	650	340	95	130
4	600	550	650	320	95	150

* Толщина слоев указана без учета участков несплошностей.

Светлая фаза пористой зоны по составу соответствует α -фазе, но отличается большим содержанием никеля (до 6,1 %). В составе серой фазы обнаружены [Ni], [Al], [Cu], [Si], [Cr], [Fe].

Элементный состав фаз, кроме Cr–Ni слоя, представлен в табл. 5.

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 табл. 6.

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

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 480 С.
- Николаев А.К., Ашихмин Г.В. Применение жаропрочных медных сплавов в кристаллизаторах непрерывного литья слитков // Цветная металлургия. 2003. № 11. С. 28 – 36.
- 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.
- 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.
- Ушаков С.Н., Желнин Ю.М., Алексеев А.Г. и др. Результаты применения кристаллизаторов с упрочняющим покрытием в слябовой МНЛЗ с вертикальным участком в электросталеплавильном цехе ОАО «ММК» // Горный журнал. Черные металлы. Специальный выпуск. 2012. № 3. С. 49 – 50.
- Лейрих И.В., Смирнов А.Н., Жибоедов Е.Ю., Любименко Е.Н. Особенности разрушения покрытий гильз кристаллизаторов высокоскоростных сортовых МНЛЗ // Электрометаллургия. 2007. № 4. С. 29 – 32.
- Зайцев А.А. Совершенствование тепловой работы кристаллизаторов машин непрерывного литья заготовок с защитными покрытиями рабочих стенок: Дисс. ... к-та техн. наук. – Череповец, 2005. – 104 с.
- Куклев А.В., Айзин Ю.М., Макрушин А.А. и др. Российский опыт применения покрытий на медных стенках слябовых кристаллизаторов // Сталь. 2007. № 3. С. 17 – 18.

Таблица 5

Локальный химический состав фаз

Table 5. Areal chemical composition of phases

Элемент	Химический состав фаз, %		
	α -фаза	пористый слой	
		светлая фаза	серая фаза
Al	6,4	6,4 – 7,1	22,1 – 22,8
Si	–	–	2,4
Cu	92,1	87,3 – 89,9	17,3 – 19,3
Ni	1,5	4,1 – 6,1	55,2 – 56,1
Cr	–	–	0,4 – 0,9
Fe	–	–	0,4 – 0,6

Таблица 6

Средние значения микротвердости, МПа

Table 6. Average values of microhardness, MPa

Номер образца	α -фаза	Пористый слой	
		светлая фаза	серая фаза
3	940	1900	4300
4	960	1980	3800

- Радюк А.Г., Титлянов А.Е. Совершенствование работы деталей металлургического оборудования из меди напылением газопламенных покрытий // Сталь. 2011. № 3. С. 7 – 9.
- Ильичев М.В., Исакаев Э.Х., Желобцова Г. А. и др. Эффективный метод плазменного нанесения жароизносостойкого покрытия на медную основу // Металлург. 2002. № 2. С. 55 – 57.
- 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.
- Герасимова А.А., Радюк А.Г., Титлянов А.Е. Создание диффузионного слоя на узких стенках кристаллизаторов МНЛЗ с использованием алюминиевого газотермического покрытия // Изв. вуз. Черная металлургия. 2015. Т. 58. № 3. С. 174 – 176.

Поступила 24 февраля 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2016. Vol. 59. No. 7, pp. 443–448.

CREATION OF WEAR-RESISTANT LAYERS ON THE NARROW WALLS OF A CONTINUOUS CASTING MOLD WITH ALUMINUM AND CHROME-NICKEL GAS-THERMAL COATINGS

A.A. Gerasimova, A.G. Radyuk, A.E. Titlyanov

National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS),
Moscow, Russia

Abstract. The heat- and wear-resistant layer was created by sputtering aluminum and chromium-nickel coatings to increase service life of continuous casting mold on its narrow sides from M1 copper before the last renovation. Previously, the authors have investigated the

structure of the coatings, composition phases, hardness and microhardness of the surface layers. Chrome-nickel thermal spray coating with thickness of 0.5 – 0.6 mm was deposited on the surface of the pair of narrow walls of thick-walled mold. Machining by grinding is necessary to obtain the required cleanliness class of the walls surface, and it is required to increase the thickness of the chrome-nickel coating. When the chrome-nickel coating thickness is more, than 0.8 mm it can be detached. Therefore, to increase the adhesive strength of the chrome-nickel coating with a copper basis the use of aluminum un-

derlayer is considered. As a result, the application of a chrome-nickel coating with aluminum layer can be used to increase the resistance of the narrow walls of a continuous casting mold if there is interaction of the porous layer with α -phase or the porosity reduction of the layer.

