

ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ГИЛЬЗ КРИСТАЛЛИЗАТОРОВ ВЫСОКОСКОРОСТНЫХ СОРТОВЫХ МНЛЗ

**И.В. Лейрих, А.Н. Смирнов (ДонНТУ, г. Донецк), Е.Ю. Жибоедов (ОАО
«ЕМЗ», г. Енакиево), Е.Н. Любименко (ДонНТУ, г. Донецк),**

С применением методов металлографического анализа изучены особенности разрушения хромового покрытия на медных гильзах кристаллизаторов сортовых МНЛЗ. Показано, что при вероятной причине появления участков эрозии покрытия является низкая прочность соединения хром-медь.

Кристаллизатор машины непрерывного литья является основным функциональным элементом МНЛЗ, а его стойкость определяет эксплуатационные и экономические показатели процесса. Заливаемая жидкая сталь и образовавшаяся твердая корочка оказывают интенсивное тепловое и механическое воздействие на поверхность кристаллизатора. Кристаллизатор, по сути, является теплообменником, поэтому основное требование к материалу для его изготовления – высокая теплопроводность. Для гильз кристаллизаторов сортовых МНЛЗ в настоящее время широко применяют медь или низколегированные сплавы на ее основе [1].

Однако, как показывает практика, для материала гильз не достаточно иметь высокую теплопроводность. С учетом большого перепада температур сталь→поверхность кристаллизатора→водоохлаждаемая поверхность, в стенке гильзы возникают значительные температурные напряжения и соответствующие им деформации. Движущаяся корочка заготовки вызывает при контакте сильный износ поверхности гильзы. После появления зазора из-за неравномерной деформации гильзы, ромбичности заготовки износ поверхности ускоряется.

Поэтому основной механизм появления дефектов (риски, раковины, истирание поверхности) и разрушения гильз преимущественно связан с износом (рис. 1).

Необходимо учитывать и влияние кристаллизатора с нарушенной геометрией на качество непрерывнолитого слитка. Неравномерный износ кристаллизатора ухудшает условия теплоотвода, что приводит к появлению трещин в заготовке и изменяет форму слитка. Медь кристаллизатора, попадая в частично застывшую сталь, провоцирует образование так назы-

ваемых паукообразных трещин [2].

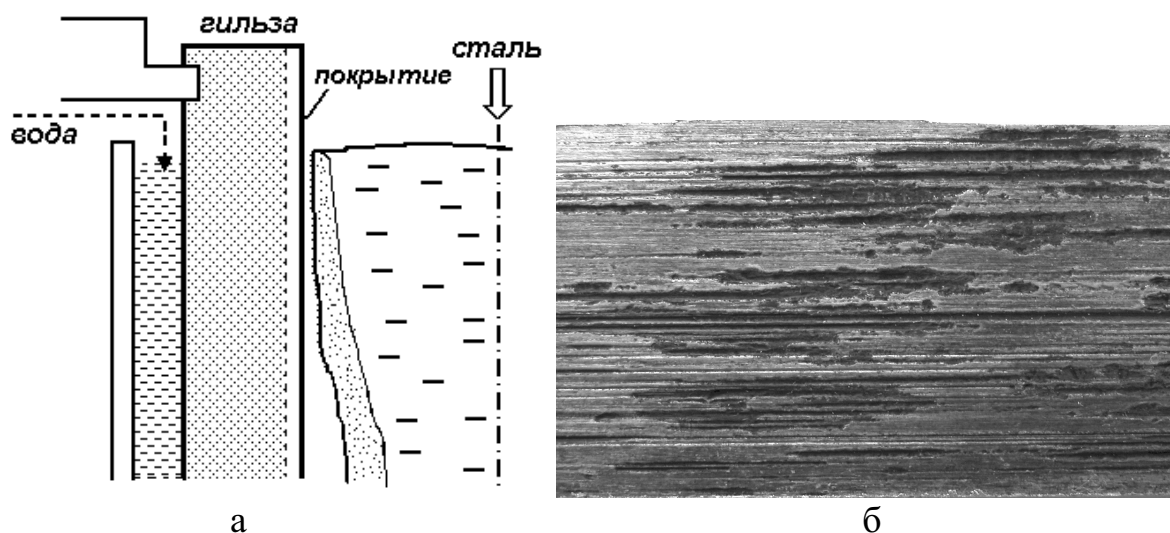


Рисунок 1 – Схема работы кристаллизатора и вид поверхности гильзы после эксплуатации.

