



УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ МЕДНЫХ ПЛИТ КРИСТАЛЛИЗАТОРОВ МНЛЗ ГАФНИЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ

В.Г. Кожемякин, В.А. Шаповалов, В.Р. Бурнашев, В.А. Жданов, Д.В. Ботвинко

Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины.
03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Показан способ повышения стойкости медных плит кристаллизаторов МНЛЗ путем легирования поверхностного слоя гафнием с помощью плазменно-дуговой технологии, разработанной в ИЭС им. Е.О. Патона. Основной причиной выхода из строя кристаллизаторов является сравнительно быстрый износ его нижней части, составляющий 1,5...2,5 мм. Это обусловлено низкой механической прочностью материала кристаллизатора (меди). Определено, что для упрочнения поверхностного слоя необходимо применять металлы IVA группы (цирконий, гафний, титан), которые значительно повышают температуру рекристаллизации (до 500 °С) и несколько снижают теплопроводность меди. Проведены эксперименты по легированию поверхностного слоя кристаллизатора МНЛЗ гафнием. Определено, что при увеличении содержания гафния в меди повышается ее твердость. Исследования стойкости упрочненного поверхностного слоя показали, что при содержании в меди 0,077...0,110 % гафния стойкость относительно меди повышается в 2...11 раза, а электропроводность снижается на 5...8 %. Металлографические исследования показали, что упрочненный слой является плотным, трещины, поры и другие дефекты отсутствуют. Установлено, что легирование поверхностного слоя с помощью плазменно-дуговой технологии позволяет повышать стойкость медных плит кристаллизатора МНЛЗ при незначительном снижении теплопроводности. Библиогр. 13, табл. 2, ил. 11.

Ключевые слова: плазменно-дуговая технология легирования; поверхностный слой; медная плита; кристаллизатор МНЛЗ; упрочнение; легирование поверхностного слоя; гафний; стойкость; электропроводность

При непрерывной разливке стали формирование слитков происходит в кристаллизаторах МНЛЗ, изготовленных из медных панелей, эксплуатируемых в напряженных температурных условиях и подвергающихся механическому абразивному износу. Таким образом, медные стенки кристаллизатора довольно быстро выходят из строя, что приводит к значительным материальным потерям.

Недостатком медных плит кристаллизаторов являются низкие значения их прочностных свойств при рабочих температурах (примерно 400 °С). Процесс рекристаллизации, т.е. укрупнение зерен, меди происходит уже при температуре 150...200 °С. Крупные зерна имеют меньшую твердость, из-за чего металл разупрочняется [1].

Эффективным способом увеличения износостойкости является упрочнение металла. Материал стенок кристаллизаторов должен быть достаточно теплопроводным и жаропрочным, химически неактивным по отношению к расплаву, твердым, выдерживать дополнительное термоциклирование в диапазоне рабочих температур разливки и характеризоваться стабильностью свойств [2].

В работе [3] проведен анализ способов восстановления и упрочнения медных плит кристаллизаторов МНЛЗ, в соответствии с которым выбран плазменно-дуговой способ как наиболее подходящий. Для упрочнения медных плит кристаллизаторов использовали ранее разработанную технологию плазменно-дугового рафинирования поверхности (ПДРП) с легированием поверхностного слоя. Способ разработан в ИЭС им. Е.О. Патона и внедрен на некоторых заводах Украины и за рубежом.

В работе [4] показано, что плазменно-дуговая технология позволяет восстанавливать изношенный поверхностный слой с применением легирующих и модифицирующих присадок. Здесь приведены технологические режимы экспериментов и результаты металлографических исследований, показывающие, что в зоне сплавления металл является плотным, трещин, пор и других дефектов не обнаружено. Путем изменения технологических параметров процесса наплавки (ток, скорость перемещения заготовки, частота колебаний плазмотронов, амплитуда колебаний плазмотронов,

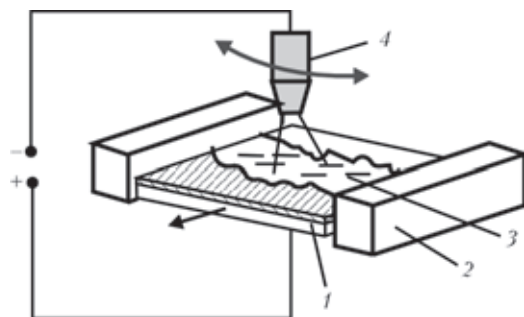


Рис. 1. Схема работы плазменно-дуговой установки ОБ-1957: 1 — обрабатываемая заготовка; 2 — кристаллизатор; 3 — ванна жидкого металла; 4 — плазматрон

расход и состав плазмообразующего газа, расстояние от среза сопла до изделия) можно управлять размерами жидкой металлической ванны.

