

УДК 621.793

DOI: 10.15587/1729-4061.2018.134337

Разработка электродуговых псевдосплавных покрытий для упрочнения медных стенок кристаллизаторов

Ю. С. Борисов, Н. В. Вигилянская, И. А. Демьянов, А. П. Грищенко

На підставі вимог, що пред'являються до захисних покриттів кристалізаторів, були визначені матеріали псевдосплавів для нанесення покриттів з двох дротів. Одним з дротів є мідний, який забезпечує підтримку достатньої теплопровідності шару, а другий складається з матеріалу, що забезпечує зносостійкість покриття. В якості другого дроту використовувалися дроти NiCr, Mo, Ti і порошковий дріт, що складається з сталеві оболонки та наповнювача – порошку FeB. На підставі розрахункових даних по теплопровідності покриттів з урахуванням коефіцієнтів тепловіддачі, виконана розрахункова оцінка впливу цих покриттів на теплові процеси в кристалізаторі (температуру поверхні стінки, інтенсивність відводу тепла від стінки). Електродуговим напиленням отримані псевдосплавні покриття з рівномірним розподілом компонентів, одним з яких є мідь, твердістю 1320–1460 МПа, а другим – зміцнюючий компонент NiCr, твердістю 2440 МПа; Mo, твердістю 5350 МПа; Ti, твердістю 7540 МПа; FeB, твердістю 7050 МПа.

В результаті вимірювань коефіцієнта термічного розширення покриттів встановлено, що найбільш близьким до коефіцієнта термічного розширення міді є покриття Cu-NiCr, далі Cu-ПП (FeB), Cu-Ti і Cu-Mo. Стійкість псевдосплавних покриттів до абразивного зношування при кімнатній температурі перевищує чисту мідь в 1,4–2,3 рази. Випробування псевдосплавних покриттів на опір зношуванню при нагріванні до 350 °C показали, що зносостійкість покриттів Cu-NiCr і Cu-ПП (FeB) перевищує стійкість чистої міді в 4,5 і 22 рази, відповідно. Гаряча твердість покриття Cu-NiCr в діапазоні температур 20–400 °C перевищує твердість чистої міді в 3 рази

Ключові слова: стінка кристалізатора, електродугове напилення, псевдосплавне покриття, тепловий потік

1. Введение

Эффективным и экономичным путем повышения долговечности деталей, работающих в сложных условиях высоких температур, агрессивной среды, механического износа, является создание на поверхностях прочных и износостойких слоев.

К таким деталям относятся элементы металлургического оборудования – кристаллизаторы машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ).

В технологическом процессе непрерывного литья стали кристаллизатору отведена одна из самых основных функций – формирование слитка требуемой

толщины и прочности [1]. Основное требование к кристаллизатору – обеспечить теплоотвод от затвердевающей стали и получить на выходе прочную оболочку слитка с поверхностью, которая не разрушалась бы под действием тепла жидкой фазы и ферростатического давления.

подавляющее число поверхностных дефектов слитка (трещины) зарождаются в кристаллизаторе. Материал, из которого изготовлены рабочие стенки, должен обладать высокой теплопроводностью, износоустойчивостью, сохранять стабильность механических свойств при повышенных температурах. Кроме того, материал стенок не должен смачиваться жидкой сталью и оказывать вредное воздействие на поверхность заготовки в результате взаимодействия с ней при высоких температурах [2].

В настоящее время для изготовления рабочих стенок кристаллизаторов применяется медь и сплавы на ее основе CuAg, CuZrCr, CuNiBe и др. [3].

При движении металла через кристаллизатор в зоне взаимодействия поверхностей происходит значительный износ меди, особенно боковых стенок, приводящий к изменению исходной геометрии кристаллизатора. Кроме этого, температура поверхности стенки при разливке может достигать 300–400 °С и при такой температуре происходит разупрочнение меди, что снижает ее прочностные свойства. Поэтому, стойкость чистой меди в условиях работы кристаллизатора является явно недостаточной. Сплавы на основе меди, обладают по сравнению с медью более высокой прочностью и температурой разупрочнения. Однако теплопроводность у них ниже, чем у меди, а изготовление специальных сплавов весьма дорого и трудоемко.

Проблема повышения стойкости медных стенок кристаллизаторов является актуальной в области непрерывного литья заготовок для повышения производительности МНЛЗ. Эффективным способом повышения стойкости кристаллизаторов является нанесение защитных покрытий. В мировой практике активно ведутся разработки способов нанесения защитных покрытий из более износоустойчивых, термостойких и не оказывающих вредное воздействие на качество стального слитка материалов.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Основными причинами применения покрытий для стенок кристаллизаторов являются увеличение срока службы кристаллизаторов (повышение износостойкости стенок) и улучшение качества заготовок (предотвращение появления дефектов). К побочным эффектам применения защитных покрытий относятся снижение теплопередачи и повышение температуры стенки в процессе разливки.

Стандартным промышленным решением повышения стойкости медных стенок кристаллизаторов является нанесение износостойких покрытий хрома, никеля и его сплавов гальваническим методом, которые в течение многих лет используются в этой отрасли [4–6].

Хромирование позволяет увеличить твердость рабочих поверхностей стенок кристаллизаторов, что способствует повышению износоустойчивости, устранению проникновения меди в заготовки и, таким образом, исключить

образование паукообразных трещин. Покрытие наносят либо непосредственно на медные стенки, либо на гальваническое никелевое покрытие. Однако хромовое покрытие недостаточно эффективно для кристаллизаторов МНЛЗ. Наряду с высокой твердостью (от 800 до 1000 HV), оно также имеет высокую хрупкость и склонность к спонтанному микрорастрескиванию ввиду высокого уровня внутренних растягивающих остаточных напряжений. Поэтому покрытие ограничивается толщиной наносимого слоя 0,1 мм. При такой толщине покрытия оно легко разрушается, особенно при прохождении захлажденных концов слитка. При большей толщине покрытия из-за большой разницы коэффициентов термического расширения (КТР) меди и хрома, слой хрома может отслаиваться. Тонкий слой хрома в настоящее время используют на стенках кристаллизаторов для уменьшения трения, для защиты от первоначального износа при запуске и служит видимым индикатором износа [7].

Никелевое гальванопокрытие является наиболее распространенным защитным покрытием, используемым сегодня в сталелитейной промышленности. Оно дает хорошее сцепление с медью, стойкость кристаллизаторов возрастает в два-три раза, так как сокращается износ ввиду большей твердости никеля (175–250 HV) по сравнению с медью [8]. Помимо того, проведенные исследования влияния Ni-покрытия стенок кристаллизаторов МНЛЗ на количество поверхностных дефектов слябов показало, что применение стенок с никелевым покрытием предотвращает образование звездообразных трещин в заготовках [9]. Однако теплопроводность данных покрытий в 8 раз ниже теплопроводности меди и это может привести к существенному снижению скорости затвердевания стали и образованию не достаточно прочной корочки слитка.

Следует отметить, что в верхней части кристаллизатора большую роль играет теплопроводность стенок, поскольку в этой области сталь находится в расплавленном состоянии и склонность к износу незначительна. В то время как в нижней части кристаллизатора сформировавшаяся сплошная стальная оболочка имеет высокую твердость и поэтому требуется повышенная стойкость стенок кристаллизатора против изнашивания, а теплопроводность стенок менее значительна. Поэтому в некоторых случаях покрытие выполняют переменным по высоте кристаллизатора – более тонким в районе мениска и толще в нижней части стенки [10]. Толщина покрытий варьируется от 0,5 до 3 мм. Также для снижения стоимости покрытий никелем покрывают лишь нижнюю часть стенки кристаллизаторов толщиной 2–6 мм.