Перечисленные дефекты обусловлены низкой механической прочностью материала кристаллизатора – меди. Одним из направлений повышения эксплуатационной стойкости является нанесение на рабочую поверхность защитного покрытия. В настоящее время наиболее широко применяют однослойные хромовые покрытия гильз [1]. Это объясняется тем, что хром имеет весьма высокую твердость и, соответственно, сопротивление абразивному износу. Хромовое покрытие также хорошо сопротивляется высокотемпературному окислению, технология его нанесения достаточно простая [3].

Но любое защитное покрытие ухудшает основное свойство материала кристаллизатора – высокую теплопроводность. Поэтому от разработчиков и изготовителей гильз требуется обеспечение оптимальной толщины хромового слоя по износу, механической прочности и теплопроводности, его надежного соединения с основным металлом. Отступление от этого требования будет вызывать изменение температурного перепада в стенке гильзы и вести к преждевременному выходу гильзы из строя. В соответствии с большинством рекомендаций покрытие должно быть около 80-100 мкм и зависеть от толщины стенки кристаллизатора и ряда других эксплуатационных факторов [1].

Опыт эксплуатации кристаллизаторов с защитным покрытием на высокоскоростных сортовых МНЛЗ показал, что стойкость их, особенно при отработке технологии литья, изменяется в широких пределах и может составлять от 60 до 400 и более плавков в примерно одинаковых условиях. Надежных и доступных потребителю неразрушающих методов контроля

качества покрытия нет, имитировать в лаборатории условия работы кристаллизатора достаточно затруднительно. Все дефекты в изготовлении гильзы проявляются, преимущественно, только в процессе эксплуатации изделия и не могут быть обнаружены обычными методами контроля.

Увеличение производительности МНЛЗ связано с повышением скорости разливки. При этом возрастают тепловая и механическая нагрузки на гильзу, проявляются технологические дефекты в их изготовлении, что повышает вероятность разрушения покрытия и выхода кристаллизатора из строя. Целью работы является исследование причин преждевременного выхода из строя гильз сортовых кристаллизаторов, работающих при повышенной скорости разливки.

В работе рассмотрено поведение хромового покрытия гильз кристаллизатора сортовой МНЛЗ «квадрат 120 мм», которые использовались на одном из металлургических предприятий при разливке низкоуглеродистой стали обычного состава. Всего было исследовано более 10 гильз, изготовленных двумя поставщиками, и эксплуатировавшимися при скорости разливки около 4 м/мин. Эти гильзы показали относительно низкую стойкость и были преждевременно сняты из эксплуатации.

Заготовки для исследований вырезали из зоны несколько выше мениска, в которой видимое влияние жидкой стали отсутствовало и ниже мениска, поскольку именно в этой части возникает максимальная температура нагрева поверхности кристаллизатора.

Исследования выполняли с помощью методов оптической металлографии на микроскопе «Neophot-21». Травление образцов проводили в реактиве, содержащем 50 % азотной кислоты, 25 % уксусной кислоты, 25 % фосфорной кислоты [4]. Толщину покрытия и микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3, нагрузка при измерении микротвердости 0,25 Н.

Установлено, что на поверхности гильз возникают типичные дефекты – риски, износ поверхности и в углах кристаллизатора, которые вызваны движущейся заготовкой, температурной деформацией гильзы и усиливаются к нижней части кристаллизатора (см. рис. 1, б на котором приведен фрагмент поверхности нижнего участка гильзы).

Кроме указанных дефектов, наблюдали участки эрозионного разрушения (рис. 2).

Такие участки неправильной формы и размером несколько сантиметров возникали уже после относительно небольшого числа плавов несколько ниже мениска (рис. 2, а). Потемнение покрытия свидетельствует о заметном локальном перегреве гильзы, так как хром темнеет (окисляется) при температурах выше 500 °С [3].