Легирование поверхностного слоя с применением плазменно-дуговой технологии основывалось на ранее разработанном способе ПДРП [5–7]. При плазменно-дуговом легировании плоских заготовок на их поверхности наводится жидкая металлическая ванна путем расплавления поверхностного слоя (основы) заготовки и присадочного материала. В результате поверхностный слой приобретает новые свойства.

Эксперименты проводили на установке ОБ-1957 по методике, описанной в работе [4]. На рис. 1 показана схема этой установки для плазменно-дугового легирования поверхностного слоя.

Эксперименты по упрочнению поверхностного слоя проводили на изготовленных моделях медных плит кристаллизаторов МНЛЗ размерами 135×120×70 с тремя каналами для охлаждающей воды диаметром 20 мм, расположенными по оси симметрии толщины стенок (рис. 2).

Основными требованиями, предъявляемыми к материалу стенок кристаллизаторов МНЛЗ, являются высокие значения теплопроводности и износостойкости.

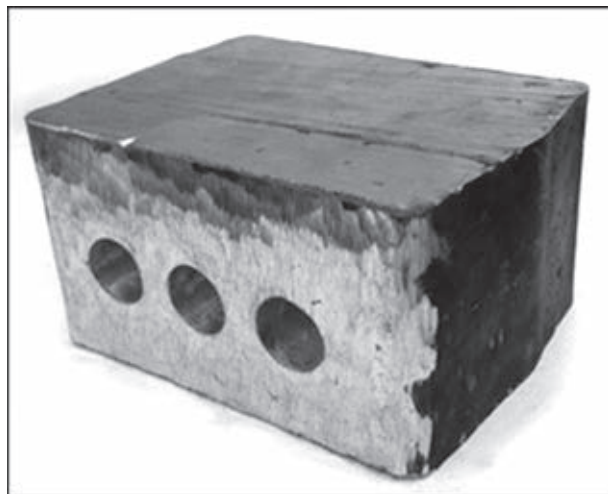


Рис. 2. Модель медной плиты кристаллизатора

При выборе элементов для легирования поверхностного слоя медных плит кристаллизаторов МНЛЗ следует руководствоваться такими основными требованиями: существенно повышать стойкость меди при рабочих температурах 300...400 °С, практически не снижать теплопроводность меди. Металлами, повышающими температуру рекристаллизации, являются цирконий, гафний, титан (IVА группа) (рис. 3, а) [8].

При повышении прочности и износостойкости вследствие добавления в медь легирующего элемента теплопроводность такого сплава резко снижается. Это связано с тем, что в матрицу меди попадают элементы другого металла, которые препятствуют движению свободных электронов, являющихся основным средством переноса тепла в металлах и сплавах, и уменьшают длину их свободного пробега.

Согласно закону Видемана–Франца–Лоренца соотношение коэффициентов тепло- и электропроводности для всех металлов приблизительно