Недостатком применения никелевых покрытий является увеличение температуры стенок на ~ 15 °C/мм Ni и снижение теплопередачи на $\sim 1,5$ %/мм Ni [7].

К альтернативным покрытиям из чистого никеля относятся покрытия из никелевых сплавов. Твердость покрытий Ni-Co может изменяться от 200 до 400 HV в зависимости от состава, за счет этого можно добиться увеличения износостойкости на 30–40 % [11]. В то же время покрытия из этих сплавов являются более дорогостоящими, а удельная теплопроводность ниже аналогичного показателя для чистого никеля, что играет важную роль в

теплоотводе при разливке. Так, например, покрытие Ni–Fe (300–450 HV) уменьшает теплопроводность приблизительно на 4,5 % в верхней части рабочей области кристаллизатора при толщине покрытия 0,5 мм и до 17 % в нижней части при толщине 1,5 мм [12].

Фирмой "КМ Европа Металл" (Германия) для нанесения на стенки кристаллизаторов используются гальванические покрытия из никеля (220 HV, 90 Вт/м·К), никелевых сплавов (400–500 HV, 80–86 Вт/м·К) и хрома (900 HV, 72 Вт/м·К) [13]. Данные покрытия позволяют увеличить стойкость медных стенок по износу в несколько раз и улучшить качество поверхности непрерывно-литых слябов по сетчатой и паукообразной трещинам.

Метод нанесения гальванических покрытий имеет ряд недостатков. Процесс гальванизации происходит крайне медленно, требует для нанесения покрытия организации специального участка с очистными сооружениями, что не всегда целесообразно для металлургического завода.

Промышленное применение газотермического напыления при изготовлении кристаллизаторов МНЛЗ с покрытиями было осуществлено фирмой Mishima Kosan (Япония), начиная с 1990 г [14]. Для нанесения покрытий на стенки кристаллизаторов используется высокоскоростное газопламенное напыление (HVOF). Это дает возможность получать плотные покрытия стабильного качества. Твердость Ni–Cr газотермического покрытия составляет 600 HV, что в 3 раза выше твердости Ni гальванопокрытия (200 HV) и твердости меди (80 HV). По показателю теплопроводности Ni–Cr покрытие уступает гальваническому покрытию в 7,2 раза и теплопроводности меди в 33 раза. При повышенных температурах твердость Ni–Cr газотермического покрытия значительно выше, чем у Ni гальванопокрытия (~7 раз). Сравнение HVOF- и гальванопокрытий по износу и коэффициенту трения при повышенных температурах показывает аналогичные зависимости [14].

Комплекс мероприятий по повышению стойкости кристаллизаторов по технологии Mishima Kosan (Япония) позволил увеличить ресурс работы кристаллизатора в 20 раз по сравнению со стенками без покрытия, в 6 раз по сравнению с Co–Ni-гальванопокрытием. Комплекс включает сочетание гальванического Co–Ni-покрытия на широкой стенке с напылением NiCr-покрытия методом высокоскоростного газопламенного напыления на узкую стенку слябовых кристаллизаторов. Высокое сопротивление износу подтвердилось многочисленными промышленными испытаниями на металлургических комбинатах Японии и России [15]. Нарботка кристаллизатора с NiCr газотермическим покрытием составляет 3984 плавки (600 тыс. т металла). Стойкость узких и широких стенок кристаллизаторов с покрытиями, полученными высокоскоростным газопламенным напылением из композитов на основе Ni–Cr, упрочненных карбидами Cr, W, увеличилась в 3–12 раз в сравнении с базовым вариантом – стенками с износостойким гальваническим покрытием [16].

Фирма "КМ Европа Металл" (Германия) [13] предлагает своим потребителям металлокерамические покрытия (WC–Co), полученные высокоскоростным газопламенным напылением (твердость 700–1200 HV,

теплопроводность 30 Вт/м·К). Применение данных покрытий позволяет добиться существенного (в несколько раз) увеличения срока службы покрытых таким способом плит кристаллизаторов с узким торцом в сравнении с плитами, покрытыми слоем никеля.

Напыление методом HVOF керамических покрытий с высокой твердостью (700–1600 HV) может значительно повысить срок службы кристаллизаторов, стойкость которых может достигать 1200 плавов [17]. Покрытие наносят как на узкие, так и на широкие стенки. Ввиду разницы КТР керамического покрытия и медной стенки применяется нанесение подслоя для предотвращения отслоения покрытия в процессе работы. К недостаткам керамических покрытий относятся их высокая хрупкость, которая может приводить к растрескиванию и сколу покрытия. Кроме того, соотношение стоимости покрытия и стойкости свидетельствует об их экономической неэффективности.

Разработаны технологии уменьшения зазоров между стенками и износа рабочей поверхности узких стенок толстостенных кристаллизаторов с их разборкой и без разборки с помощью электродугового напыления [18]. В качестве материалов для уменьшения зазора между стенками применяются алюминий или медно-никелевый сплав. Для повышения износостойкости применяются стали X18H10T, 40X13, а также медно-никелевый сплав с подслоем из никеля. Разработанные технологии прошли опытно-промышленную проверку на металлургических комбинатах России, которая показала повышение стойкости кристаллизаторов на 25–30 % [19].

В работе [20] показана возможность применения износостойкого нихромового покрытия толщиной 0,5–0,6 мм, полученного методом электродугового напыления, для повышения стойкости узких стенок толстостенных кристаллизаторов МНЛЗ. Для повышения прочности сцепления покрытия с медной основой применяется алюминиевый подслоя [21].

Недостатками существующих покрытий, применяющихся для повышения стойкости медных стенок кристаллизаторов МНЛЗ, является ухудшение интенсивности теплоотвода от стенки кристаллизатора, вследствие недостаточной теплопроводности данных покрытий. Это может приводить к снижению производительности МНЛЗ и обеспечения требуемого качества непрерывно литых заготовок по причине нарушения условий их формирования. Применение покрытий, обладающих повышенной износостойкостью без существенного снижения теплопроводности, позволит повысить стойкость стенок кристаллизаторов и обеспечить условия формирования качественной структуры слитка. Использование метода электродугового напыления для нанесения таких покрытий взамен гальванических методов позволит снизить негативное воздействие на окружающую среду.

3. Цель и задачи исследования

Целью работы является разработка псевдосплавных покрытий с использованием метода электродугового напыления, обеспечивающих повышенную стойкость стенок кристаллизаторов МНЛЗ.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

- провести выбор составов псевдосплавных покрытий и оценку влияния этих покрытий на тепловые процессы в кристаллизаторах МНЛЗ;
- электродуговым напылением получить псевдосплавные покрытия и провести исследование структуры и фазового состава полученных покрытий;
- исследовать свойства псевдосплавных покрытий (КТР, микротвердость и износостойкость при комнатной и повышенной температурах).

4. Материалы для напыления псевдосплавных покрытий, методы исследования свойств покрытий

4.1. Материалы и оборудование для напыления псевдосплавных покрытий

Выбор материалов для получения псевдосплавных покрытий на стенках кристаллизаторов основывался на анализе процесса работы МНЛЗ и требованиях, предъявляемых к защитным покрытиям медных стенок. Основными требованиями, предъявляемыми к покрытиям, помимо износостойкости в условиях истирания при движении слитка, относятся обеспечение необходимой теплопроводности покрытия, толщины покрытия 1–3 мм и однородность свойств покрытия по всей площади, влияющих на качество получаемого слитка.

Для напыления псевдосплавных покрытий использовали проволоки Cu, NiCr, Ti, порошковую проволоку, содержащую FeB, диаметром 2 мм и проволоку Mo диаметром 1,6 мм. Псевдосплавные покрытия (Cu–NiCr, Cu–Mo, Cu–Ti, Cu–ПП(FeB)) получали путем одновременного распыления разнородных проволок при помощи электродугового металлизатора ЭМ-14М.