С увеличением числа плавов покрытие разрушается (рис. 2, б). Видно, что края участка неровные, сглаженные. Это можно объяснить частич-

ным растворением и испарением хрома под действием высокой температуры заливаемой стали. Внутри участка хромовое покрытие утоняется, капли застывшей стали привариваются к поверхности и при движении заготовки вызывают глубокие риски, проникающие на несколько миллиметров в медную основу. Риски провоцируют хрупкие сколы и разделение покрытия на чешуйки. Необходимо отметить, что за пределами эрозионного участка такие риски быстро сглаживаются и сколы в покрытии, связанные с ними, не наблюдали.

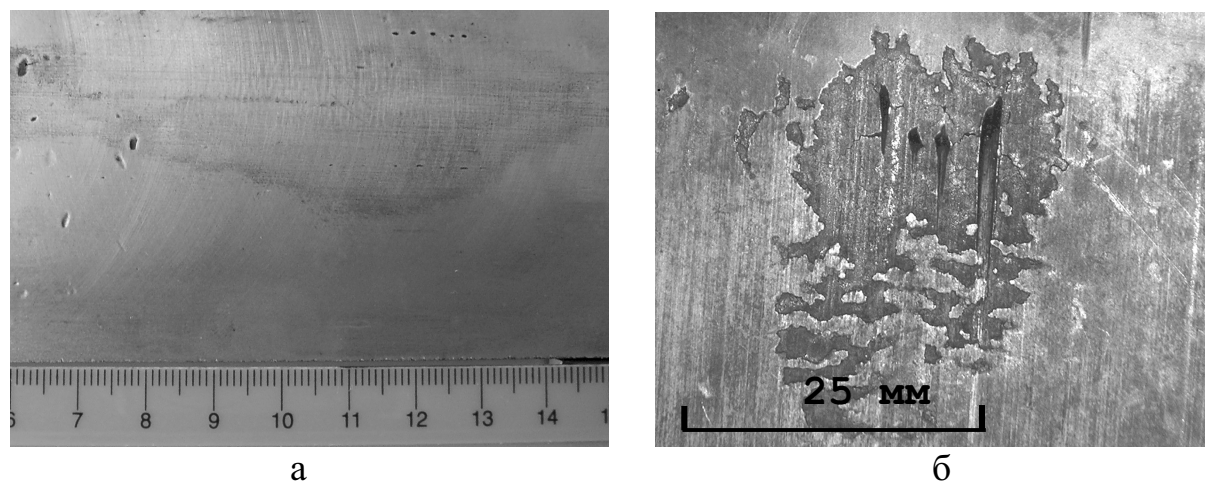


Рисунок 2 – Образование и развитие участков эрозионного разрушения хромового покрытия.

Судя по микроструктуре и микротвердости основы, фирмы-производители применяют различные технологии получения гильз. В ряде гильз микротвердость составляла около $820-890 \text{ Н/мм}^2$, что соответствует твердости отожженной меди. Так же были образцы с более высокой микротвердостью основы – до $1000-1100 \text{ Н/мм}^2$ и частично вытянутыми по длине гильзы зернами. Такие зерна располагались в основном в средних слоях стенки гильзы.

В заготовках первого поставщика покрытие было менее 100 мкм , преимущественно около $60-90 \text{ мкм}$. В гильзах второго поставщика покрытие было толще – до 150 мкм . В некоторых участках толщина покрытия доходила до 200 мкм . При толщине стенки кристаллизатора больше 8 мм , такое покрытие составляет от $0,8 \%$ до $1,8 \%$ толщины стенки соответственно.

Между хромовым покрытием и медной основой в большинстве изученных образцов наблюдали достаточно четко выраженный переходной слой (рис. 3, а). Он имеет хорошо видимую межфазную границу, которая идет параллельно хромовому покрытию. Следовательно, ее можно связать с диффузией хрома в медь и образованием твердого раствора.

