

ЛЕГИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ МЕДНЫХ ПЛИТ КРИСТАЛЛИЗАТОРОВ СПОСОБОМ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОГО ПЕРЕПЛАВА

**В. Г. Кожемякин, В. Р. Бурнашев, В. А. Шаповалов,
Т. И. Грищенко, Д. А. Калашник, А. В. Веретильник**

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

В работе предложена и опробована схема легирования поверхностного слоя медной плиты кристаллизатора с введением лигатуры, состав которой меняется в зависимости от зоны плиты, что позволяет в нижней части и у краев рабочей поверхности кристаллизатора увеличивать концентрацию легирующих элементов для повышения износостойкости. Приведены результаты физико-химических исследований по взаимодействию легирующих элементов Сг и Zr с медью в условиях плазменно-дугового легирования. Даны технологические режимы легирования медных плит на плазменно-дуговой установке ОБ-1957. Определен химический состав и степень усвоения элементов в поверхностном слое. Установлены зависимости влияния содержания легирующих элементов в поверхностном слое на физико-механические свойства медной плиты. Впервые методом плазменно-дугового переплава легирован поверхностный слой опытно-промышленных медных плит кристаллизатора МНЛЗ размером 460×135×70 и 360×135×70 мм элементами Сг и Zr. Библиогр. 6, табл. 1, ил. 6.

Ключевые слова: медная плита; кристаллизатор МНЛЗ; легирование; поверхностный слой; медные сплавы; плазменно-дуговой переплав; дисперсионное упрочнение

При непрерывной разливке стали формирование слитков происходит в кристаллизаторах МНЛЗ, изготовленных из медных панелей (плит), которые эксплуатируются в напряженных температурных условиях и подвергаются механическому износу. Плазменная дуга с учетом накопленного опыта по плазменно-дуговому переплаву (ПДП) поверхностного слоя, по нашему мнению, является наиболее приемлемой для повышения износостойкости медных плит с незначительным снижением теплопроводности [1].

Совмещение ПДП с легированием поверхностного слоя позволит не только удалять поверхностные дефекты медных панелей кристаллизаторов, но и повышать их износостойкость при незначительном снижении теплопроводности [2].

Переплав поверхностного слоя медных плит проводили на плазменно-дуговой установке ОБ-1957 в контролируемой инертной атмосфере. Внутри камеры установки, в горизонтальной плоскости перемещается медная плита под одним вертикально расположенным плазмотроном. Плазмотрону сообщалось колебательное движение в плоскости, перпендикулярной направлению перемещения медной плиты. В результате этих двух перемещений формируется синусоидальная траектория движения поверхностного источника теплоты. В отличие от наплавки, где стареются из-

бежать проплавления основы и перемешивания наплавляемого металла, данный металлургический процесс сопровождается значительным проплавлением основы металла для его модернизации. В процессе ПДП медной плиты на ее поверхности наводится жидкая металлическая ванна путем расплавления поверхностного слоя основы с добавлением лигатуры. Данный процесс заключается в переплаве и насыщении поверхностного слоя компонентами лигатуры, сопровождающийся смешиванием обоих материалов, которые после кристаллизации образуют слой с новой структурой, свойствами и химическим составом [3].

Технологическая последовательность легирования медных плит кристаллизаторов состояла из следующих этапов: выплавка лигатур с заданным процентным содержанием легирующих элементов с учетом потерь элементов на испарение (угар); распределение лигатуры заданной концентрации в каждой зоне плиты; проведение процесса переплава и легирования поверхностного слоя.

Для обеспечения равномерного износа плиты кристаллизатора авторами была разработана схема введения модифицирующих добавок с изменяющейся концентрацией по площади плиты при ПДП поверхностного слоя [4]. Схема легирования разрабатывалась, исходя из условий работы кристаллизатора МНЛЗ, где максимальная тепловая