4.2. Расчетно-теоретический анализ влияния покрытий на тепловые процессы в кристаллизаторах

В кристаллизаторе необходимо отвести такое количество тепла, которое обеспечило бы образование твердой оболочки слитка определенной толщины для выдержки ферростатического давления жидкого металла в процессе разлива и вытягивания заготовки из кристаллизатора. Процессы теплообмена в кристаллизаторе влияют на начало формирования твердой оболочки непрерывного слитка и на возможность возникновения различных дефектов в слитке и стенке кристаллизатора. Определение влияния псевдосплавных покрытий на температуру поверхности рабочей стенки и на тепловой поток, проходящий через кристаллизатор, было проведено по методике, описанной в [22].

Оценка теплопроводности псевдосплавных покрытий (λ_n , Вт/м·°С) была проведена с использованием уравнения аддитивности [23], связывающего свойства покрытия со свойствами компонентов через массовую концентрацию:

$$\lambda_n = \lambda_1 \cdot m_1 + \lambda_2 \cdot m_2, \quad (1)$$

где λ_1 и λ_2 теплопроводность компонентов псевдосплавного покрытия, Вт/м·°С; m_1 и m_2 – массовая концентрация, %.

Общий коэффициент теплопередачи в верхней части (в районе мениска) кристаллизатора ($K_{ж}$, Вт/м²·°С) определяли по формуле:

$$K_{ж} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{ж}} + \frac{\delta_{м}}{\lambda_{м}} + \frac{\delta_{п}}{\lambda_{п}} + \frac{1}{\alpha_{в}}}, \quad (2)$$

где $\beta_{ж}$ – эффективный коэффициент теплоотдачи, 2093 Вт/м²·°С; $\delta_{м}$ – толщина медной стенки кристаллизатора, 0,045 м; $\delta_{п}$ – толщина покрытия, м; $\lambda_{м}$ – теплопроводность медной стенки, 395 Вт/м·°С; $\alpha_{в}$ – коэффициент теплоотдачи от медной стенки к охлаждающей воде, 19771 Вт/м²·°С.

Для расчета температуры наружной поверхности стенки в верхней части кристаллизатора (T_1 , °С) использовали формулу:

$$T_1 = T_{ж} - \frac{(T_{ж} - T_{в}) \cdot K_{ж}}{\beta_{ж}}, \quad (3)$$

где $T_{ж}$ и $T_{в}$ – температура жидкого металла и охлаждающей воды, 1550 и 20 °С, соответственно.

Максимальную плотность теплового потока через стенку кристаллизатора на уровне мениска q (Вт/м²) определяли по выражению:

$$q = \frac{T_1 - T_{в}}{\frac{\delta_{м}}{\lambda_{м}} + \frac{\delta_{п}}{\lambda_{п}} + \frac{1}{\alpha_{в}}}. \quad (4)$$

Данные расчеты позволяют установить зависимость процесса теплопередачи от состава и толщины покрытий.

4. 3. Исследование структуры, фазового состава и микротвердости псевдосплавных покрытий

При проведении исследований применяли комплексную методику, включающую металлографию – оптический микроскоп "Неофот-32" (Германия) с приставкой для цифрового фотографирования; дюрOMETрический анализ – прибор твердомер ПМТ-3 (СССР) при нагрузке 0,49 и 2,94 Н; рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА). Рентгенографическое исследование проведено в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ – излучении на дифрактометре ДРОН-УМ1 (СССР).

4. 4. Измерение коэффициента термического расширения псевдосплавных покрытий

Коэффициент термического расширения является важной характеристикой, которая влияет на развитие внутренних остаточных напряжений в системе «покрытие – медь». Чем больше разница КТР покрытия и основы, тем выше риск появления трещин в покрытии либо его отслоения.

Коэффициент термического расширения покрытий определяли с помощью быстродействующего кварцевого dilatометра для измерения удлинения в поперечном сечении образца по ГОСТ EN 13471-2011. Средний коэффициент термического расширения (α , $^{\circ}\text{C}^{-1}$) в интервале температур 20–400 $^{\circ}\text{C}$ определяли по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{k \cdot b \cdot \Delta T},$$

где ΔL – отклонение кривой по шкале удлинения при нагреве в интервале температур 20–400 $^{\circ}\text{C}$; k – коэффициент увеличения по шкале удлинения, 1645 раз; b – ширина (база) образца (номинальный размер 6 мм); ΔT – температурный интервал, 380 $^{\circ}\text{C}$.

4. 5. Определение износостойкости псевдосплавных покрытий при комнатной и повышенной температурах

Стойкость псевдосплавных покрытий к абразивному изнашиванию при комнатной температуре была исследована с применением установки ИЗА-1, которая имитирует процесс изнашивания закрепленным абразивом по ГОСТ 17367-71. Испытания проводили при нагрузке на поверхность трения – 3,92; 9,8; 19,6; 29,4 Н; эталон – медь марки М1. В процессе испытаний были определены коэффициенты относительной весовой (E_v) и линейной (E_l) износостойкости покрытий.

Испытания на износостойкость при повышенной температуре проводились при трении образца с покрытием о контртело из стали 45 твердостью 40 HRC, нагреваемое до температуры 350 $^{\circ}\text{C}$, что соответствует рабочей температуре медной стенки кристаллизатора МНЛЗ. Нагрузка на образец составляла 3 кг (линейная нагрузка – 12 кг). По окончании испытаний проводилось взвешивание образцов и контртела и определялся весовой износ.

4. 6. Определение горячей твердости

Для определения горячей твердости использовался метод статического вдавливания алмазного индентора в виде правильной четырехгранной пирамиды в интервале температур 20–400 $^{\circ}\text{C}$ (шаг 100 $^{\circ}\text{C}$) в вакуумной установке ВИМ-1. Измерение отпечатков твердости, проводили на металлографическом микроскопе МИМ-10 с помощью цифровой камеры с последующей компьютерной обработкой информации.

5. Результаты расчетной оценки влияния псевдосплавных покрытий на тепловые процессы в кристаллизаторе и исследований свойств покрытий

Для получения защитных покрытий, которые обеспечивают сочетание высокой теплопроводности с износостойкостью, были определены материалы псевдосплавов для нанесения электродуговым методом покрытий из двух проволок. Одной из проволок является медная, которая обеспечивает поддержание достаточной теплопроводности слоя, а вторая состоит из материала, обеспечивающего износостойкость покрытия. В качестве второй проволоки использовались проволоки NiCr, Mo, Ti и порошковая проволока (ПП), состоящая из стальной оболочки и наполнителя – порошка FeB. Выбор упрочняющих компонентов основывался на их повышенной по отношению к меди твердости и прочностных свойствах (в 2–5 раз). Кроме того, NiCr – жаростойкий материал и КТР наиболее близок к Cu; Mo обладает высокой стойкостью в расплавах черных металлов и повышенной теплопроводностью (162 Вт/м·К); FeB имеет характерные антифрикционные свойства.

Расчет влияния толщины и типа покрытия на тепловые процессы в кристаллизаторах проводился для псевдосплавных покрытий Cu–NiCr, Cu–Mo, Cu–Ti, Cu–ПП(FeB) при толщине 1–3 мм. Расчет проводился в общем виде для плоской стенки кристаллизатора без учета каналов для охлаждающей воды. Результаты сравнивались со значениями расчетов для медной стенки кристаллизатора без покрытия, с гальваническим никелевым покрытием, так как оно наиболее часто применяется для защиты кристаллизаторов, и газотермическим покрытием NiCr.

Расчетные значения теплопроводности псевдосплавных покрытий Cu–NiCr, Cu–Mo, Cu–Ti и Cu–ПП(FeB) приведены в табл. 1.