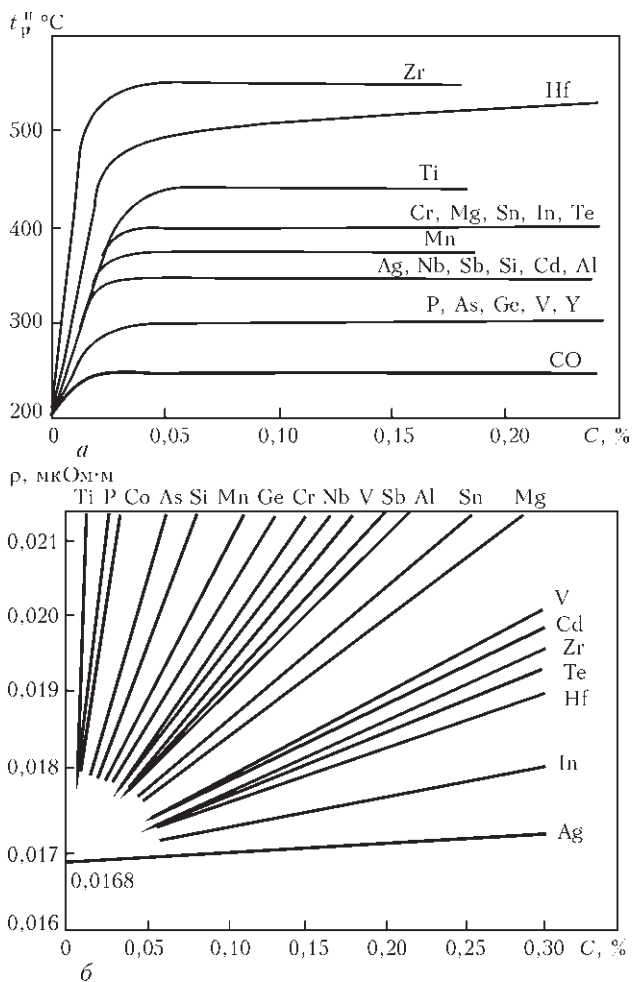


Рис. 3. Влияние примесей и легирующих элементов на температуру рекристаллизации меди (а); удельное электросопротивление меди высокой чистоты (б) [8]; t_p^H — температура начала рекристаллизации; C — содержание компонентов



одинаково и изменяется пропорционально абсолютной температуре [9]:

$$\frac{K}{\sigma} = LT,$$

где K — коэффициент теплопроводности, Вт/м·К; σ — удельная электрическая проводимость, См/м; T — температура, К; $L = 2,45 \times 10^{-8}$ Вт·Ом/К² — число Лоренца.

Влияние примесей и малых концентраций легирующих элементов на удельное электросопротивление меди высокой чистоты показано на рис. 3, б.

Для обеспечения высокого уровня теплопроводности степень легирования медного сплава должна быть крайне малой (сотые доли процента). Увеличение их концентрации к заметному росту температуры рекристаллизации не приводит. Такая закономерность изменения температуры начала рекристаллизации в зависимости от состава связана с тем, что атомы добавки упруго притягиваются к дислокациям, образуя атмосферы Коттрелла. Эти примесные атмосферы мешают перераспределению дислокаций, необходимому для формирования центров рекристаллизации. Примеси тормозят не только зарождение, но и рост центров рекристаллизации, поскольку притягиваются к границе зародыша. Блокировка примесными атомами дислокации способствует повышению температуры начала рекристаллизации [8].

Считают, что во всех моделях, описывающих упругие искажения вокруг примесных атомов в решетке растворителя, энергия притяжения примесного атома к краевой дислокации пропорциональна фактору размерного несоответствия ε' [8]

$$\varepsilon' = (r_{\text{пр}} + r_0) / r_0,$$

где $r_{\text{пр}}$ и r_0 соответственно атомные (по Гольдшмиду) или эффективные атомные радиусы примеси и растворителя. Размерное несоответствие атомов добавки с медью составляет $\varepsilon'_{\text{Zr}} = 25$ % циркония; $\varepsilon'_{\text{Hf}} = 24,2$ % гафния; $\varepsilon'_{\text{Ti}} = 14,8$ % титана.

Поэтому температура начала рекристаллизации растет тем сильнее, чем больше фактор размерного несоответствия атомов металла растворителя и добавки. При анализе влияния микролегирования на температуру начала рекристаллизации металлов важна равновесная растворимость: чем она меньше, тем сильнее выражена в дефектных местах решетки и тем в большей степени повышается температура рекристаллизации [8].