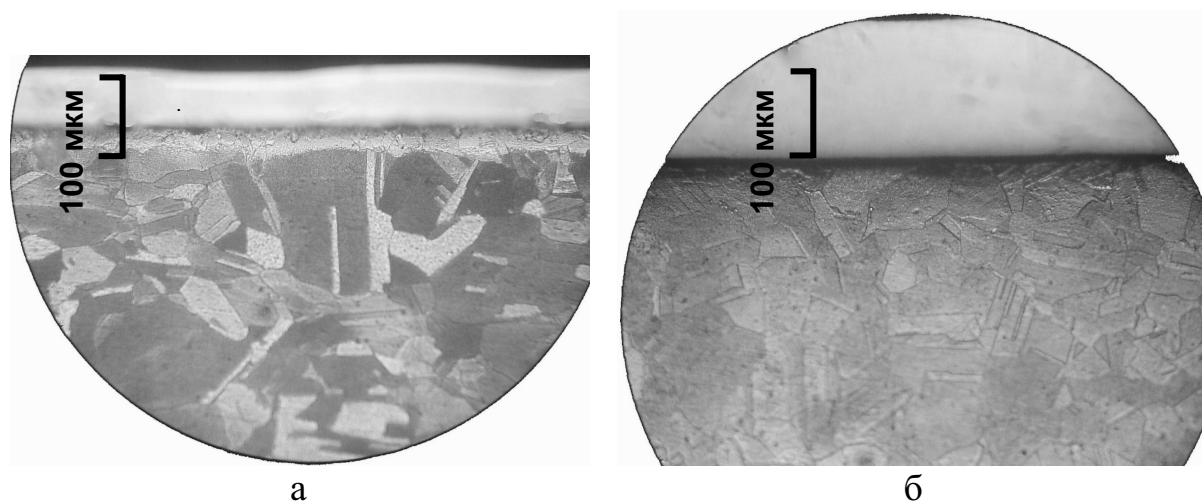


Рисунок 3 – Структура переходной зоны медь-хром.

Толщина переходного слоя колебалась, и была, в основном, 10 – 18 мкм. Микротвердость переходного слоя повышена по сравнению с микротвердостью основы и достигала 1400 Н/мм². Однако такой слой не был сплошным и, в отдельных случаях, его не наблюдали (рис. 3, б). При изготовлении шлифа в этих местах покрытие относительно легко отделялось от основы с образованием видимого зазора.

Для получения достаточно прочного соединения покрытия с основным металлом рекомендуется проводить длительную термическую обработку – диффузионный отжиг. Температура нагрева, длительность выдержки в общем случае зависят от вида покрытия и могут составлять от 400 до 800 °С [5]. Механизм и кинетика образования переходного слоя при диффузионном насыщении определяется диаграммой состояния Cu-Cr, фрагмент которой со стороны меди приведен на рис. 4 [6].

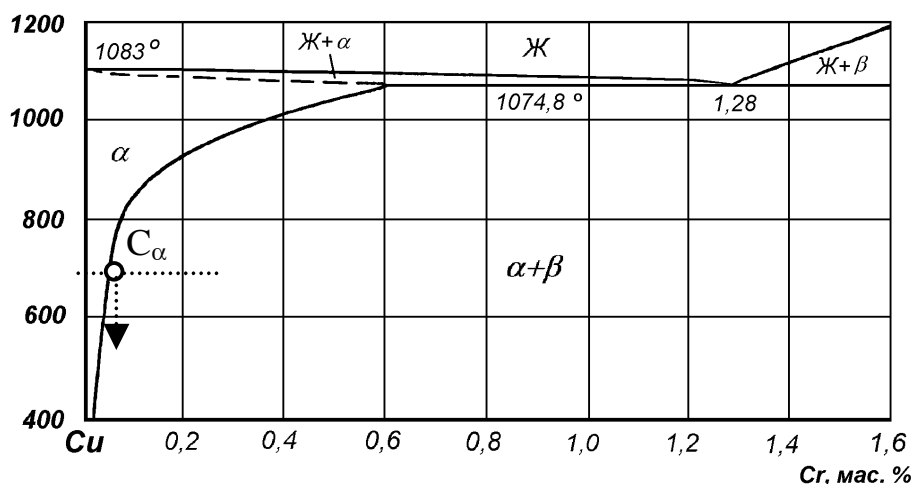


Рисунок 4 – Диаграмма состояния медь – хром.

