

*д.т.н. Смирнов А.Н.
(ГВУЗ «ДонНТУ», г. Донецк, Украина),
д.т.н. Гогаев К.А.
(Институт проблем материаловедения, ИАНУ),
Спирidonов Д.В.
(ПАО «АЗОЦМ», г. Артемовск, Украина),
к.т.н. Куберский С.В.,
Головчанский А.В.
(ДонГТУ, г. Алчевск, Украина)*

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПОКРЫТИЯ КРИСТАЛЛИЗАТОРА НА КАЧЕСТВО ПОВЕРХНОСТИ И СВОЙСТВА СЛИТКА

Розглянуті питання змочування і термічного опору різних матеріалів, які використовуються для виготовлення кристалізаторів МБЛЗ. Досліджено умови затвердіння міді в кристалізаторі, що має стінки з покриттям з Ni і Ni-Cr нанесеного методом високошвидкісного повітряно-паливного напилювання. Показано, що досліджені покриття, забезпечують підвищення якості поверхні зливку, за рахунок запобігання появи хвилястості і складок на його поверхні.

Ключові слова: кристалізатор, покриття, тепловідведення, змочування, мідь, затвердіння, структура, властивості.

Рассмотрены вопросы смачивания и термического сопротивления различных материалов, используемых для изготовления кристаллизаторов МНЛЗ. Исследованы условия затвердевания меди в кристаллизаторе, имеющем стенки с покрытием из Ni и Ni-Cr, нанесенного методом высокоскоростного воздушно-топливного напыления. Показано, что исследованные покрытия обеспечивают повышение качества поверхности слитка, за счет предотвращения появления волнистости и складок на его поверхности.

Ключевые слова: кристаллизатор, покрытие, теплоотвод, смачивание, медь, затвердевание, структура, свойства.

Непрерывная разливка как промышленный метод формообразования заготовки является наиболее молодой и быстро развивающейся технологией в системе производства и разлива металла, которая продолжает интенсивно совершенствоваться в конструкционном и технологическом плане [1]. Основным технологическим узлом машин непрерыв-

ного литья заготовок (МНЛЗ), выполняющим функцию формообразования заготовки, является кристаллизатор. Качество непрерывнолитых заготовок и производительность МНЛЗ во многом зависят от конструкции внутренней полости кристаллизатора, физико-механических свойств используемого для изготовления его стенок материала, свойств и толщины покрытий и т.п.

С теплотехнической точки зрения кристаллизатор можно рассматривать как теплообменный аппарат, в котором затвердевающая сталь через медную стенку отдает определенное количество тепла охлаждающей воде. По данным работ многочисленных исследований известно, что примерно 20-35% от общего тепла металла заготовки отводится непосредственно в кристаллизаторе. Причем, чем выше скорость разливки, тем меньшая доля тепла отводится от заготовки в кристаллизаторе, что обуславливает повышение требований к прочности, формирующейся в нем твердой корочки. В связи с этим в технологическом плане значительно повышаются требования к качеству рабочей поверхности стенок кристаллизатора.

Известно, что тепловое сопротивление от кристаллизуемого металла к охлаждающей воде в верхней части кристаллизатора МНЛЗ оказывает решающее влияние на качество сформированной твердой корочки [1-3]. При этом 70-80% от общего теплового сопротивления приходится на участок «поверхность слитка – материал рабочей стенки кристаллизатора», где имеет место сопротивление газового зазора, слоя жидкой шлакообразующей смеси (ШОС) или смазки, а также защитного покрытия наносимого на медную рабочую поверхность кристаллизатора с целью повышения его стойкости к механическим воздействиям (рисунок 1). При этом величина газового зазора и толщина смазочного слоя являются наименее стабильными параметрами в ходе процесса непрерывного литья.

Из практики эксплуатации МНЛЗ известны способы улучшения теплоотвода путем создания, например, волнистой рабочей поверхности кристаллизатора, выполнения на его поверхности специальных канавок, изготовления кристаллизаторов из менее теплопроводного материала и т.п. [4, 5]. Однако использование менее теплопроводных материалов усиливает склонность кристаллизатора к короблению вследствие роста термических напряжений, а выполнение на его поверхности канавок или волнистости существенно увеличивает затраты на обработку и восстановление кристаллизаторов. Поэтому наиболее перспективным способом управления тепловым потоком в верхней части кристаллизатора является нанесение на его поверхность менее теплопроводного защитного покрытия, толщина которого может быть регламентированной и изменяться по высоте. Известно, что тепловой поток в верхней части кристаллизатора при высокоскоростной разливке стали достигает

9 МВт/м², а при разливке меди 2 МВт/м² [2, 3]. По данным работы [4] снижение теплового потока в районе мениска при критической скорости литья среднеуглеродистой стали на 30% снижает индекс продольных трещин в 5-6 раз.