Таблица 1
Теплопроводность псевдосплавных покрытий

Покрытие	Массовое содержание компонентов в покрытии, %	$\lambda_{п}$, Вт/м·°С
Cu–NiCr	Cu – 52; NiCr – 48	213
Cu–Mo	Cu – 58; Mo – 42	297
Cu–Ti	Cu – 67; Ti – 33	271
Cu–ПП(FeB)	Cu – 54; Fe – 35; FeB – 11	241

Результаты расчета общего коэффициента теплопередачи в верхней части кристаллизатора в зависимости от толщины и типа покрытия представлены на рис. 1.

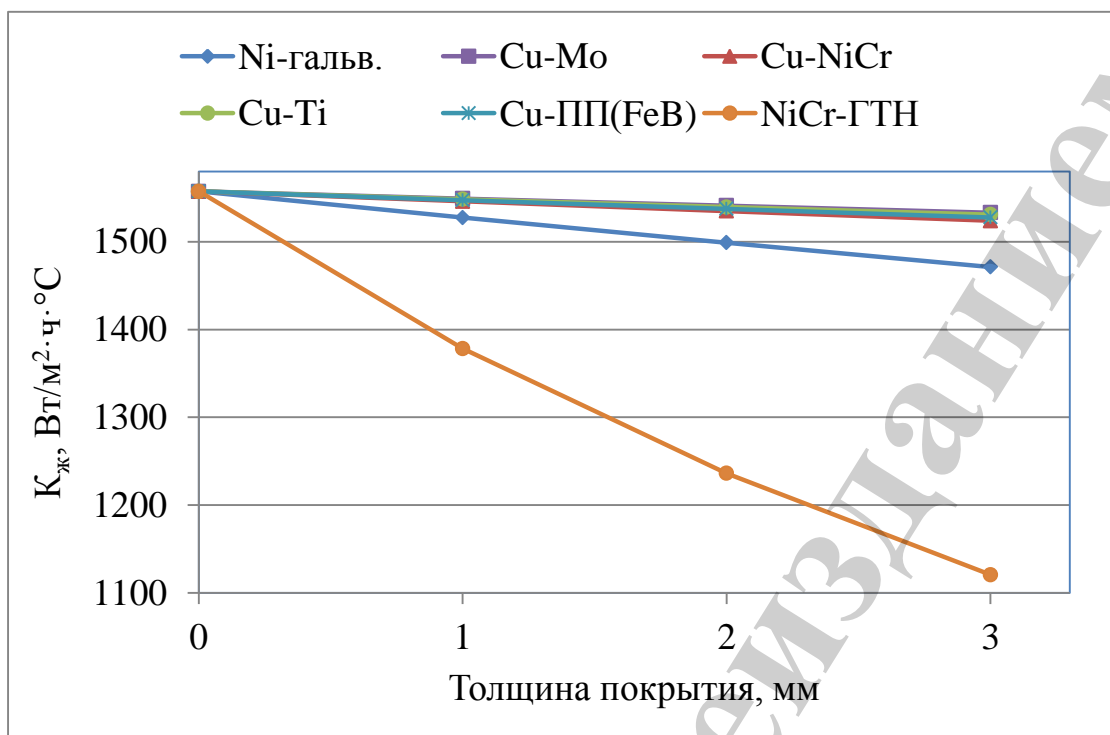


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплопередачи ($K_{ж}$) в верхней части кристаллизатора от толщины и типа покрытия

Значение температуры наружной стенки в верхней части кристаллизатора в зависимости от толщины и типа покрытия показаны на рис. 2.

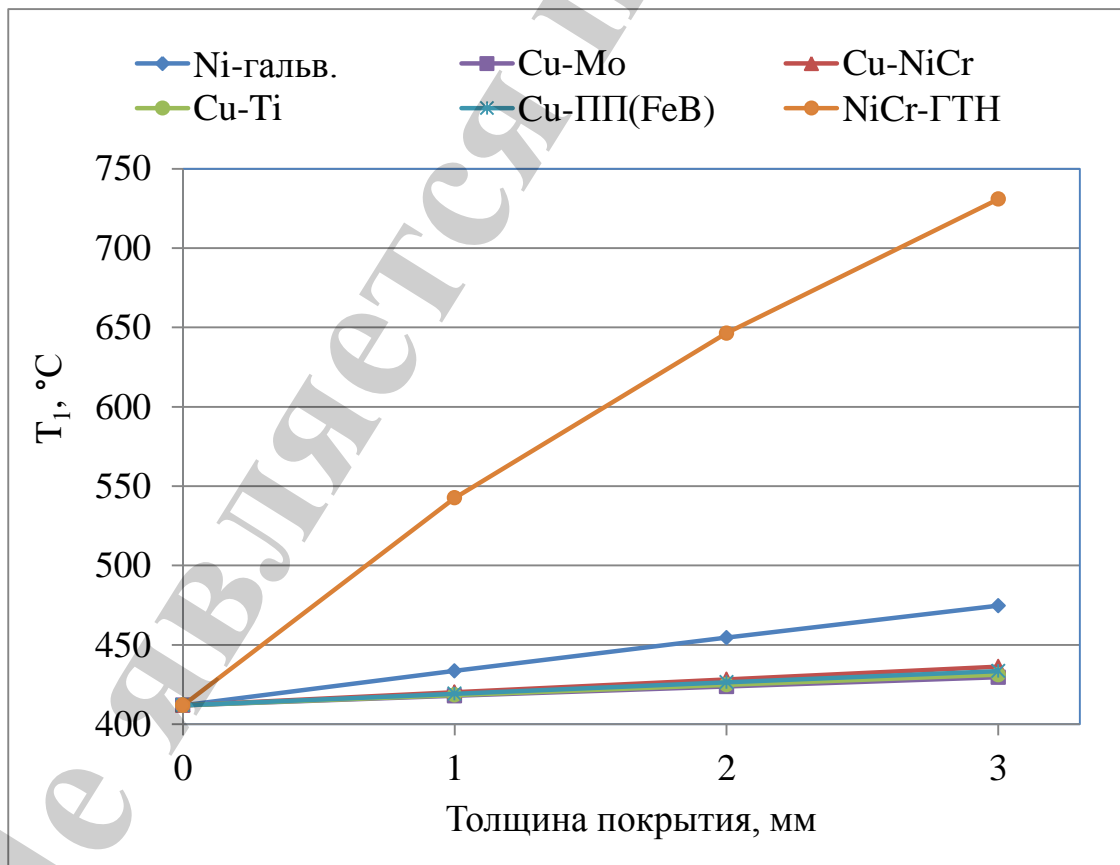


Рис. 2. Значение температуры наружной стенки кристаллизатора (T_1) в зависимости от толщины и типа покрытия

В табл. 2 приведены значения теплового потока через стенку кристаллизатора, рассчитанные по указанной методике.

Таблица 2

Значения теплового потока через стенку кристаллизатора с покрытием

Тип покрытия	Тепловой поток через стенку кристаллизатора, $q \cdot 10^6$, Вт/м ² при толщине покрытия $\delta_{\text{п}} \cdot 10^{-3}$, м		
	1	2	3
Ni-гальв.	2,34	2,29	2,25
Cu-Mo	2,37	2,36	2,35
Cu-NiCr	2,37	2,35	2,33
Cu-Ti	2,37	2,36	2,34
Cu-III(FeV)	2,37	2,35	2,34
NiCr-ГТН	2,11	1,89	1,71
Без покрытия	2,38		

Для исследования микроструктуры было проведено электродуговое напыление на медные образцы псевдосплавных покрытий Cu-NiCr, Cu-Mo, Cu-Ti, Cu-III(FeV) толщиной до 6 мм. Микроструктура псевдосплавных покрытий показана на рис. 3.

