

УКРАИНЦЕВ АЛЕКСАНДР ЕВГЕНЬЕВИЧ

Разработка составов и создание на меди диффузионных слоев
электродуговой металлизацией с последующей термообработкой

Специальность 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

МОСКВА - 2010

Работа выполнена в Национальном исследовательском технологическом университете
«Московский институт стали и сплавов»

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Радюк Александр Германович

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Калита Василий Иванович

кандидат технических наук
Яицкий Дмитрий Леонидович

Ведущая организация: ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»

Защита состоится 28 апреля 2010 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д002.060.02 в Учреждении Российской академии наук Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН по адресу: 119991, г. Москва, ГСП–1, Ленинский проспект, д.49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 119991, г. Москва, ГСП–1, Ленинский проспект, д.49. Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. Диссертационный совет Д002.060.02.

Автореферат разослан « ___ » марта 2010г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Доктор технических наук, профессор

А.Е. Шелест

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Медь и её сплавы широко используются при изготовлении деталей металлургического оборудования (фурмы конвертеров и доменных печей, кристаллизаторы и т.д.), которые эксплуатируются в условиях контакта с высокотемпературными газовыми потоками, агрессивными газами и абразивными веществами, вызывающими интенсивное изнашивание и коррозию. Однако, обладая высокой электро- и теплопроводностью, медь имеет низкую жаростойкость и абразивную износостойкость. Одним из путей устранения этих недостатков является создание поверхностных слоёв с высокими эксплуатационными свойствами формированием защитных диффузионных покрытий. Рациональным методом защиты меди от высокотемпературной коррозии при температурах до 800⁰С признано алитирование, которого в ряде случаев оказывается недостаточно для значительного повышения свойств медных изделий.

В работах Вавиловской Н.Г., Земского Г.В., Минкевича А.Н. и др. показано, что легирование никелем и хромом получаемого Cu–Al диффузионного слоя повышает его жаростойкость, а железо измельчает его структуру. При этом использование алюминия в качестве подслоя или компонента смеси интенсифицирует диффузию Ni, Cr и Fe в медь.

Одним из методов создания диффузионных слоев является легирование поверхности меди насыщением в порошковых смесях. Однако этот метод является сравнительно трудоемким и обладает низкой производительностью.

В настоящее время для создания диффузионных слоев на деталях металлургического оборудования успешно применяется газотермическое напыление покрытий методом электродуговой металлизации с последующей термообработкой. Технологический процесс напыления позволяет получать требуемую производительность нанесения покрытия и характеризуется относительно небольшой трудоемкостью. Полученный Cu–Al диффузионный слой имеет твердость в 1,5–2,0 раза, износостойкость в 3,5–6,0 раз и жаростойкость в 4,0 раза выше по сравнению с медью.

Создание такого слоя на воздушных фурмах доменных печей позволило исключить причину их замены по износу рывальной части со стороны дутьевого канала и значительно повысить их стойкость по износу наружного стакана. Однако повышение стойкости воздушных фурм по прогару и снижение тепловых потерь через их поверхность являются недостаточными. Поэтому разработка составов и создание на меди диффузионных слоев электродуговой металлизацией с последующей термообработкой является актуальной научной и практической задачей.

Целью работы является исследование процесса образования диффузионного слоя в системе «Cu основа – электродуговое покрытие, включающее Al, Ni, Cr, Fe», обладающего повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами, и создание такого слоя на поверхности воздушных фурм доменных печей для повышения их стойкости по прогару и снижения тепловых потерь через их поверхность.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**.

1. Исследовать структуру и распределение элементов по толщине диффузионного слоя, полученного напылением на медь алюминиевого и никельсодержащих электродуговых покрытий и их последующей термообработки.

2. Предложить методику расчета толщины диффузионного слоя на меди, полученного с использованием алюминиевого и никельсодержащих электродуговых покрытий.

3. Исследовать влияние состава электродуговых покрытий, образующих диффузионный слой, на его свойства.

4. Рассмотреть возможность защиты медно–алюминиевого диффузионного слоя использованием обмазки на основе алюмофосфатной или алюмохромофосфатной связок.

5. Усовершенствовать технологию изготовления воздушных фурм доменных печей с защитным диффузионным слоем.

Научная новизна.

1. Впервые получен на меди диффузионный слой методом электродуговой металлизации никельсодержащих покрытий с алюминиевым подслоем и последующей термообработкой.