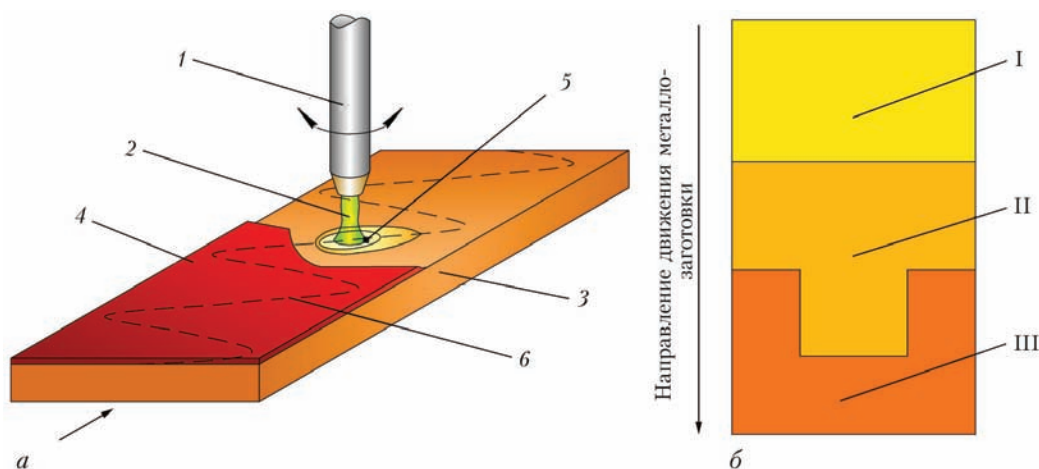


Рис. 1. Схема легирования поверхностного слоя медной плиты с использованием плазменно-дуговой технологии: *а* — процесс легирования: 1 — плазматрон, 2 — плазменная дуга, 3 — медная плита, 4 — лигатура, 5 — ванна жидкого металла, 6 — путь плазменной дуги; *б* — схема расположения лигатуры: I–III — зоны легирования медной плиты кристаллизатора

нагрузка находится в зоне зеркала жидкого металла, а максимальное истирающее воздействие в нижней ее части и у краев плиты кристаллизатора [4]. Для обеспечения равномерного износа плиты кристаллизатора предполагается вводить большее количество добавок в те места, где наблюдается повышенный износ. Для повышения износостойкости внизу и незначительном снижении теплопроводности вверху на поверхность медной плиты, в частности, в нижней ее части и у краев, следует вводить лигатуру с повышенным содержанием легирующих добавок (рис. 1).

Для надежного воспроизведения заданного состава сплава в поверхностном слое при легировании медной плиты кристаллизатора МНЛЗ, к которой предъявляются строгие требования к ее физическим и механическим свойствам, таким как теплопроводность и износостойкость, были изготовлены медные лигатуры [4].

Медные лигатуры определенного химического состава выплавляли в плазменно-дуговой печи УПП-3 в графитовом тигле, с последующей механической обработкой под различные участки плиты. Для получения лигатур использовались легирующие элементы Cr и Zr [4–6].

В данной работе были проведены серии экспериментов по легированию поверхностного слоя лигатурами CuCrZr с использованием плазменно-дуговой технологии. В процессе легирования медных плит методом ПДП на их поверхности наводится жидкая металлическая ванна путем расплавления на заданную глубину. Используя технологию ПДП, возможно легировать металл и изменять содержание легирующих элементов на различных участках поверхностного слоя и как следствие изменять износостойкость в необходи-

мых местах рабочей поверхности медной плиты кристаллизатора.

Эксперименты проводили на лабораторной установке ОБ-1957 на изготовленных опытно-промышленных плитах кристаллизатора МНЛЗ размером 360×135×70 и 460×135×70 из меди марки М1 по режимам, приведенным ниже.

Основные технологические характеристики процесса ПДП поверхностного слоя медной плиты с применением медной лигатуры:

Ток плазменной дуги, А	500
Напряжение на плазматронах, В	30
Скорость перемещения заготовки, мм/мин	5...10
Частота колебаний плазматронов, 1/мин	2...3
Амплитуда колебаний плазматронов, мм	65
Длина плазменных дуг, мм	10...20
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

На рис. 2 показан внешний вид медной плиты кристаллизатора после легирования поверхностного слоя.

Для определения качества легированного поверхностного слоя необходимо дать оценку его химическому составу, механическим и физическим свойствам.

Из легированной плиты кристаллизатора были вырезаны продольные и поперечные темплеты. Глубина проплавления основного металла в обоих случаях составила от 10 до 15 мм (рис. 3).

Макроструктура легированного слоя плотная, поры, раковины, трещины не обнаружены. От поверхности легированного слоя на глубину расположена зона столбчатых кристаллов, что связано с характером теплоотвода от жидкой ванны при ПДП поверхностного слоя.