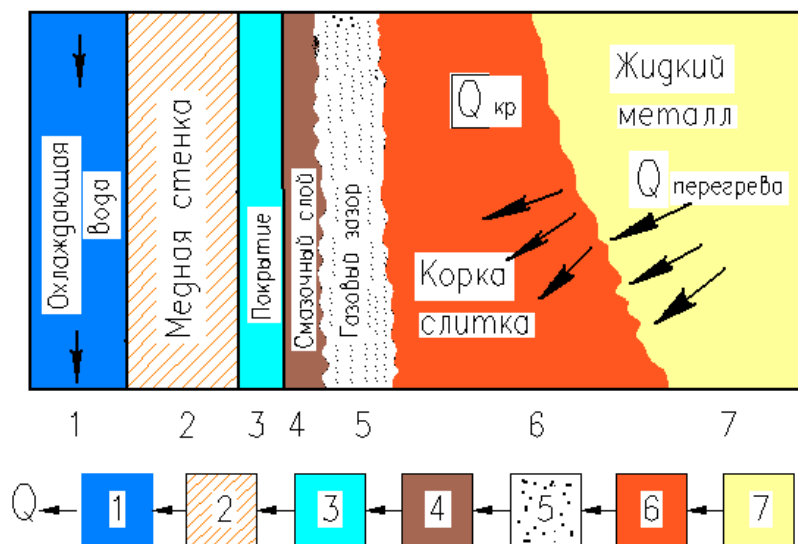


Рисунок 1 – Передача тепла от кристаллизующегося металла к охлаждающей воде (термическое сопротивление теплопередаче):

- 1 – от стенки гильзы к воде; 2 – в медной стенке, δ_M/λ_M ;
- 3 – в материале покрытия, $\delta_{п}/\lambda_{п}$; 4 – смазочного слоя, $\delta_{см}/\lambda_{см}$;
- 5 – в газовом зазоре, R_3 ; 6 – в корке слитка, $\delta_{сл}/\lambda_{сл}$;
- 7 – в жидком металле, δ_M/λ_M .

Рассматривая начальный момент кристаллизации непрерывного слитка, следует отметить, что формирование твердой корочки происходит на мениске металла, в результате чего образуется дугообразная твердая поверхность. При опускании этой части формирующегося слитка вниз вследствие возвратно-поступательного качания кристаллизатора через верхнюю ее кромку с мениска происходит переливание металла и затекание его в зазор между стенкой кристаллизатора и оболочкой непрерывного слитка. Таким образом, образуются наплывы, значительно снижающие качество поверхности заготовки. Для предотвращения образования наплывов необходимо исключить возможность переливания металла с мениска в зазор на начальной стадии формирования непрерывнолитой заготовки. Обеспечить это можно изменением условий теплоотвода в верхней части кристаллизатора. Так при уменьшении интенсивности теплоотвода в районе мениска формирующегося слитка твердая корочка будет образовываться не в области мениска, а несколько ниже. При этом удастся избежать формирования твердой корочки по