2. Установлено, что при диффузионном отжиге электродугового покрытия на меди, содержащего не менее 10% никеля, использование алюминиевого подслоя увеличивает глубину проникновения и концентрацию элементов покрытия (Ni, Cr, Fe) в меди и препятствует диффузии меди в покрытие. При этом наибольшую глубину проникновения имеет хром, что объясняется большей подвижностью атомов хрома в менее тугоплавких Cr–Al фазах по сравнению с атомами никеля и железа в Fe–Al и Ni–Al фазах, образующимися при заданных составах и температурах термообработки.

3. Установлены зависимости параметров, пропорциональных коэффициентам диффузии алюминия и никеля в медь, от температуры в интервале 700–900⁰С для системы «медная основа – электродуговое никелевое покрытие с алюминиевым подслоем», позволяющие использовать предложенную методику для расчета толщины диффузионного слоя.

4. Показано, что нанесение электродугового покрытия, содержащего не менее 80% никеля, с алюминиевым подслоем при создании диффузионного слоя на меди повышает твердость медно–алюминиевого диффузионного слоя на 15–30%, жаростойкость в 3,5–5 раз и износостойкость более чем в 2 раза.

Практическая значимость.

1. Разработана технология изготовления воздушных фурм доменных печей, включающая нанесение на рывльную часть электродуговых никельсодержащих покрытий с алюминиевым подслоем и их термообработку.

2. Предложен способ защиты медно–алюминиевого диффузионного слоя в условиях высоких температур с использованием обмазки на основе алюмохромофосфатной связки.

Реализация результатов работы.

Технология изготовления воздушных фурм доменных печей с защитным диффузионным покрытием и использование обмазки на основе алюмохромофосфатной связки, направленные на повышение их стойкости по прогару и снижение тепловых потерь через их поверхность, приняты к внедрению на ОАО «Северсталь» (г. Череповец, Вологодская обл.).

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций обеспечена соблюдением соответствующих методик проведения экспериментов, выполнением микроструктурных и рентгеноспектральных исследований и подтверждена результатами опытно–промышленных испытаний.

Апробация работы. Основные результаты и положения диссертации доложены на 62-ой и 64-ой студенческих научных конференциях МИСиС (2007, 2009гг.), научном семинаре кафедры технологии оборудования трубного производства МИСиС (2009г.).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы отражено в опубликованных 7 научных работах и одном ноу–хау.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и приложений. Материалы диссертации изложены на 138 страницах, включают 38 рисунков, 20 таблиц и список литературы из 106 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, раскрыта научная новизна и практическая значимость, дана информация о структуре и публикациях основных результатов и положений работы.

В первой главе проведен анализ работ по формированию диффузионных слоев на поверхности меди. Одним из способов создания таких слоев является легирование поверхности меди методом насыщения в порошковых смесях, основным элементом которых является алюминий.

Испытание меди марки М1 с алюминиевым покрытием на жаростойкость при 800–850°C на воздухе показало, что термодиффузионное алитирование является перспективной защитой меди от окисления. При этом наибольшую жаростойкость проявляют образцы, насыщенные алюминием при 800°C в течение 2 и 4 ч и имеющие на поверхности двухфазный слой $\alpha + \gamma_2$. Увеличение времени насыщения приводит к интенсивному образованию в покрытии γ_2 - и δ - фаз, что понижает жаростойкость диффузионного слоя. Повышение температуры окисления до 900°C способствует растворению Cu–Al фаз, образующихся в процессе насыщения, и интенсивной диффузии алюминия вглубь, в результате чего ускоряется окисление меди. Что касается износостойкости, то у алитированных таким способом образцов из меди она увеличивается в 1,3 раза.

Для дополнительного повышения эксплуатационных свойств Cu–Al диффузионного слоя в состав покрытия вводят последовательно или одновременно легирующие элементы: железо, никель, хром и др.

При совместной диффузии в медь алюминия и железа последнее замедляет диффузионные процессы, измельчает структуру, способствует достижению более высоких механических свойств.

Достаточно полно изучен процесс диффузии в медь алюминия и никеля. При совместном насыщении меди алюминием и никелем диффузионный слой имеет четкую границу раздела с медью. Светлые столбчатые зерна α -фазы вытянуты в направлении максимальной скорости диффузии. Кроме α -твердого раствора алюминия и никеля в меди в диффузионном слое имеются следующие фазы: Cu_9Al_4 , Ni_3Al , NiAl , Ni_2Al_3 , NiAl_3 .