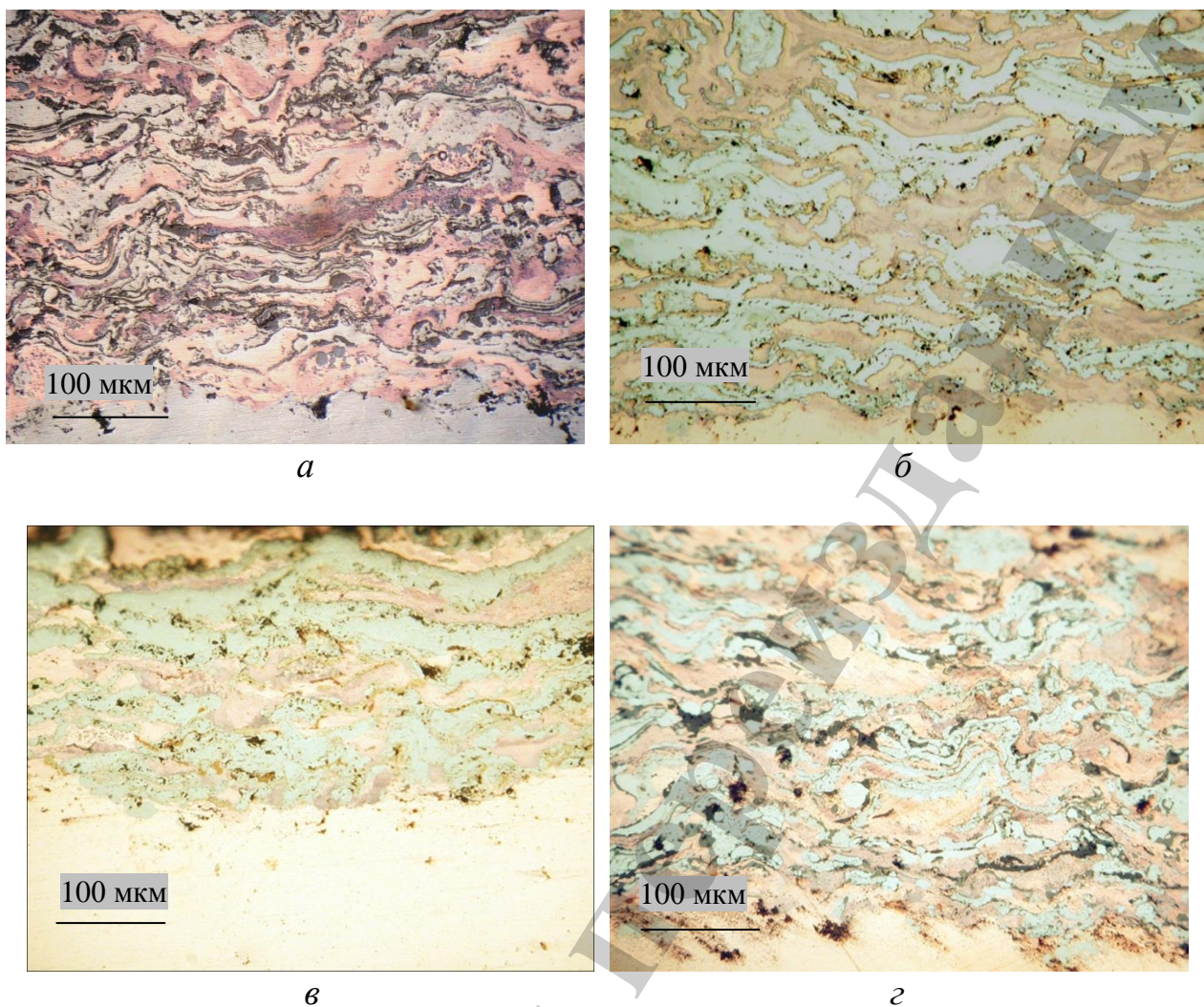


Рис. 3. Микроструктура электродуговых псевдосплавных покрытий:
а – Cu-NiCr; *б* – Cu-Mo; *в* – Cu-Ti; *г* – Cu-ПП(FeB)

Псевдосплавные покрытия имеют гетерогенную ламелярную структуру, плотно прилегают к медной основе, равномерные по толщине. В покрытиях наблюдаются тонкие оксидные прослойки по границам ламелей и мелкие округлые частицы (1–3 мкм) оксидов по всему сечению покрытий. По данным РСФА, в процессе нанесения покрытий происходит некоторое окисление составляющих покрытий. При напылении покрытия Cu-Mo происходит окисление лишь медной составляющей с образованием оксида Cu_2O (рис. 4, б). При напылении покрытий Cu-NiCr и Cu-Ti происходит окисление обоих составляющих покрытий, в результате чего образуются оксиды меди Cu_2O , шпинели NiCr_2O_4 (рис. 4, а) и оксид титана TiO_2 (рис. 4, в). В случае напыления покрытия Cu-ПП(FeB) окисления меди не происходит, а окисляется лишь вторая составляющая гетерогенного покрытия, в данном случае – Fe из оболочки порошковой проволоки (рис. 4, г).