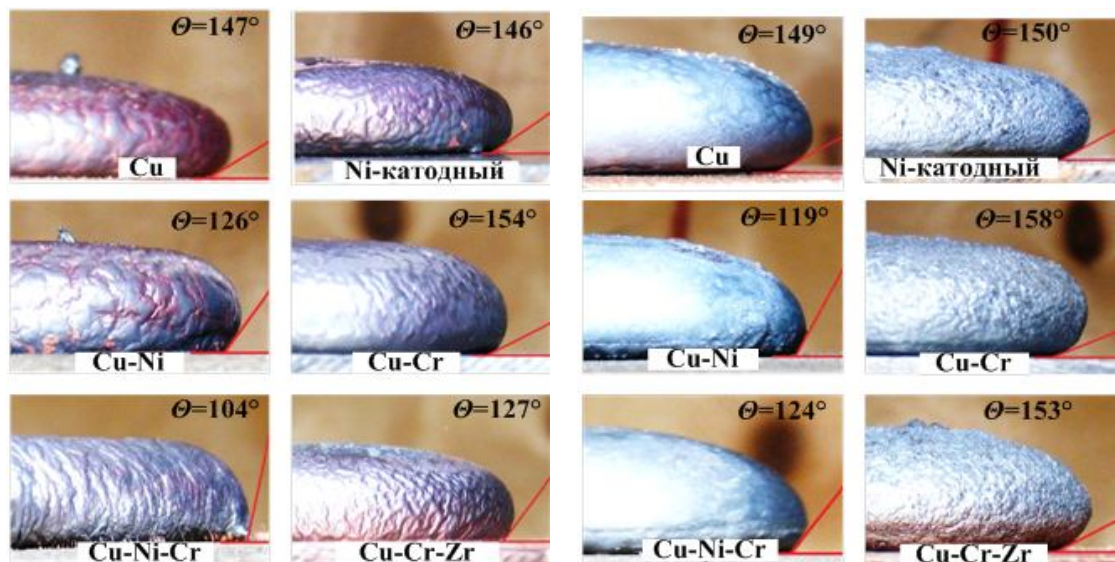
дугообразной поверхности. Соответственно формирование корочки параллельно стенке кристаллизатора предотвращает переливание жидкого металла и, следовательно, снижает вероятность образования различного рода наплывов. С точки зрения формирования качественной поверхности непрерывнолитых заготовок и оптимизации теплоотвода, определенную роль играет характер смачивания расплавом поверхности стенок кристаллизатора. При этом большое значение приобретает химический состав и способ нанесения защитных покрытий на рабочую поверхность кристаллизатора. На практике наибольшее распространение получили покрытия на основе хрома, никеля, циркония, молибдена и их сплавов [6, 7]. При этом нанесение покрытий на медную поверхность осуществляется различными методами.

Основная цель настоящей работы заключалась в комплексной оценке влияния защитного покрытия стенок кристаллизатора на качество поверхности непрерывнолитого слитка и его подповерхностного слоя.

В качестве экспериментальных образцов моделирующих поверхность кристаллизатора были использованы пластины рафинированной меди и катодный никель, медные пластины с хромовым покрытием, нанесенным гальваническим методом, а также покрытиями из никеля, никель+хром, хром+цирконий, нанесенными методом высокоскоростного воздушно-топливного напыления (ВВТН). Эти покрытия наносили оригинальной горелкой ГВО-2РВ повышенной тепловой эффективности. Для напыления использовали промышленный порошок электролитического никеля ПНЭ-1 фракции +63/-80 мкм и самофлюсующийся никель-хромовый сплав на основе никеля дисперсностью до 100 мкм. Покрытие наносили в 1 или 2 прохода при возвратно поступательном перемещении пластины со средней скоростью 65 мм/с. Толщина покрытия составила в среднем 250 мкм, пористость не превышала 0,5%, а адгезионная прочность находилась в диапазоне 65-72 МПа. Напыление производили на пластины из рафинированной меди, которые предварительно были подвергнуты струйно-абразивной обработке кварцевым песком дисперсностью до 2 мм.

Для определения величины угла смачивания исследуемой поверхности расплавом меди огневого рафинирования и среднеуглеродистой стали использовали известный метод лежащей капли [8]. Металл расплавляли в керамическом тигле печи Таммана. Затем в подготовленный расплав погружали один конец кварцевой трубки с внутренним диаметром 5 мм. Другой свободный конец трубки плотно закрывали и затем извлекали ее из печи. В результате образования разрежения внутри трубки оставалось некоторое количество жидкой меди или стали (1,5-2 г). Конец трубки с жидким металлом помещали над поверхностью экспериментального образца с исследуемым покрытием. Затем свободный конец открывали и по-

лучали каплю металла на поверхности образца, которая практически мгновенно переходила в твердое состояние (рисунок 2). Полученные на фотографиях геометрические контуры капель металла обмеряли по методу Дорсея.



а)

б)

Рисунок 2 – Характер смачивания различных подложек каплями меди (а) и стали (б)

Как видно из приведенных фотографий на холодной поверхности при высокой скорости охлаждения медь и сталь плохо смачивают подложку вне зависимости от материала напыления. Тем не менее, величина угла смачивания поверхности (θ°) для рафинированной меди, катодного никеля и гальванически нанесенного хрома заметно больше, чем для никелевого и никель-хромового покрытий, которые были нанесены методом высокоскоростного воздушно-топливного напыления.