Keywords: mold, narrow wall, aluminum and chrome-nickel gas-thermal coating, wear layer, structure, phase composition, microhardness.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-7-443-448

REFERENCES

1. Novikov I.I. *Teoriya termicheskoi obrabotki metallov* [Theory of heat treatment of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 480 p. (In Russ.).
2. Nikolaev A.K., Ashikhmin G.V. Use of the heat-resistant copper alloys in molds of ingots continuous casting. *Tsvetnaya metallurgiya*. 2003, no. 11, pp. 28–36. (In Russ.).
3. Radyuk A.G., Titlyanov A.E., Ukrainsev A.E. Formation of diffusion layers on the surface of copper and its alloys. *Tsvetnye metally*. 2007, no. 5, pp. 95–97. (In Russ.).
4. Seith Wolfgang. *Diffusion in Metallen. Platzwechselreaktionen*. Springer Verl., 1955. (Russ.ed.: Seith W. *Diffuziya v metallakh*. Moscow: Metallurgiya, 1966, 654 p).
5. Minkevich A.N. *Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov i splavov* [Chemical heat treatment of metals and alloys]. Moscow: Mashinostroenie, 1965, 491 p. (In Russ.).
6. Dubinin G.N., Sokolov V.S. The heat resistance and the corrosion resistance of copper and bronze after alite chromizing. *Zashchitnye pokrytiya na metallakh*. 1979, Issue 13, pp. 79–82. (In Russ.).
7. Ushakov S.N., Zhelnin Yu.M., Alekseev A.G., Pekhterev S.V., Yarovoi V.N. The results of applying the mold with a reinforcing coating in the slab continuous casting machine with a vertical plot in the arc-furnace melting shop of JSC “MMK”. *Gornyi zhurnal. Chernye metally*. 2012, no. 3, Spec. Issue, no. 3, pp. 49–50. (In Russ.).
8. Leirikh I.V., Smirnov A.N., Zhiboedov E.Yu., Lyubimenko E.N. Features of damage of coatings of molds liners of high speed billet CCM. *Elektrometallurgiya*. 2007, no. 4, pp. 29–32. (In Russ.).
9. Zaitsev A.A. *Sovershenstvovanie teplovoi raboty kristallizatorov mashin nepreryvnogo lit'ya zagotovok s zashchitnymi pokrytiami rabochikh stenok: diss. ... kand. tekhn. nauk* [Improvement of thermal operation of molds of continuous casting machines with protective coatings of working walls: Cand. Tech. Sci. Diss.]. Cherepovets, 2005, 104 p. (In Russ.).
10. Kuklev A.V., Aizin Yu.M., Makrushin A.A., Gudkov A.V., Serebryakov E.Yu. Russian experience with coatings on copper slab-mold walls. *Steel in Translation*. 2007, vol. 37, no. 3, pp. 264–265.
11. Radyuk A.G., Titlyanov A.E. Improving the performance of parts of metallurgical equipment from copper-coated gas-flame coatings. *Stal'*. 2011, no. 3, pp. 7–9. (In Russ.).
12. Il'ichev M.V., Isakaev E.Kh., Zhelobtsova G.A., Alekseeva L.E., Filippov G.A. Efficient method for the plasma deposition of a heat- and wear-resistant coating on a copper substrate. *Metallurgist*. 2002, vol. 46, no. 2, pp. 56–61.
13. Polyak M.S. *Tekhnologiya uprochneniya: v 2-kh t.* [Technology of hardening, vols. 1-2]. Vol. 1. Moscow: Mashinostroenie, 1995, 832 p. (In Russ.).
14. Radyuk A.G., Titlyanov A.E., Samedov E.M. The properties of the surface layer on copper, formed after application and heat treatment of aluminum thermal spray coatings. *Izv. VUZov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2007, no. 3, pp. 70–74. (In Russ.).
15. Gerasimova A.A., Radyuk A.G., Titlyanov A.E. Creating a diffusion layer on the narrow sides of the mold of continuous casting machine using aluminum thermal spray coatings. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015, vol. 58, no. 3, pp. 174–176. (In Russ.).

Acknowledgements. The work was performed with the participation of N.I. Krikunov.

Information about the authors:

A.A. Gerasimova, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Academic Secretary of the Chair “Engineering of Technological Equipment” (allockha@rambler.ru)

A.G. Radyuk, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Leading Researcher of the Chair “Technology and Equipment for Pipe Production” (radjuk@rambler.ru)

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

Received February 24, 2016