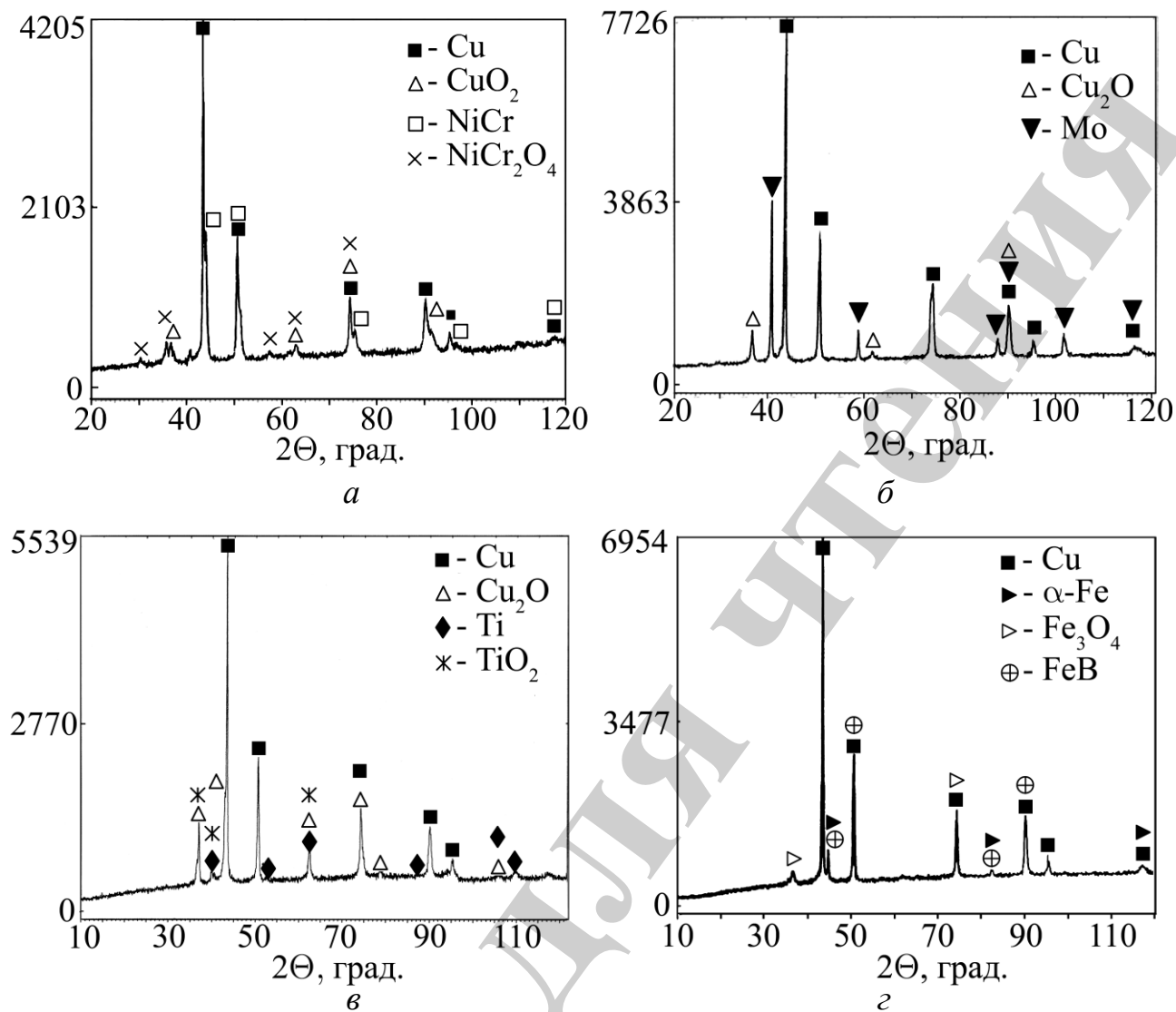


Рис. 4. Рентгенограммы электродуговых псевдосплавных покрытий:
а – Cu-NiCr, *б* – Cu-Mo, *в* – Cu-Ti, *з* – Cu-ПП(FeB)

В табл. 3 приведены результаты измерения микротвердости псевдосплавных покрытий.

Таблица 3
 Микротвердость электродуговых псевдосплавных покрытий

Тип покрытия	Микротвердость структурных составляющих покрытия HV _{0,49} , МПа	Средняя микротвердость покрытия HV _{2,94} , МПа
Cu-NiCr	Cu – 1390±190; NiCr – 2440±240	1850±300
Cu-Mo	Cu – 1460±260; Mo – 5350±240	1890±230
Cu-Ti	Cu – 1320±190; Ti – 7540±200	2750±1130
Cu-ПП(FeB)	Cu – 1450±280; FeB – 7050±500	2490±760

В табл. 4 приведены значения КТР псевдосплавных покрытий Cu–NiCr, Cu–Mo, Cu–Ti и Cu-ПП(FeB) ($\times 10^6$, $^{\circ}\text{C}^{-1}$). Для сравнения приведен также КТР меди, определенный экспериментально по той же методике.

Таблица 4

Результаты измерения коэффициента термического расширения для электродуговых псевдосплавных покрытий

Тип покрытия	КТР $\times 10^6$, $^{\circ}\text{C}^{-1}$	Разница КТР чистой меди и покрытия $\times 10^6$, $^{\circ}\text{C}^{-1}$
Cu	15,1	–
Cu–NiCr	14,5	0,6
Cu–Mo	6,65	8,45
Cu–Ti	11,8	3,3
Cu-ПП(FeB)	13,5	1,6

Результаты испытаний покрытий Cu–NiCr, Cu–Mo, Cu–Ti и Cu–FeB на абразивную износостойкость при комнатной температуре приведены в табл. 5.

Таблица 5

Относительная абразивная износостойкость псевдосплавных покрытий при комнатной температуре

Тип покрытия	Коэффициент относительной весовой износостойкости – E_v при нагрузке на образцы, Н				Коэффициент относительной линейной износостойкости – E_l при нагрузке на образцы, Н			
	3,92	9,8	19,6	22,4	3,92	9,8	19,6	22,4
Cu–NiCr	1,69	1,55	1,29	1,47	1,64	1,50	1,25	1,43
Cu–Mo	–	1,24	1,32	1,38	–	1,32	1,40	1,46
Cu–Ti	–	3,175	2,95	2,4	–	2,39	2,22	1,805
Cu-ПП(FeB)	1,91	–	1,93	3,40	1,80	–	1,82	3,21

На рис. 5 приведена гистограмма результатов испытаний покрытий Cu–NiCr, Cu-ПП(FeB) и чистой меди на износ при повышенной температуре.

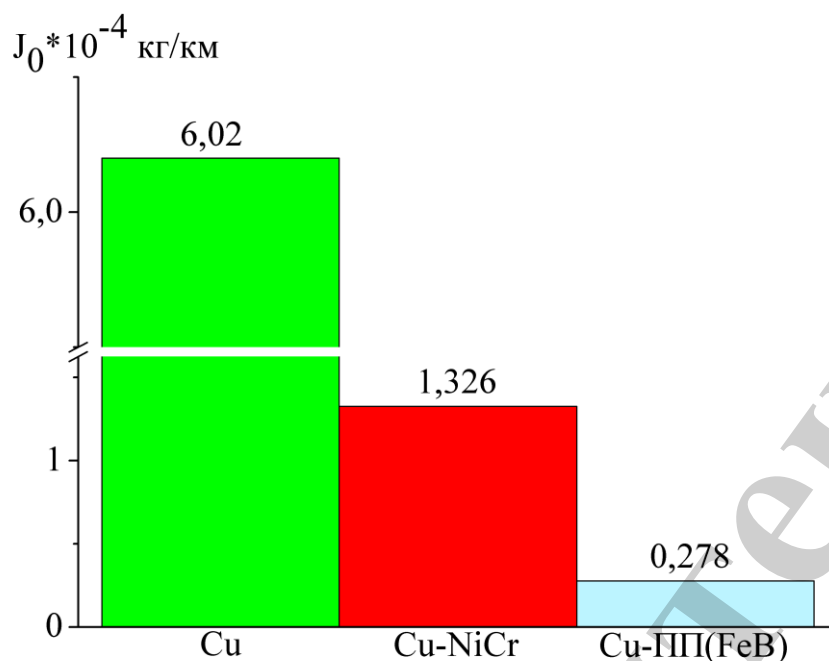


Рис. 5. Результаты испытаний псевдосплавных покрытий на износ при температуре (J_0) по сравнению с чистой медью

Результаты измерения твердости покрытия Cu–NiCr при повышенной температуре (горячая твердость) представлены в табл. 6. Данные приведены как средние из 10–12 измерений и указан разброс значений ($\pm S$).

Таблица 6
Твердость покрытия Cu–NiCr при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$HV, \text{МПа}$	$\pm S, \text{МПа}$
20	2120	72
125	2000	56
205	1720	82
307	1350	89
410	1200	84

На рис. 6 приведен график изменения горячей твердости псевдосплавного покрытия Cu–NiCr с изменением температуры.

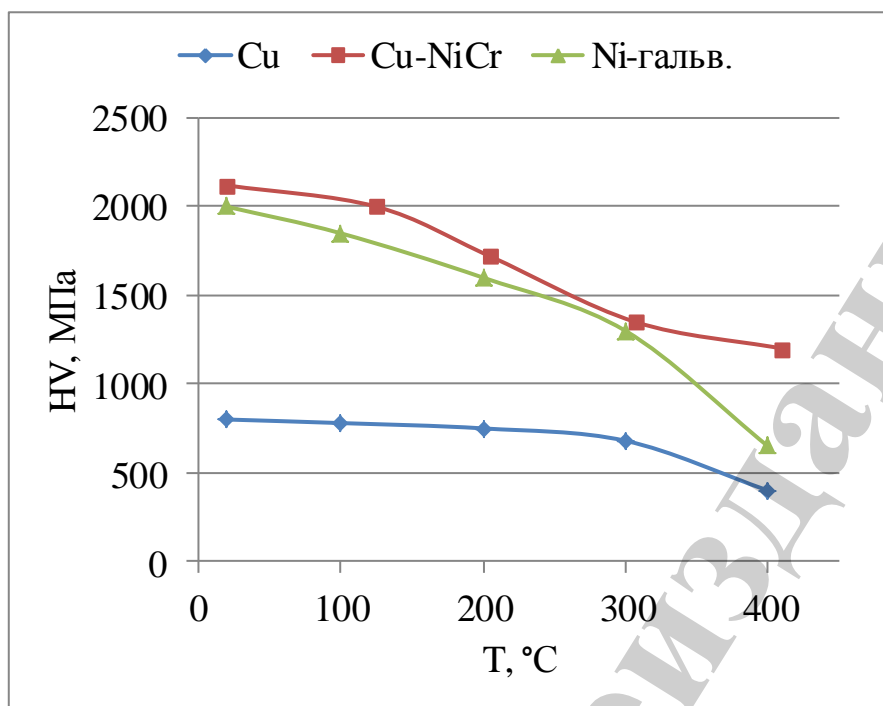


Рис. 6. Зависимость горячей твердости (HV) чистой меди, Ni-гальванопокрытия и псевдосплавного покрытия Cu-NiCr от температуры (T)

Для сравнения на графике приведены значения горячей твердости чистой меди и Ni-гальванопокрытия [16].