Испытания показали, что жаростойкость медных образцов при постоянной температуре, насыщенных Al и Ni одновременно, превосходит жаростойкость меди. Образцы же из меди, диффузионно–насыщенной никелем, имели невысокие защитные свойства.

Процесс одновременного насыщения меди алюминием и хромом происходит только при насыщении из смесей, содержащих более 10% алюминия (остальное хром). Испытания показали, что алюмохромирование защищает медь при температурах до 900°C, хорошо выдерживает циклические режимы нагрева и охлаждения, а износостойкость меди возрастает в 30 раз по сравнению с износостойкостью в исходном состоянии.

Однако метод диффузионного насыщения в порошковых смесях является сравнительно трудоемким и обладает низкой производительностью. В настоящее время для создания диффузионных слоев на деталях металлургического оборудования успешно применяется метод электродугового напыления покрытий с последующей термообработкой. Стандартное оборудование для напыления электродуговых покрытий является сравнительно компактным и дешевым, ничем не лимитируются размеры покрываемых деталей и возможно напыление локальных и односторонних покрытий. Технологический процесс напыления позволяет получать требуемую производительность нанесения покрытия и характеризуется относительно небольшой трудоемкостью.

Представлены исследования свойств поверхностного слоя на меди, получаемого путем нанесения и термообработки алюминиевого электродугового покрытия.

При термообработке одновременно протекают два процесса: взаимная диффузия алюминия и меди и окисление алюминиевого покрытия с поверхности. Последний процесс, с одной стороны, создает на поверхности изделия защитный слой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, имеющий прочное сцепление с диффузионным слоем, а с другой стороны, не позволяет получить толщину диффузионного слоя, значительно превышающую толщину напыляемого покрытия. Полученный Cu–Al диффузионный слой имеет твердость, жаростойкость и износостойкость в несколько раз больше, чем у меди, а его теплопроводность составляет не более 7,0% от теплопроводности меди.

Примером применения Cu–Al диффузионного слоя для повышения эффективности работы деталей металлургического оборудования, изготовленных из меди, являются воздушные фурмы доменных печей. Создание такого слоя на поверхности воздушных фурм позволило исключить износ их рыльной части со стороны дутьевого канала и повысить стойкость по износу наружного стакана не менее, чем на 28%. Однако повышение стойкости воздушных фурм по прогару и снижение тепловых потерь через их поверхность являются недостаточными. В связи с этим необходимо продолжить исследования, направленные на повышение этих показателей работы воздушных фурм.

На основании литературного обзора и предварительных экспериментов сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе представлены результаты создания диффузионных слоев в системе «Cu основа – электродуговое покрытие, содержащее Al, Ni, Cr, Fe».

Покрyтия наносили на медь методом электродуговой металлизации с применением аппарата ЭМ–14М. В качестве материалов для покрытий использовали алюминий (АД1), никель (НП2), нихром (Х20Н80) и нержавеющую сталь (12Х18Н10Т). При этом алюминий рассматривали в качестве подслоя или составляющей смеси с определенным процентным содержанием каждого материала, а содержание никеля в НП2, Х20Н80 и 12Х18Н10Т составляло не менее 99, 80 и 10%, соответственно.

В работе исследовали однослойные покрытия из НП2, Х20Н80, 12Х18Н10Т; двухслойные – АД1 / НП2, АД1 / Х20Н80, АД1 / 12Х18Н10Т, где АД1– подслоя; смеси с равным процентным содержанием по объему каждого материала – АД1 + НП2, АД1 + Х20Н80, АД1 + 12Х18Н10Т; двухслойные покрытия, состоящие из АД1 подслоя и смесей – АД1 / (АД1 + НП2), АД1 / (АД1+ Х20Н80), АД1 / (АД1 + 12Х18Н10Т). Общая толщина покрытия не превышала 0,6 мм. В качестве основы использовали образцы из меди М1 размером 6х25х25 мм.

Для создания на поверхности образцов с покрытием диффузионного слоя проводили их отжиг при температурах 700–900°С и времени выдержки 2–6 ч.

Структуру диффузионных слоев на поверхности меди исследовали на оптическом микроскопе «Neophot 21». Распределение элементов по толщине диффузионного слоя определяли методом рентгеноспектрального микроанализа на микроанализаторе MS-46 «Самеса».

Результаты металлографических и микрорентгеноспектральных исследований поверхностного слоя на меди показали, что между покрытием и основой произошла взаимная диффузия с образованием диффузионного слоя из участков с незначительным изменением концентрации элементов покрытия в меди и меди в покрытии. Исключение составляет Cu–Ni диффузионный слой, состоящий из непрерывного ряда твердых растворов из-за неограниченной растворимости элементов друг в друге (рисунок 1).