Следовательно, требуемое сочетание свойств (высокая теплопроводность и повышенная по

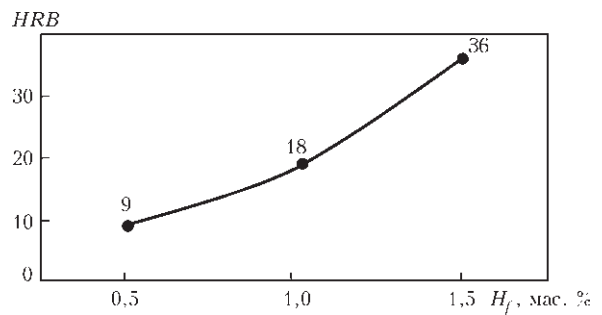


Рис. 4. График зависимости твердости от расхода гафния при легировании меди; твердость чистой меди по методу Роквелла HRB 9

сравнению с медью температура разупрочнения) может быть достигнуто путем введения в медь легирующих элементов в крайне малом количестве.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что для повышения температуры рекристаллизации с минимальным снижением электропроводности из всех легирующих элементов наиболее приемлемым является гафний. Для упрочнения поверхностного слоя медной плиты кристаллизатора МНЛЗ проведены эксперименты по легированию меди гафнием.

Упрочнение осуществляли путем сплавления лигатуры с поверхностным слоем модели медной плиты кристаллизатора. Лигатуру получали в результате введения (с расходом 0,5, 1, 1,5 мас. %) гафния в медь. В ходе эксперимента получили образцы лигатуры диаметром 30 мм и массой 35 г.

Полученные результаты экспериментов сплавов медь–гафний показали значительное повышение твердости (рис. 4). Легирование чистой меди гафнием вызывает прирост твердости в несколько раз.

На поверхность модели медной плиты кристаллизатора закладывали лигатуры с учетом различного расхода гафния 0,5, 1, 1,5 %, общей массой $m = 0,315$ кг.

Перед процессом наплавки заготовки предварительно нагревали до температуры, равной 0,3...0,6 температуры плавления.

Технологические режимы плазменно-дугового легирования поверхностного слоя для экспериментов выбраны по результатам работы [4], в которой определено влияние технологических параметров на размеры жидкой металлической ванны при плазменно-дуговой наплавке медных плит кристаллизаторов МНЛЗ.

Основные технологические характеристики процесса плазменно-дугового легирования поверхностного слоя

Ток плазменной дуги, А 300...400
 Напряжение на плазмотронах, В 40...50



Рис. 5. Модель медной плиты кристаллизатора после упрочнения гафнием поверхностного слоя

Скорость перемещения заготовки, мм/мин	10...15
Частота колебаний плазмотронов, 1/мин	6
Амплитуда колебаний плазмотронов, мм	60
Длина плазменных дуг, мм	30...40
Мощность дуги, кВт	18...22
Расход плазмообразующего газа (контролировали по ротаметрам РС-3 и РС-3А), л/мин	5...7
Давление газа в рабочей камере, Па	1,2...1,4 10 ⁵

В качестве плазмообразующего газа применяли аргон и аргоно-гелиевую смесь.

В процессе экспериментов легировали поверхности образцов гафнием (рис. 5), затем из них вырезали поперечные темплеты. На образцах проведены металлографические исследования.

Из вырезанных темплетов изготовили макрошлифы (рис. 6). На поперечных темплетах видно, что в зоне сплавления металл был плотным, трещин, пор и других дефектов не обнаружили. В результате легирования поверхностного слоя получили упрочненный слой 5 мм.

Результаты химического анализа упрочненного поверхностного слоя показали следующее содер-

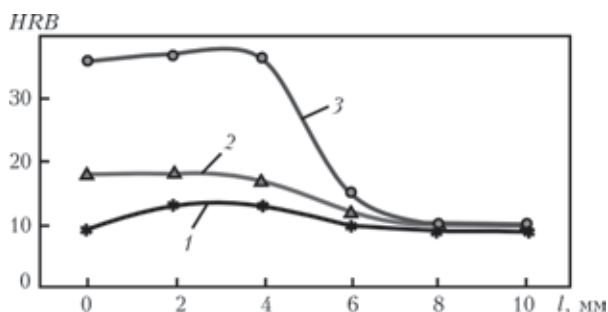


Рис. 7. Распределение твердости по глубине упрочненного слоя в образцах с различным содержанием гафния: 1 — образец № 1 — 0,077; 2 — образец № 2 — 0,09; 3 — образец № 3 — 0,11 мас. %; *l* — расстояние от наплавленной поверхности

жание гафния в образцах: № 1 — 0,077; № 2 — 0,09; № 3 — 0,11 %.