Рис. 2. Внешний вид медной плиты кристаллизатора после легирования поверхностного слоя

Химический состав легированного поверхностного слоя определяли спектральным методом на предварительно механически обработанной поверхности образца с шероховатостью не более Ra 2,5 (ГОСТ 2789–73). Результаты химического анализа приведены в таблице. Степень усвоения учитывает вводимое количество легирующих элементов в лигатуру и конечное содержание элементов в легированном поверхностном слое, рассчитывается по формуле:

$$C_y = \frac{C_\phi}{C_p} 100 \%,$$

где C_ϕ — фактический состав; C_p — расчетный.

Для повышения прочности и твердости полученного легированного слоя проводили термическую обработку (ТО). Образцы были подвергнуты закалке при температуре 900 °С в воду с последующим старением при температуре 550 °С и времени выдержки 4 ч.

Металлографические исследования проводили на световом микроскопе «Неофот-32», анализ микроструктуры — на Оже-микронде JAMP 9500F фирмы «JEOL» (Япония) в лаборатории металлографических исследований. Анализ структуры легированного слоя показал, что после старения



Рис. 3. Продольный макрошлиф медной плиты кристаллизатора после легирования поверхностного слоя

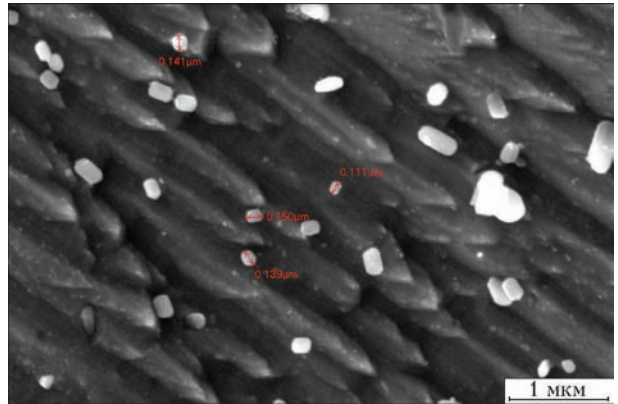


Рис. 4. Микроструктура легированного поверхностного слоя медной плиты (CuCrZr)

обнаружены частицы сферической и эллипсоидной формы со средним размером 140 нм (рис. 4). Химический анализ показывает, что выделившиеся в процессе старения дисперсоиды являются частицами хрома. Исследование влияния циркония на фазовый состав показало, что введение от 0,05...0,15 % Zr не приводит к выделению новых упрочняющих фаз при старении.

Высокая дисперсность частиц упрочняющей фазы и наличие циркония в твердом растворе благоприятно влияет на прочностные свойства. Результаты исследований механических свойств поверхностного слоя плиты, легированного элементами Cr и Zr, показали, что предел прочности на разрыв повысился в 1,3...1,5 раза ($\sigma_b = 220...250$ МПа), твердость повысилась в 1,3...1,4 раза ($HB 65...70$) относительно основы. ТО позволила существенно повысить механические свойства легированного поверхностного слоя. После проведения ТО (закалка + старение) предел прочности повысился в 2,0...2,2 раза ($\sigma_b = 340...370$ МПа), твердость повысилась в 2,0...2,2 раза ($HB 100...110$) относительно основного материала плиты. Согласно схеме леги-

Химический состав переплавленного поверхностного слоя медной плиты								
Зона	Вводимое количество легирующих элементов, %		Содержание в лигатуре, %		Содержание в поверхностном слое, %		Степень усвоения, %	
	Cr	Zr	Cr	Zr	Cr	Zr	Cr	Zr
I	1,41	0,33	1,4	0,31	0,6	0,05	98	37
II	2,18	0,54	2,09	0,5	0,9	0,08	87	32
III	4,32	1,43	3,97	1,32	1,35	0,15	74	25