6. Обсуждение результатов оценки тепловой работы кристаллизатора и исследования свойств покрытий

Из результатов расчетов тепловых процессов в кристаллизаторе следует, что псевдосплавные покрытия (при использовании расчетных данных по теплопроводности) обладают большей интенсивностью теплоотвода от стенки кристаллизатора, чем гальваническое никелевое и газотермическое нихромовое. Наиболее высоким показателем обладает покрытие Cu-Mo, так как оно имеет более высокое значение теплопроводности (~75 % от теплопроводности меди). Теплопроводность покрытий Cu-Ti, Cu-III(FeV) и Cu-NiCr составляет ~70 %, ~60 % и ~55 % от теплопроводности меди, соответственно.

Определение значения температуры наружной поверхности стенки кристаллизатора показало, что температура стенки увеличивается при увеличении толщины покрытия. При никелевом покрытии температура стенки выше на 15–40 °C, а при газотермическом нихромовом на 120–300 °C, чем при псевдосплавных покрытиях Cu-NiCr, Cu-Mo, Cu-Ti и Cu-III(FeV). Температура стенки с покрытием толщиной 3 мм по сравнению с медной стенкой без покрытия увеличивается на ~20 °C с покрытием Cu-Mo, Cu-Ti, Cu-FeV и ~25 °C с покрытием Cu-NiCr. В свою очередь, с гальваническим никелевым покрытием температура стенки увеличивается на ~60 °C, а с газотермическим нихромовым на ~320 °C.

Влияние псевдосплавных покрытий на суммарный тепловой поток через стенку кристаллизатора зависит в основном от толщины покрытий и мало зависит от состава выбранных композиций. При толщине покрытия 1 мм снижение составляет <1 %, при 3 мм – 1–2 %. В случае гальванического Ni-покрытия это снижение составляет 2 и 6 %, а в случае газотермического никромового – 11 и 28 %, соответственно.

Следствием снижения теплопередачи и повышения температуры стенки кристаллизатора является рост термических напряжений в слитке. Это может являться причиной образования таких дефектов слитка как трещины, осевая рыхлость и др. Также это ведет к увеличению напряжений на границе раздела покрытие–основа, снижению прочности сцепления покрытия и риску его отслаивания или растрескивания. Кроме того, повышение температуры стенки может приводить к термической деформации стенок кристаллизаторов в процессе эксплуатации.

Исследование структуры покрытий показало, что при электродуговом напылении разнородных проволок формируется в основном двухфазное покрытие типа псевдосплава с равномерным распределением компонентов, что гарантирует равномерность свойств покрытия по всей его площади. В покрытиях присутствует небольшое количество продуктов окисления напыляемых материалов. Микротвердость упрочняющей фазы NiCr, Mo, Ti и FeV в 1,5–3 раза выше микротвердости фазы Cu и за счет наличия этих компонентов повышается общая твердость псевдосплавных покрытий. Полученные покрытия плотно прилегают к медной основе и не отслаиваются при толщине 6 мм.

В результате измерений КТР покрытий установлено (табл. 4), что наиболее близким к КТР меди является покрытие Cu–NiCr, далее Cu–III(FeV), Cu–Ti и Cu–Mo. Близость КТР медной основы кристаллизатора и покрытия должна являться положительным фактором с точки зрения снижения уровня напряжений на границе раздела и, как результат, уменьшения отрицательного влияния на прочность сцепления и деформацию основы. С этой точки зрения из-за высокой разницы КТР меди и покрытия Cu–Mo существует риск возникновения отслоения покрытия в процессе разливки.

Из полученных данных по результатам испытаний на абразивную износостойкость при комнатной температуре (табл. 5) следует, что в среднем линейный износ покрытий снижается по сравнению с чистой медью при Cu–Mo – в 1,4, Cu–NiCr – в 1,5; Cu–Ti – в 2,1 Cu–III(FeV) – в 2,3 раза.

Определение горячей твердости псевдосплавного покрытия Cu–NiCr показало, что покрытие обладает достаточно высокой твердостью при повышенных температурах (табл. 6). Так, твердость покрытия при 400 °С превышает в этих условиях твердость меди в 3 раза, гальванического никелевого покрытия в 2 раза (рис. 6). С увеличением температуры не происходит резкого уменьшения твердости, а наблюдается монотонное снижение для всего диапазона температур 20–400 °С. Данные значения горячей твердости покрытия являются важной характеристикой при работе стенок кристаллизаторов МНЛЗ с покрытием, т. к. обуславливают увеличение срока

службы стенок с псевдосплавным покрытием в сравнении со стенкой с гальванопокрытием.

Испытания при температуре 350 °С показали, что износостойкость покрытий при данной температуре по массовому износу превышает износостойкость чистой меди в 4,5 раза для покрытия Cu–NiCr и в 22 раза для покрытия Cu–ПП(FeV) (рис. 5).

На основании проведенных экспериментов по электродуговому напылению псевдосплавных покрытий и полученных результатов исследования свойств, разработанные покрытия могут быть рекомендованы для нанесения на стенки кристаллизаторов МНЛЗ. Псевдосплавные электродуговые покрытия могут являться альтернативой существующим технологиям гальванического никелирования ввиду большей стойкости этих покрытий в условиях разлива стали. Электродуговой метод напыления также имеет технологические и экономические преимущества перед методами гальванического нанесения покрытий. По своим технологическим характеристикам метод электродугового напыления позволяет наносить покрытия переменной толщины, проводить ремонт стенок нанесением псевдосплавных покрытий, как по всей поверхности, так и в случае локальных мест износа без разборки кристаллизатора. Для отработки разработанной технологии было проведено нанесение псевдосплавного покрытия Cu–NiCr на внутреннюю поверхность фрагмента гильзы кристаллизатора МНЛЗ (рис. 7). Покрытие показало хорошую обрабатываемость при использовании токарной обработки.



Рис. 7. Фрагмент гильзы кристаллизатора МНЛЗ с внутренним покрытием Cu–NiCr после механической обработки

Для реализации практического применения разработанных покрытий необходимо проведение опытно-промышленных испытаний с целью выбора наиболее эффективного варианта.

Недостаток процесса электродугового напыления, используемого для нанесения псевдосплавных покрытий, связан с ограниченным кругом используемых материалов, поставляемых в виде проволоки для напыления. Это не позволяет регулировать состав псевдосплавных покрытий в широких пределах и вводить в состав покрытий неметаллические материалы. Поэтому дальнейшие пути развития исследований в данной области связаны с

использованием порошковых проволок для получения покрытий с композитной структурой. Это позволит получать на стенках кристаллизатора покрытия переменного состава (с уменьшением содержания меди от мениска до нижней части кристаллизатора). Другой путь развития этих исследований связан с применением технологии высокоскоростного газотермического напыления, в частности активированной дуговой металлизации.