На упрочненном слое модели кристаллизатора определяли твердость. На поверхности наплавленного слоя образца № 3 твердость составила *HRB* 36. По мере удаления от поверхности наплавленного износостойкого слоя к медной основе твердость снижалась. В переходной зоне на расстоянии 5...6 мм от поверхности твердость составляла *HRB* 15 (рис. 7).

Можно предположить, что износостойкость упрочненного слоя, пропорциональная уровню твердости, должна быть примерно в 3,5 раза выше, чем износостойкость медной основы.

Важнейшими показателями качества кристаллизатора МНЛЗ являются его стойкость и теплопередача. Для оценки качества упрочненного поверхностного слоя проведены эксперименты по изучению износостойкости и электропроводности.

Исследование износостойкости металла наплавленного слоя выполняли способом истирания образца о стальное нагретое кольцо [10, 11].

Для экспериментов на истирание из упрочненных моделей кристаллизаторов вырезали образцы размерами 40×10×15 мм. Толщина упрочненного слоя на образцах после механической обработки составляла 4 мм.

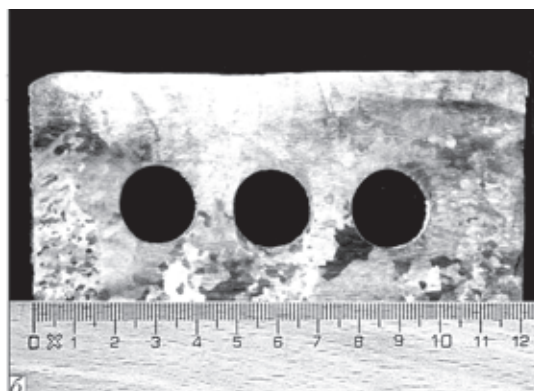
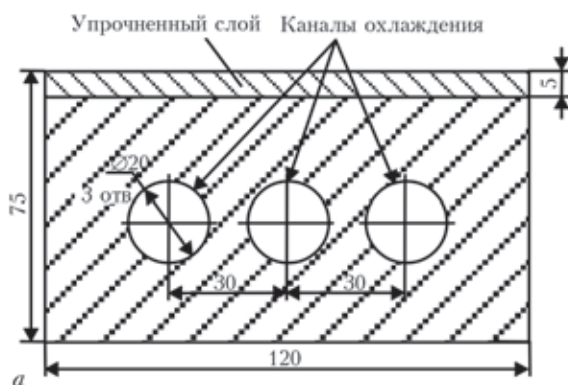


Рис. 6. Схема (а) и макрошлиф (б) поперечного сечения модели медного кристаллизатора МНЛЗ с упрочненным CuHf слоем

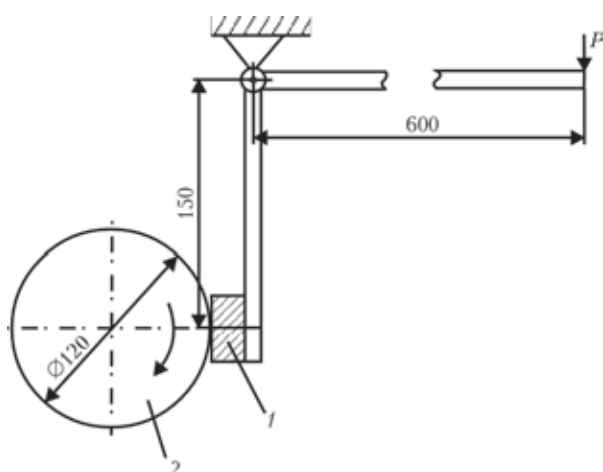


Рис. 8. Принципиальная схема испытаний износостойкости при трении металла по металлу в условиях повышенных температур: 1 — испытуемый образец; 2 — кольцо-контртело

Технологические параметры выбирали и рассчитывали исходя из режима работы кристаллизатора МНЛЗ, в котором заливаемая жидкая сталь и образовавшаяся твердая корочка оказывали интенсивное тепловое и механическое воздействие на поверхность кристаллизатора.

Параметры процесса испытания на истирание медного образца о нагретое стальное кольцо

Нагрузка F , Н	31
Скорость вращения кольца-контртела ω , об/мин	30
Амплитуда колебаний образца в вертикальной плоскости A , мм	20
Частота колебаний ν , мин ⁻¹	62
Температура кольца T_k , °С	400...500
Температура образца в зоне истирания T , °С	300...400
Время испытаний t , мин	45

В качестве контртела использовали кольца диаметром 120 мм из закаленной стали.