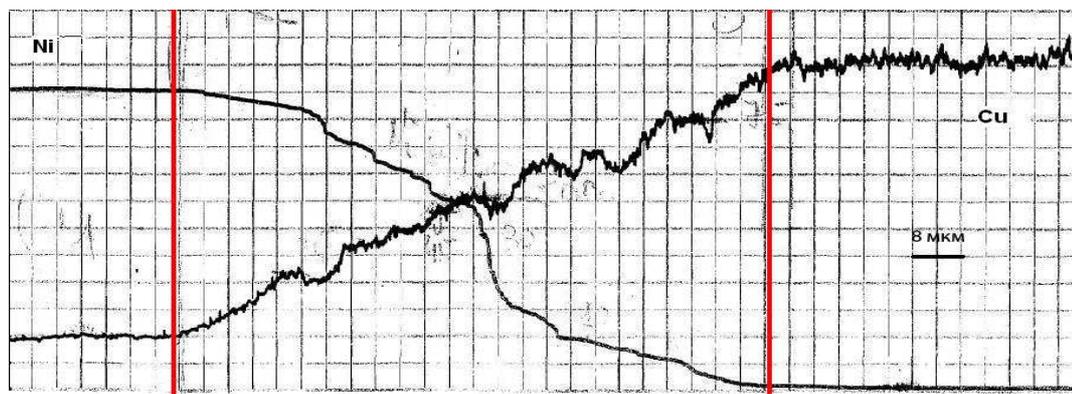


Рисунок 1 – Распределение Ni и Cu в диффузионном слое образца после термообработки

Диффузионные слои с наибольшей адгезией получены для покрытий НП2 и Х20Н80 с АД1 подслоем (рисунок 2) за счет образования достаточно широкой переходной зоны в составе диффузионного слоя (рисунок 3).