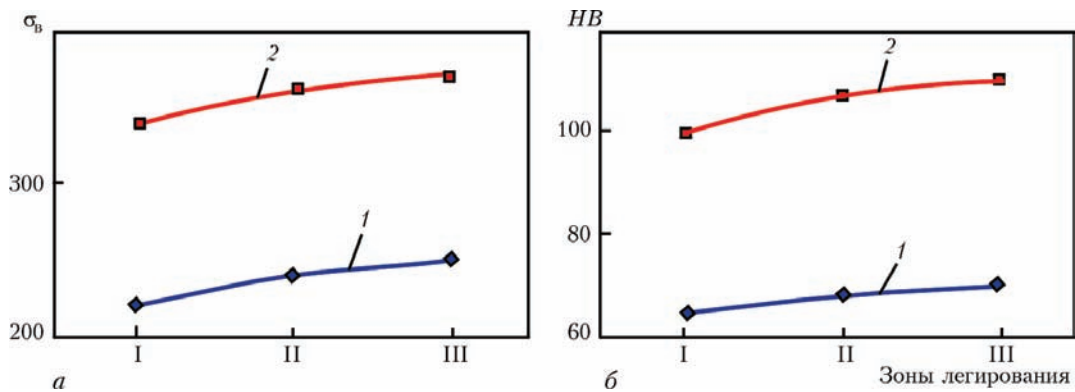


Рис. 5. Зависимость прочности (а) и твердости (б) от содержания легирующих элементов в рабочих зонах поверхностного слоя: I — зона с химическим составом 0,6 % Cr; 0,05 % Zr; II — зона с 0,9 % Cr; 0,08 % Zr; III — зона с 1,35 % Cr; 0,15 % Zr для а: 1 — σ_b , 2 — σ_b (ТО); для б: 1 — HB, 2 — HB (ТО). Механические свойства основы $\sigma_b = 170$ МПа и твердость HB 50

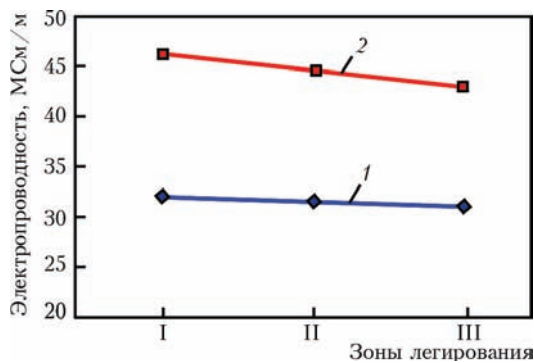


Рис. 6. Электропроводность легированного поверхностного слоя в зонах I, II, III без и с ТО. Электропроводность основы 52 МСм/м: 1 — без ТО; 2 — ТО (описание зон I–III см. рис. 5) рования была выявлена зависимость прочности и твердости от содержания легирующих элементов в поверхностном слое в зависимости от рабочих зон (рис. 5).

Оценку изменения теплопроводности проводили согласно закону Видемана–Франца–Лоренца с учетом того факта, что отношение коэффициента теплопроводности к коэффициенту электропроводности для всех металлов приблизительно одинаково и изменяется пропорционально абсолютной температуре. Поэтому теплопроводность оценивали путем измерения электропроводности медных образцов, вырезанных из поверхностного легированного слоя. Измерения электропроводности проводили четырехконтактным потенциальным методом, основанном на законе Ома, с помощью микроомметра Ф4104-М1.

На рис. 6 показана электропроводность легированного поверхностного слоя в различных зонах медной плиты. Установлена зависимость электропроводности от содержания легирующих элементов в поверхностном слое. С повышением содержания легирующих элементов в поверхностном слое от зоны I (0,6 % Cr; 0,05 % Zr) к зоне III

(1,35 % Cr; 0,15 % Zr) электропроводность снижается от 62 до 60 % электропроводности основы.

Как видно из графика, электропроводность термообработанных образцов выше, чем образцов, которые не были подвержены ТО. Находясь в твердом растворе, хром значительно снижает электропроводность меди. Это связано с тем, что в матрицу меди попадают элементы другого металла и эти элементы препятствуют движению свободных электронов, которые являются основным источником для переноса тепла в металлах и сплавах, действуя как рассеяние пространства и уменьшая длину свободного пробега электронов. Однако после проведения ТО (закалка + старение) и выделения дисперсных частиц хрома электропроводность повышается, матрица сплава представлена практически чистой медью с высокой электропроводностью и второй фазой с меньшей электропроводностью. Электропроводность в I зоне составила 89, во второй — 86 и в III — 83 % электропроводности основы.

Таким образом, совмещение ПДП с легированием поверхностного слоя позволило получить в I зоне повышение предела прочности $\sigma_b = 340$ МПа и снижение электропроводности всего на 11 %, во II зоне $\sigma_b = 360$ МПа и снижение электропроводности 14 %, в III зоне $\sigma_b = 370$ МПа и снижение электропроводности 17 % относительно основы.