На рис. 8 приведена принципиальная схема устройства для испытаний на истирание при трении металла по металлу в условиях повышенных температур [10, 11]. Соотношение плеч рычажного механизма при нагрузке в 7,75 Н обеспечивает прижим образца к истирающему кольцу с усилием 31 Н.

$$F_2 = \frac{F l_1}{l_2} = \frac{7,75 \times 600}{150} = 31 \text{ Н.}$$

После проведения испытаний вычисляли потерю массы за 1 км пройденного пути j_0 по формуле

$$j_0 = \frac{\Delta m}{l} \text{ (кг/км).}$$

Потерю массы Δm образца определяли путем взвешивания образцов до m_1 и после m_2 проведения испытаний на истирание:

$$\Delta m = m_1 - m_2 \text{ (кг).}$$

Таблица 1. Зависимость износа от количества содержания гафния в меди

№ образца	Содержание гафния, мас. %	Потеря массы образца j_0 , г/км	Износостойкость, $j_{0из}$, ед.
Cu	-	1,359	1,00
1	0,077	0,645	2,11
2	0,090	0,223	6,10
3	0,110	0,121	11,23

Примечание. Медь — основа кристаллизатора.

Длину пути l рассчитывают по формуле

$$l = \pi d n t \cdot 10^{-6} \text{ км,}$$

где $\pi = 3,14$; d — диаметр контртела, мм; n — скорость вращения контртела в минуту, об/мин; t — время испытания, мин.

Износостойкость $j_{0из}$ упрочненного поверхностного слоя определяется отношением потери массы (износа) легированного образца $j_{0л}$ к потере массы (износу) образца из чистой меди $j_{0м}$ за 1 км пройденного пути (табл. 1).

$$j_{0из} = \frac{j_{0л}}{j_{0м}},$$

где $j_{0л}$ — потеря массы легированного образца; $j_{0м}$ — потеря массы образца из чистой меди.

Зависимость потери массы (износа) поверхностного слоя образцов плит кристаллизаторов МНЛЗ от содержания гафния в меди представлена на рис. 9.

Электропроводность вычисляли путем определения сопротивления образца, вырезанного из упрочненного слоя. Сопротивление определяли с помощью микроомметра Ф4104-М1 по методике, приведенной в паспорте прибора «Ба.722.054 ПС» [12].

Для определения зависимости электрического сопротивления от степени легирования изготови-

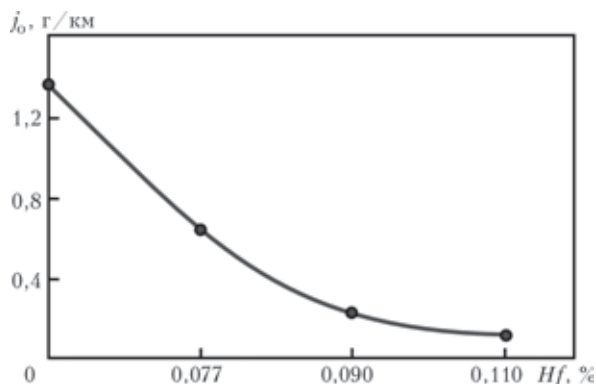


Рис. 9. График зависимости потери массы (износ) поверхностного слоя моделей медных плит кристаллизаторов МНЛЗ от содержания гафния в меди



Таблица 2. Удельные электросопротивление и электропроводность меди модели кристаллизатора и легированной меди

№ образца	Содержание гафния, мас. %	Удельное электросопротивление ρ , Ом·мм ² /м	Удельная электропроводность κ , МСм/м	Удельная электропроводность образца κ , % от электропроводности Cu
Cu	—	0,01926	51,921	100
1	0,077	0,02025	49,383	95,11
2	0,09	0,02066	48,414	93,25
3	0,11	0,02093	47,790	92,04

Примечание. Медь — основа кристаллизатора.