Дальнейшие исследования были направлены на получение медного слитка размером $40 \times 40 \times 60$ мм, заливаемого в специальную изложницу, стенки которой выполнялись из пластин рафинированной меди толщиной 10 мм. Одна пара противоположных стенок изложницы не имела защитного покрытия, а на две другие пластины стенок изложницы методом высокоскоростного воздушно-топливного напыления были нанесены слой Ni и Ni-Cr покрытия соответственно.

В изложницу заливали жидкую рафинированную медь, которую перегревали на 50°C выше температуры плавления. Затвердевание и охлаждение медного слитка в изложнице происходило на воздухе. Затем его извлекали и оценивали состояние поверхности, внутренней структу-

ры, а также проводили исследование механических свойств. Всего было отлито 4 слитка. Фотографии состояния поверхности медного слитка представлены на рисунке 3.

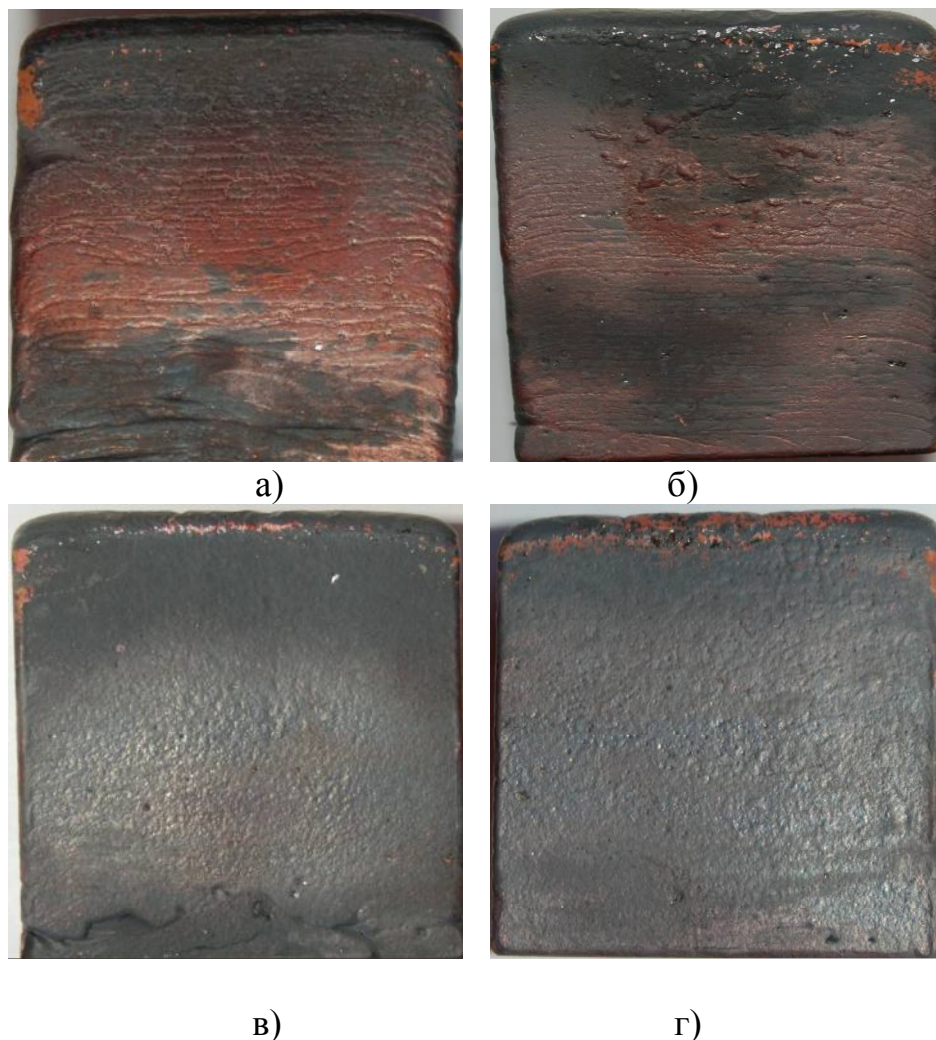


Рисунок 3 – Состояние поверхностей медного слитка разлитого в кристаллизатор, стенки которого изготовлены из различных материалов: а), б) – медь без покрытия; в) – никель-хромовое покрытие; г) – никелевое покрытие.