Выводы

1. На основе разработанных технологических режимов плазменно-дугового переплава был впервые легирован поверхностный слой опытно-промышленных медных плит кристаллизатора МНЛЗ размером 460×135×70 и 360×135×70 мм с сохранением их исходной геометрии. После механической обработки поверхности легированного слоя медной плиты глубина упрочненного слоя составила 8...10 мм.

2. Анализ структуры легированного слоя позволил определить, что после старения обнаружены частицы хрома сферической и эллипсоидной формы со средним размером 140 нм. Показано, что введение от 0,05...0,15 % Zr не приводит к выделению новых упрочняющих фаз при старении.

3. Определено, что введение в поверхностный слой медной плиты элементов с содержанием 0,6...1,35 % Cr и 0,05...0,15 % Zr повышает прочностные характеристики. Предел прочности на разрыв повысился в 1,3...1,5 раза ($\sigma_b = 220...250$ МПа), твердость повысилась в 1,3...1,4 раза (*HB* 65...70) относительно основы.

4. Установлено, что после проведения ТО (закалки + старения) предел прочности легированного поверхностного слоя повысился в 2,0...2,2 раза ($\sigma_b = 340...370$ МПа), твердость повысилась в 2,0...2,2 раза (*HB* 100...110) относительно основы: в I зоне $\sigma_b = 340$ МПа, твердость *HB* 100, во II зоне $\sigma_b = 360$ МПа, твердость *HB* 105, в III зоне $\sigma_b = 370$ МПа, твердость *HB* 110, что способствует в дальнейшем более равномерному износу медной плиты во время непрерывной разливки.

5. Показано, что с введением легирующих элементов (от 0,6 % Cr; 0,05 % Zr до 1,35 % Cr; 0,15 % Zr) в поверхностный слой медной плиты электропроводность составит 62...60 % электропроводности чистой меди (основы). Однако после проведения ТО электропроводность повышается и составит 89...83 % электропроводности чистой меди. Установлено, что с повышением содержания легирующих элементов в поверхностном слое от зоны I к зоне III электропроводность снижается: в I зоне составила 89 %, во II — 86 и в III — 83 % электропроводности основы.

Список литературы

1. Кожемякин В. Г., Шаповалов В. А., Бурнашев В. Р. и др. (2015) Исследование качества восстановленного и легированного поверхностных слоев медных плит при ПДРП. *Современная электрометаллургия*, **4**, 25–30.
2. Латаш Ю. В., Торхов Г. Ф., Костенко Ю. И., Колычев В. П. (1988) Плазменно-дуговой переплав поверхностного слоя заготовок меди и никеля. *Специальная электрометаллургия*, **57**, 60–65.
3. Dudek A., Nitkiewicz Z. (2007) The influence of alloying method on the surface microstructure of the 40Cr4 steel. *Metal, Hradec nad Moravici*, **5**, 22–24.
4. Кожемякин В. Г., Шаповалов В. А., Бурнашев В. Р. и др. (2016) Выплавка медных лигатур с высокорреакционными металлами в условиях плазменно-дуговой гарнисажной плавки. *Современная электрометаллургия*, **4**, 45–50.
5. Осинцев О. Е., Федоров В. Н. (2004) Медь и медные сплавы. *Отечественные и зарубежные марки: справочник*. Москва, Машиностроение.
6. Николаев А. К., Костин С. А. (2012) *Медь и жаропрочные медные сплавы: энцикл. терминолог. слов.: фундаментальный справ.* Москва, ДПК Пресс.

References

1. Kozhemyakin V. G., Shapovalov V. A., Burnashev V. R. et al. (2015) Investigation of quality of restored and alloyed surface layers of copper plates in PARS. *Sovremennaya elektrometallurgiya*, **4**, 25–30. [in Russian].
2. Latash Yu. V., Torkhov G. F., Kostenko Yu. I., Kolychev V. P. (1988) Plazmenno-dugovoy pereplav poverkhnostnogo sloya zagotovok medi i nikelya. *Spetsialnaya elektrometallurgiya*, **57**, 60–65. [in Russian].
3. Dudek A., Nitkiewicz Z. (2007) The influence of alloying method on the surface microstructure of the 40Cr4 steel. *Metal, Hradec nad Moravici*, **5**, 22–24.
4. Kozhemyakin V. G., Shapovalov V. A., Burnashev V. R. et al. (2016) Melting of copper master alloys with highly-reactive metals under conditions of plasma-arc skull melting. *Sovremennaya elektrometallurgiya*, **4**, 45–50. [in Russian].
5. Osintsev O. Ye., Fedorov V. N. (2004) Med i mednye splavy. *Otechestvennye i zarubezhnye marki: spravochnik*. Moskva, Mashinostroyeniye. [in Russian].
6. Nikolayev A. K., Kostin S. A. (2012) *Med i zharoprochnye mednye splavy: entsykl. terminolog. slov.: fundamentalny sprav.* Moskva, DPK Press. [in Russian].