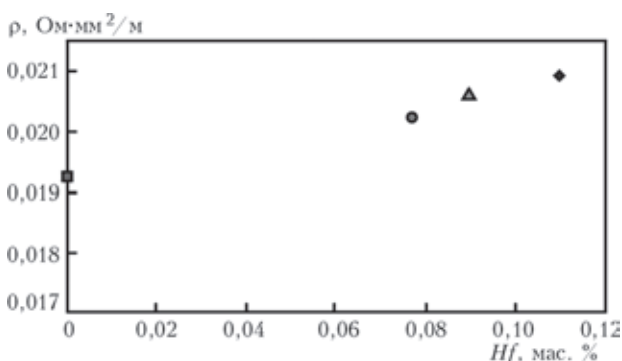


Рис. 10. Зависимость электросопротивления от массовой доли гафния; медь — основа кристаллизатора; ■ — Cu; ● — № 1; ▲ — № 2; ◆ — № 3

ли образцы с различным содержанием легирующего элемента.

Согласно проведенным расчетам получены данные по удельному электросопротивлению и электропроводности (табл. 2).

Полученные данные показывают, что при введении в медь легирующего элемента гафния электропроводность снизилась на 8 %, т.е. от 51,921 до 47,790 МСм/м. Такие показатели допустимы, если сравнивать их с электропроводностью $\kappa = 35...54$ МСм/м кристаллизаторов, изготавливаемых фирмой «КМЕ» [13].

На рис. 10 приведена зависимость электросопротивления от содержания гафния в меди.

Сопоставив значения κ и данные $j_{0из}$ по электропроводности и стойкости чистой и упрочненной гафнием меди способом ПДРП с применением легирующих присадок, можно отметить, что относительная стойкость повысилась в 11 раз при снижении электропроводности всего на 8 % (рис. 11).

Выводы

1. Определено, что цирконий, гафний, титан (элементы IV A группы) повышают температуру ре-

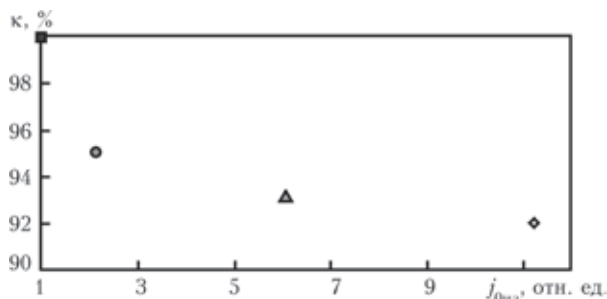


Рис. 11. Сопоставление относительной стойкости и электропроводности легированной меди гафнием: ■ — Cu; ● — № 1; ▲ — № 2; ◆ — № 3; медь — основа кристаллизатора

кристаллизации меди до 500 °С. Необходимая концентрация этих элементов в меди находится в пределах сотых долей процента. Определено, что цирконий и гафний незначительно снижают электропроводность меди.

2. Экспериментально установлено, что содержание гафния в меди 0,077...0,11 % повышает твердость меди в 1,0...3,5 раза, при этом стойкость к истиранию относительно чистой меди повышается в 2...11 раз, а электропроводность снижается на 5...8 %.

3. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о целесообразности использования гафния и его сплава для легирования поверхностного слоя медных плит кристаллизаторов МНЛЗ с целью повышения температуры рекристаллизации и стойкости к истиранию.

4. Показано, что плазменно-дуговая технология легирования поверхностного слоя позволяет повысить стойкость медных плит кристаллизаторов при незначительном снижении теплопроводности.

1. Пат. 2333087 РФ, МПК⁷ В23Р006/00 В23Н009/00 В22D011/059. Способ восстановления рабочих стенок кристаллизатора из меди или ее сплавов / А.А. Киричков, Ю.А. Данилин, Е.М. Файншмидт и др. — Оpubл. 10.09.2008, Бюл. № 25.
2. Опыт внедрения передовых японских разработок непрерывной разливки стали в ОАО «ЕВРАЗ НТМК» / А.А. Вопнерук, Р.Ф. Исхаков, А.Б. Котельников и др. // Сталь. — 2013. — № 9. — С. 37–41.
3. Причины разрушения и способы упрочнения медных плит кристаллизаторов МНЛЗ / В.Г. Кожемякин, В.А. Шаповалов, В.Р. Бурнашев и др. // Современ. электрометаллургия. — 2014. — № 4. — С. 37–45.
4. Кожемякин В.Г. Влияние технологических параметров на размеры жидкой металлической ванны при плазменно-дуговой наплавке (ПДН) медных плит кристаллизаторов МНЛЗ / В.Г. Кожемякин, В.А. Шаповалов, В.Р. Бурнашев, Д.В. Ботвинко // Там же. 2015. — № 1.
5. Особенности плазменно-дугового переплава поверхностного слоя заготовок из металлов с высокой теплопроводностью / Ю.В. Латаш, Г.Ф. Торхов, М.И. Таранов, А.А. Куранов. // Спец. электрометаллургия. — 1984. — Вып. 55. — С. 80–85.
6. Некоторые закономерности плазменно-дугового переплава поверхностного слоя плоских заготовок / Ю.В. Ла-