Установлено, что поверхность слитка, сформировавшаяся со стороны медных стенок кристаллизатора, имеет ярко выраженный волнообразный характер. При этом складки поверхности слитка располагаются с шагом 1,0-1,5 мм, а глубина впадин составляет 0,12-0,15 мм. Достаточно характерным выглядит также загиб складок вниз в области углов слитка. Угол загиба достигает величины 58-62°. Учитывая тот факт, что на поверхностях слитка, сформировавшихся со стороны стенок изложницы, имеющих покрытие, складки и волнистость практически полно-

стью отсутствуют можно предположить, что процесс затвердевания поверхностных слоев слитков в этом случае происходил медленнее, чем на стенках из меди.

При исследовании микроструктуры слитков разрезанных в продольном сечении посередине граней установлено, что металл слитка, расположенный у поверхности изложницы со стороны медных пластин без покрытия, характеризуется более плотной мелкозернистой структурой в сравнении с металлом, который в условиях опыта затвердевал у медных стенок имеющих никелевое или никель-хромовое покрытие (рисунок 4). Более того в слитке со стороны медных стенок без покрытия хорошо идентифицируется зона столбчатых кристаллов. В тоже время в слитке со стороны медных стенок с покрытием протяженность зоны столбчатых кристаллов уменьшается в 4-6 раз.

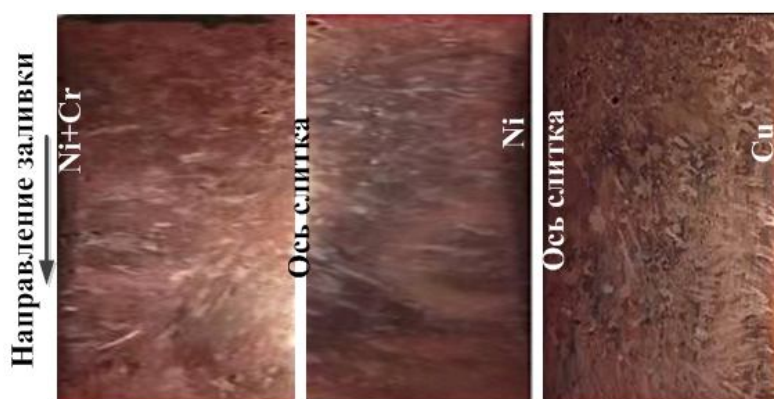


Рисунок 4 – Фотографии макроструктуры (продольный разрез)

Для оценки механической прочности твердой корочки на расстоянии 1 мм от поверхности слитка определяли микротвердость металла с помощью твердомера модели ZHV10 фирмы «Zwick/Roell». Средние значения твердости (по 7-8 замерам) металла слитка составили:

- со стороны медной стенки без покрытия - HV46,5;
- со стороны медной стенки с Ni покрытием - HV60,0;
- со стороны медной стенки с Ni-Cr покрытием - HV51,0.

Кроме этого, на специально подготовленных микрошлифах была выполнена оценка величины микропор в поверхностном слое слитка. Как показали выполненные исследования, микропоры расположены в подповерхностном слое металла слитка по всей поверхности исследуемых образцов. Поры имели преимущественно округлую форму, а их размеры колебались в значительных пределах. Установлено, что размеры пор в подповерхностном слое возле медной стенки (10-100 мкм) значительно меньше, чем у стенки имеющей покрытие из Ni и Ni-Cr (10-500 мкм и 10-1500 мкм соответственно). При этом во всех образцах ко-

личество микропор меньшего размера было примерно в 8-10 раз выше, чем большего размера. Причиной наличия большего количества пор в подповерхностном слое слитка, расположенном со стороны стенок изложницы, имеющих покрытие, нанесенное методом высокоскоростного воздушно-топливного напыления, видимо следует считать наличие пор в самом покрытии, а также его шероховатость. Это создает определенные условия для внедрения пузырьков газа, находящихся в порах слоя покрытия в металл слитка непосредственно в процессе наполнения. Соответственно для повышения качества покрытия его следует подвергать шлифованию.

Полученные результаты исследований подтверждают наличие определенного влияния нанесенных покрытий на характер формирования поверхности и подповерхностного слоя слитка. Это влияние проявляется, прежде всего, вследствие различия величины угла смачивания металлом стенок изложницы с различными покрытиями. Не менее важным является также тот факт, что при нанесении покрытия происходит уменьшение величины теплопроводности стенки изложницы. При этом снижение интенсивности теплоотвода через стенку изложницы особенно влияет на формирование подповерхностного слоя слитка.