ЛЕГУВАННЯ ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ МІДНИХ ПЛИТ КРИСТАЛІЗАТОРІВ СПОСОБОМ ПЛАЗМОВО-ДУГОВОГО ПЕРЕПЛАВУ

В. Г. Кожемякін, В. Р. Бурнашев, В. О. Шаповалов, Т. І. Грищенко, Д. О. Калашник, О. В. Веретільник

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України.

03680, м. Київ-150, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

У роботі запропонована і випробувана схема легування поверхневого шару мідної плити кристалізатора з введенням лігатури, склад якої змінюється в залежності від зони плити, що дозволяє в нижній частині і біля країв робочої поверхні кристалізатора збільшувати концентрацію легуючих елементів для підвищення зносостійкості. Наведені результати фізико-хімічних досліджень по взаємодії легуючих елементів Cr і Zr з міддю в умовах плазмово-дугового легування. Дано технологічні режими легування мідних плит на плазмово-дуговій установці ОБ-1957. Визначено хімічний склад і ступінь засвоєння елементів в поверхневому шарі. Встановлено залежності впливу змісту легуючих елементів в поверхневому шарі на фізико-механічні властивості мідної плити. Вперше способом плазмово-дугового переплаву леговано поверхневий шар дослідно-промислової мідної плити кристалізатора МБЛЗ розміром 460×135×70 мм елементами Cr і Zr. Бібліогр. 6, табл. 1, іл. 6.

Ключові слова: мідна плита; кристалізатор МБЛЗ; легування; поверхневий шар; мідні сплави; плазмово-дуговий переплав; дисперсійне зміцнення

ALLOYING OF SURFACE LAYER OF MOULD COPPER PLATES
BY THE METHOD OF PLASMA-ARC REMELTING

V.G. Kozhemyakin, V.R. Burnashev, V.A. Shapovalov, T.I. Grishchenko, D.A. Kalashnik, A.V. Veretilnik

E.O. Paton Electric Welding Institute, NASU.

11 Kazimir Malevich Str., 03680, Kiev, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

In the work the scheme of alloying the surface layer of mould copper plate is suggested and tested with applying a master alloy, the composition of which is changed depending on plate zone, which allows increasing the concentration of alloying elements for the wear resistance increase in the bottom part and near the edges of the mould working surface. Results of physical and chemical investigations on interaction of alloying elements Cr and Zr with copper under conditions of plasma-arc alloying are given. Technological conditions of alloying of copper plates in the plasma-arc installation OB-1957 are presented. Chemical composition and degree of elements assimilation in a surface layer is determined. Dependencies of content of alloying elements in a surface layer on physical and the copper plate mechanical properties were established. For the first time the surface layer of experimental-industrial copper plates of 460×135×70 and 360×135×70 sizes for moulds of machines of continuous casting of billets (MCCB) was alloyed with Cr and Zr elements by using the plasma-arc remelting method. Ref. 6, Table 1, Figures 6.

Key words: copper plate; mould of MCCB; alloying; surface layer; copper alloys; plasma-arc remelting; dispersion strengthening

Поступила 23.05.2017

ПОЗДРАВЛЯЕМ лауреатов премии им. Е. О. Патона НАН Украины

Президиум Национальной академии наук Украины на заседании 8 февраля 2017 года присудил премию имени Е. О. Патона академику НАН Украины Григоренко Георгию Михайловичу, доктору технических наук Шейко Ивану Васильевичу и доктору технических наук Шаповалову Виктору Александровичу за цикл работ «Плазменные технологии и оборудование в металлургии».



Слева направо:
В. А. Шаповалов, Г. М. Григоренко, И. В. Шейко

Сердечно поздравляем лауреатов с заслуженной наградой!