7. Выводы

1. На основе требований к покрытиям на стенках кристаллизаторов МНЛЗ разработаны составы псевдосплавных покрытий для электродугового напыления, содержащие комбинацию меди с металлом, который обладает большим сопротивлением износу, чем медь. В качестве износостойкого компонента были применены NiCr, Mo, Ti и ПП(FeV). Расчетным путем установлено влияние состава и толщины псевдосплавных покрытий на температуру стенки кристаллизатора и тепловой поток. Показано, что псевдосплавные покрытия Cu–NiCr, Cu–Mo, Cu–Ti, Cu–ПП(FeV) оказывают меньшее влияние на эти характеристики процесса литья, чем гальваническое никелевое и газотермическое хромовое покрытия, за счет сохранения высокой теплопроводности покрытий (~55 %, 75 %, 70 % и 60 % от теплопроводности меди, соответственно).

2. В результате электродугового напыления с использованием проволок двух разнородных металлов получены псевдосплавные покрытия с равномерным распределением компонентов, одним из которых является медь, твердостью 1320-1460 МПа, а вторым – упрочняющий компонент NiCr, твердостью 2440 МПа; Mo, твердостью 5350 МПа; Ti, твердостью 7540 МПа; FeV, твердостью 7050 МПа.

3. Проведено измерение КТР покрытий Cu–NiCr, Cu–Mo, Cu–Ti, Cu–FeV. В результате измерений установлено, что наиболее близким к КТР меди ($15,1 \cdot 10^6$, °C⁻¹) является покрытие Cu–NiCr ($14,5 \cdot 10^6$, °C⁻¹), далее Cu–ПП(FeV) ($13,5 \cdot 10^6$, °C⁻¹), Cu–Ti ($11,8 \cdot 10^6$, °C⁻¹) и Cu–Mo ($6,65 \cdot 10^6$, °C⁻¹). Стойкость псевдосплавных покрытий к абразивному изнашиванию при комнатной температуре по результатам проведенных испытаний превышает чистую медь в 1,4–2,3 раза. Проведенные испытания псевдосплавных покрытий на сопротивление износу при нагреве до 350 °C показали, что износостойкость покрытий Cu–NiCr и Cu–ПП(FeV), превышает стойкость в этих условиях чистой меди в 4,5 и 22 раза, соответственно. Определение горячей твердости покрытия Cu–NiCr показало, что при 400 °C твердость покрытия превышает твердость чистой меди в 3 раза, гальванического никелевого покрытия в 2 раза.

Литература

1. Евтеев Д. П., Колыбалов И. Н. Непрерывное литье стали. Москва: Металлургия, 1984. 200 с.
2. Нисковских В. М., Калинин С. Е., Беренов А. Д. Машины непрерывного литья слябовых заготовок. Москва: Металлургия, 1991. 271 с.

3. Sahai Y., Emi T. Tundish Technology for Clean Steel Production. Singapore: World Scientific Publishing Company, 2007. 316 p. doi: 10.1142/9789812790767
4. Brower J. K., Rapp K. D., Powers M. J. Advanced alternative coatings for mould copper liners // Iron & Steel Technology. 2006. Vol. 3, Issue 7. P. 32–44.
5. Investigation of failure and damages on a continuous casting copper mould / Barella S., Gruttadauria A., Mapelli C., Mombelli D. // Engineering Failure Analysis. 2014. Vol. 36. P. 432–438. doi: 10.1016/j.engfailanal.2013.11.004
6. Coating technology to increase life time of slab mold plate // MPT International. 2013. Issue 5. P. 66–67.
7. Carl Schreiber GmbH. Molds for Continuous Casting. 2014. URL: <http://www.csnmetals.de/download/molds10-2014.pdf>
8. Vuitov V., Sivrikova S. New technology for reconditioning the copper panels of continuous-caster molds in Russia // Metallurgist. 2009. Vol. 53, Issue 1-2. P. 69–72. doi: 10.1007/s11015-009-9140-5
9. Ozturk S., Arikan M. M., Kacar Y. Effects of Nickel Coating of Mold Plates on Star Crack Defects // Metallurgical and Materials Transactions B. 2013. Vol. 44, Issue 3. P. 706–710. doi: 10.1007/s11663-013-9821-0
10. Failure of Nickel Coating on a Copper Mold of a Slab Caster / Pandey J. C., Raj M., Mishra R., Tripathy V. K., Bandyopadhyay N. // Journal of Failure Analysis and Prevention. 2007. Vol. 8, Issue 1. P. 3–11. doi: 10.1007/s11668-007-9096-3
11. SMS group. Mold Copper Coatings. Protect Coppers, Improve Strand Quality. URL: <http://sms-group.us/files/SMS%20group%20-%20Mold%20Copper%20Coatings.pdf>
12. Peng X., Zhou J., Qin Y. Improvement of the temperature distribution in continuous casting moulds through the rearrangement of the cooling water slots // Journal of Materials Processing Technology. 2005. Vol. 167, Issue 2-3. P. 508–514. doi: 10.1016/j.jmatprotec.2005.05.023
13. AMC Advanced Mould Coatings. KME Germany GmbH & Co. URL: https://www.kme.com/fileadmin/DOWNLOADCENTER/SPECIAL%20DIVISION/1%20Melting%20%26%20Casting/3%20Products/2%20Mould%20Plates/AMC_Mould_Coatings_2018.pdf
14. Масато Т. Кристаллизаторы установок непрерывной разливки стали от «Mishima Kosan». Электроплакирование и термическое напыление // Новые направления в развитии оборудования непрерывной разливки металлов: материалы международного научно-практического семинара. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2009. С. 4–20.
15. Опыт внедрения передовых японских разработок непрерывной разливки стали в ОАО «ЕВРАЗ НТМК» / Вопнерук А. А., Исхаков Р. Ф., Котельников А. Б., Ямасаки К., Окада К., Киричков А. А. и др. // Сталь. 2013. № 9. С. 37–41.
16. Физико-механические характеристики газотермических покрытий стенок кристаллизатора машин непрерывного литья заготовок / Кушнарев А.

В., Киричков А. А., Вопнерук А. А., Котельников А. Б., Коробов Ю. С., Макаров А. В., Шифрин И. Н. // Сварка и диагностика. 2017. № 5. С. 61–64.

17. Unique coating technology for superior mould wear resistance and product quality // MPT International. 2017. Issue 2. P. 38–41.

18. Применение газотермических покрытий для ремонта толстостенных слябовых кристаллизаторов МНЛЗ / Радюк А. Г., Горбатюк С. М., Титлянов А. Е., Герасимова А. А. // Metallurgicheskie процессы и оборудование. 2012. № 1. С. 32–35.

19. Radyuk A. G., Gorbatyuk S. M., Gerasimova A. A. Use of electric-arc metallization to recondition the working surfaces of the narrow walls of thick-walled slab molds // Metallurgist. 2011. Vol. 55, Issue 5-6. P. 419–423. doi: 10.1007/s11015-011-9446-y

20. Gerasimova A. A., Radyuk A. G., Titlyanov A. E. Wear-resistant aluminum and chromonickel coatings at the narrow mold walls in continuous-casting machines // Steel in Translation. 2016. Vol. 46, Issue 7. P. 458–462. doi: 10.3103/s0967091216070068

21. Gerasimova A. A., Radyuk A. G., Titlyanov A. E. Creation of a diffusional aluminum layer on the narrow walls of continuous-casting molds // Steel in Translation. 2015. Vol. 45, Issue 3. P. 185–187. doi: 10.3103/s0967091215030079

22. Анализ тепловой работы кристаллизатора слябовой МНЛЗ / Смирнов А. Н., Цупрун А. Ю., Штепан Е. В. и др. // Сталь. 2011. № 5. С. 19–21.

23. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Ленинград: Энергия, 1974. 264 с.