Так, оценка теплопроводности стенок изложницы, имеющих покрытие, выполненная нами вихретоковым методом на приборе «SIGMATEST 2.069» [9], показала, что термическое сопротивление стенки изложницы при нанесении покрытий возрастает следующим образом:

– медь рафинированная	100%
– медь рафинированная + хромовое гальваническое покрытие толщиной 0,1 мм	103%
– медь рафинированная + никелевое гальваническое покрытие толщиной 0,1 мм	105%
– медь рафинированная + никелевое ВВТН покрытие толщиной 0,25 мм	116%
– медь рафинированная + никель-хромовое ВВТН покрытие толщиной 0,25 мм	112%

Полученные данные свидетельствуют о том, что состав покрытия и его толщина могут существенным образом влиять на величину теплопроводности стенки кристаллизатора. Между тем следует иметь в виду, что увеличение толщины покрытия с целью снижения теплопроводности стенки имеет чисто технические ограничения, связанные с тем, что увеличение толщины покрытия может, как правило, приводить к его растрескиванию или отслоению. Кроме того, увеличение толщины покрытия может приводить к заметному удорожанию стенки кристаллиза-

тора, что объясняется высокой стоимостью материалов, используемых для покрытий.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать следующие основные выводы:

– применение в металлургической практике специальных защитных покрытий, наносимых на стенки кристаллизаторов МНЛЗ, является весьма эффективным приемом, обеспечивающим повышение качества поверхности и подповерхностного слоя слитка. При этом эффективность работы покрытия зависит от его толщины, химического состава, способа нанесения и т.п.;

– установлено, что никелевое и никель-хромовое покрытия, нанесенные методом высокоскоростного воздушно-топливного напыления, обеспечивают повышение качества поверхности слитка, в том числе предотвращают появление волнистости и складок на его поверхности. Это следует связывать с уменьшением угла смачивания поверхности стенок изложницы заливаемым металлом, а также со снижением интенсивности теплоотвода через них;

– наиболее предпочтительным покрытием представляется никелевое, поскольку оно обеспечивает повышенный срок службы кристаллизаторов МНЛЗ. При этом достигаются высокие показатели качества подповерхностного слоя слитка, в частности высокая прочность и сравнительно низкая пористость корочки.

В ходе дальнейших исследований предполагается опытно-промышленное опробование медного кристаллизатора с никелевым покрытием, нанесенным методом ВВТН в условиях действующего производства.

Библиографический список

1. *Смірнов О.М. Безперервне розливання сталі: підручник. / О.М. Смірнов, С.В. Куберський, Є.В. Штепан. – Алчевськ: ДонДТУ, 2011. – 518 с.*

2. *Кац А.М. Теплофизические основы непрерывного литья слитков цветных металлов и сплавов / А.М. Кац, А.Г. Шадек. – М.: Металлургия, 1983. – 208 с.*

3. *Бровман М.Я. Кристаллизаторы установок непрерывного литья металлов. / М.Я. Бровман. – М.: Теплотехник, 2011. – 432 с.*

4. *Либерман А.Л. Управление теплоотводом в кристаллизаторе – путь улучшения качества непрерывнолитых заготовок / В кн. «И.П.Бардин и металлургическая наука». - М.: Металлургиздат, 2003. - С.112-120.*

5. *Масато Т. Кристаллизаторы установок непрерывной разливки стали от «Mishima Kosan». Электролакирование и термическое напы-*

ление // Новые направления в развитии оборудования непрерывной разливки металлов: Материалы международного научно-практического семинара. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ: 2009. – С.4-19.

6. Лейрих И.В. Особенности разрушения покрытий гильз кристаллизаторов высокоскоростных сортовых МНЛЗ / И.В. Лейрих, А.Н. Смирнов, Е.Ю. Жибоедов, Е.Н. Любименко // *Электromеталлургия*, 2007. - №4. – С. 29-32.

7. Куклев А.В. Российский опыт применения покрытий на медных стенках слябовых кристаллизаторов / А.В. Куклев, Ю.М. Айзин, А.А. Макрушин и др. // *Сталь*, 2007. - №3. – С. 17-18.

8. Шатагин О.А. Горизонтальное непрерывное литьё цветных металлов и сплавов / О.А.Шатагин.- М.: *Металлургия*, 1974. - 210 с.

9. Оценка физико-механических свойств рафинированной меди как материала для рабочих стенок кристаллизаторов МНЛЗ / Смирнов А.Н., Шутов И.В., Спиридонов Д.В. и др. // *Сб.научн.тр. Донбасского государственного технического университета. Вып. 35.* – Алчевск: ДонГТУ, 2011. – С.114-122.

Рекомендована к печати д.т.н., проф. Новохатским А.М.