Как видно, медь и хром образуют диаграмму эвтектического типа.

Растворимость хрома в меди незначительна и составляет около 0,6 % мас. при эвтектической температуре.

С понижением температуры растворимость хрома в меди резко снижается и уже при 500 °С составляет менее 0,05 % [6]. Авторы отмечают, что со стороны хрома диаграмма не определена, но растворимость меди в хrome практически отсутствует.

В процессе диффузионного отжига происходит образование α - твердого раствора хрома в меди. При достижении предела растворимости (т. S_{α}) возможно выделение β -фазы – твердого раствора меди в хrome. Необходимо учитывать, что с понижением температуры α -фаза становится пересыщенной, и из нее будет выделяться β -фаза в соответствии с ходом линии предельной растворимости.

Следовательно, наблюдаемый переходной слой представляет собой смесь α и β фаз, полученных путем термической обработки (температура нагрева поверхности кристаллизатора при нормальной работе менее 250 °С и скорость диффузии хрома в медь низкая).

При нарушении технологии нанесения покрытия, недостаточной выдержки при термической обработке надежного переходного слоя не получается. Прочность соединения покрытия и основы получается относительно низким, и термические деформации ведут к нарушению контакта хрома и меди. Из-за высокой плотности теплового потока в этих местах заметно возрастает температура нагрева хромового слоя, что ведет к его окислению и отслаиванию.

Так же необходимо учитывать влияние толщины покрытия. Указанные эффекты наблюдали, в первую очередь, в гильзах с большей толщиной слоя хрома, что связано с заметным увеличением внутренних напряжений в покрытии при его утолщении [7]. Отслаивание покрытия, разрушение в этих местах медной основы способствуют резкому снижению стойкости гильзы и ее преждевременному снятию из эксплуатации. Исследованные гильзы были сняты из эксплуатации из-за интенсивного развития раковин в околomenисковой зоны, и их стойкость составила менее 35 % от номинальной.

В результате выполнения исследований установлено, что преимущественной причиной разрушения хромового покрытия гильз является износ, который увеличивается в нижней зоне кристаллизатора. Вблизи мениска наблюдаются макроскопические участки эрозии и отслоения покрытия. Проведенные исследования показали, что вероятной причиной эрозионного разрушения покрытия является нарушение технологии изготовления гильзы, а так же превышение оптимальной толщины хромового покрытия. Непрерывное литье со скоростями, превышающими рекомендованные, ведет к деформации гильзы и ускоряет отслоение покрытия. Увеличение

толщины покрытия повышает температурное сопротивление гильзы и, следовательно, обуславливает повышенный нагрев и растрескивание покрытия. Для получения достаточной стойкости гильз в таких условиях необходимо выбирать оптимальные параметры непрерывной разливки.

Список литературы

1. Николаев А.К. Материалы для кристаллизаторов непрерывного литья слитков // Современные материалы для кристаллизаторов, новые конструкции и покрытия кристаллизаторов. Киров, 27.11.02 – 28.11.02. С. 1 – 15.
2. Куклев А.В., Соснин В.В., Виноградов В.В., Поздняков В.А. Физическая модель образования поверхностных трещин в слябах // Сталь, 2004, № 1.- С. 95 – 98.
3. Дубинин Г.Н. Диффузионное хромирование сплавов.– М.: Машиностроение, 1964.– 451 с.
4. Беккерт М., Клемм Х. Справочник по металлографическому травлению.– М.: Металлургия, 1979.– 336 с.
5. Кобелев А.Г., Кузнецов В.Е., Титлянов А.Е. Диффузионные износостойкие покрытия на медных изделиях и заготовках под обработку давлением // Металловедение и термическая обработка металлов, 2000, № 12.- С. 30 – 33.
6. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов.- М.: Металлургиздат, 1962. В 2-х т.- 1488 с.
7. Методы исследования материалов / Л.И.Тушинский, А.В.Плохов, А.О.Токарев, В.И.Синдеев.- М.: Мир, 2004.- 384 с.

© Лейрих И.В., Смирнов А.Н.,
Жибоедов Е.Ю., Любименко Е.Ю. 2005