- таш, Г.Ф. Торхов, В.К. Кедрин, М.И. Таранов // Там же. — 1981. — Вып. 47. — С. 101–106.
7. Плазменная наплавка на медь и проблема повышения ресурса медных кристаллизаторов МНЛЗ / Л.Е. Алексеева, Г.А. Желобцова, В.А. Иевский и др. // Бюллетень «Черная металлургия». — 2005. — № 11. — С. 46–48.
 8. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: справочник. — М.: Машиностроение, 2004. — 336 с.
 9. Калашиников С.Г. Электричество. 6-е изд., стереот. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. — 624 с.
 10. Рябцев И.И., Черняк Я.П., Осин В.В. Блочно-модульная установка для испытаний наплавленного металла // Сварщик. — 2004. — № 1. — С. 18–20.
 11. Ланин А.Г. Методы определения термостойкости (Обзор) // Завод. лаб. Диагностика материалов. — 1998. — № 3. — С. 31–47.
 12. Паспорт Микроомметр Ф4104-М1 Ба2.722.054.ПС. — http://www.energofudit.ru/losal/files/energoaudit/f4104_ml.pdf.
 13. АМТ® — передовая технология изготовления кристаллизаторов // http://www.kme-osnastka.com/uploads/all/file/amt_russisch.pdf

A method is demonstrated for improvement of resistance of CCM mould copper plates by alloying their surface layer by hafnium with application of plasma-arc technology developed at the E.O. Paton Electric Welding Institute. The main cause for mould failure is comparatively rapid wear of its lower part, equal to 1.5 to 2.5 mm. This is due to low mechanical strength of the mould material (copper). It is established that surface layer strengthening requires application of metals of IVA group (zirconium, hafnium, titanium), which greatly increase recrystallization temperature (up to 500 °C) and somewhat lower heat conductivity of copper. Experiments on alloying the surface layer of CCM mould by hafnium have been performed. It is determined that copper hardness is increased at increase of hafnium content in it. Investigation of the strengthened surface layer resistance showed that at 0.077–0.110 % hafnium content in copper its resistance is increased by 2 to 11 times compared to pure copper, and electric conductivity is decreased by 5 to 8 %. Metallographic investigations revealed that the strengthened layer is dense, without cracks, pores or other defects. It is established that surface layer alloying by plasma-arc technology allows improvement of CCM mould copper plate resistance at a small decrease of heat conductivity. 13 References, 2 Table, 11 Figures.

Key words: *plasma-arc alloying technology; surface layer; copper plate; CCM mould; strengthening; surface layer alloying; hafnium; resistance, electric conductivity*

Поступила 02.03.2015

ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ «ПАТОН»

www.patonpublishinghouse.com

Сборники «ТИТАН. Технологии. Оборудование. Производство» за 2005, 2011 и 2014 гг.



Сборники включают статьи, опубликованные в журналах «Современная электрометаллургия» и «Автоматическая сварка» за периоды 2001–2004, 2005–2010 и 2011–2013 гг. по электрометаллургии и сварке титана и его сплавов. Тематика статей посвящена созданию новых технологических процессов и оборудования для производства и сварки титана. Сборник предназначен для инженеров, технологов, конструкторов, занятых в машиностроении, энергетике, строительстве, судостроении, металлургии и других отраслях промышленного производства, связанных с обработкой и потреблением титана; полезен также преподавателям и студентам высших учебных заведений.



Сборники в печатном и электронном виде можно заказать в редакции журнала «Современная электрометаллургия»