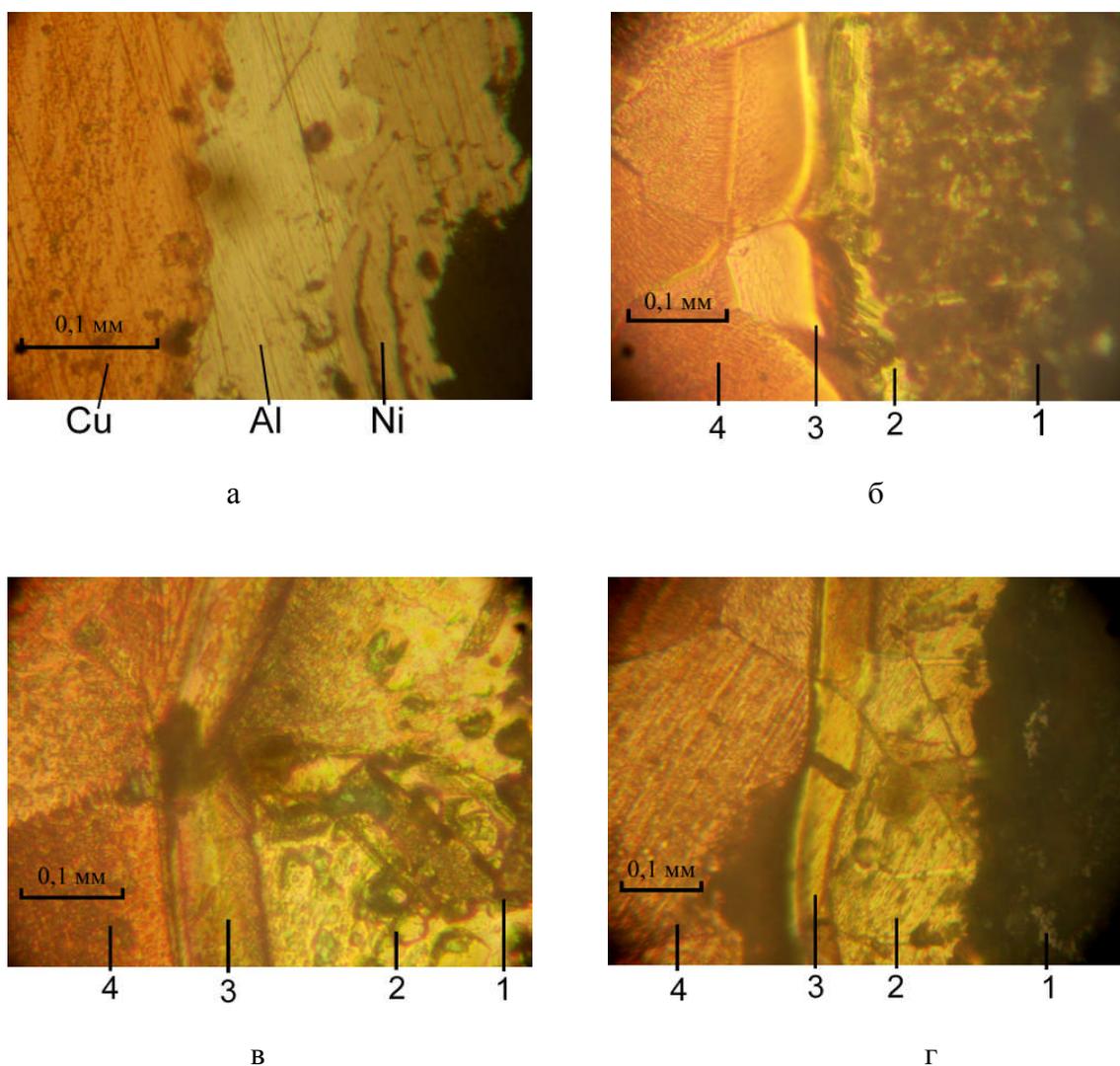


Рисунок 2 – Структура поверхностного слоя на медных образцах с АД1 / НП2 покрытием: а – после напыления; после термообработки: б – 700°С 6ч, в – 800°С 6ч, г – 900°С 6ч; участки, содержащие: 1 – Ni, 2 – Ni, Al, Cu; 3 – Al, Cu; 4 – Cu



Рисунок 3 – Переходная зона диффузионного слоя после термообработки меди с АД1 / НП2 покрытием при 700°С в течение 6ч

В таблице 1 представлены материалы покрытия, режимы термообработки образцов с покрытиями, толщина диффузионного слоя, а также глубина проникновения и изменение концентрации элементов в покрытии и меди.

Таблица 1 – Толщина диффузионного слоя (h_d), глубина проникновения (h) и изменение концентрации (c) диффундирующих элементов

№	Материал покрытия и его толщина, мкм	t, °C	τ , ч	h_d , мкм	Al		Ni		Cr		Fe		Cu	
					в меди								в покрытии	
					h, мкм	c, %	h, мкм	c, %	h, мкм	c, %	h, мкм	c, %	h, мкм	c, %
1	НП2, ~80	900	6	130–140	–	–	50*	50–0*	–	–	–	–	80–90	50–0,2
2	АД1/НП2, ~100 / ~60	700	6	260–280	160–180	12–1	140–150	0,6–0,1	–	–	–	–	0	0
3		800	6	310–330	210–230	12–2	170–190	0,6–0,2	–	–	–	–	0	0
4		900	2	190–210	90–110	11–1	70–90	0,6–0,1	–	–	–	–	0	0
5		900	4	240–250	150	11–2	140	0,6–0,1	–	–	–	–	0	0
6		900	6	210–230	130	11–1	110	0,6–0,1	–	–	–	–	0	0
7	X20H80, ~80	900	6	100–120	–	–	80–90	0,4–0,1	45–50	0,4–0,1	–	–	20–30	0,2
8	АД1 / X20H80, ~100 / ~80	900	6	200–220	120	9–2	100	0,5–0,1	110	0,5–0,1	–	–	0	0
9	12X18H10T, ~200	850	4	75–80	–	–	60	0,3–0,1	40–45	0,3–0,1	50–60	0,3–0,1	15–20	0,2
10	АД1+ 12X18H10T, ~400	850	4	135–140	90–100	1–0,1	60	0,4–0,1	60	0,4–0,1	60	0,3–0,1	35–40	0,2
11	АД1 / 12X18H10T, ~100 / ~400	850	4	190–210	100–110	3–0,1	80–90	0,4–0,1	90–100	0,4–0,1	70–90	0,4–0,1	0	0
12	АД1 / 12X18H10T, ~100 / ~80	800	4	190–210	100–110	2–0,1	70–90	0,3–0,1	80–100	0,2–0,02	70–80	0,2–0,05	0	0

Примечание: * – Cu и Ni образуют непрерывный ряд твердых растворов (рисунок 1).

Видно, что с увеличением количества химических элементов в покрытии (X20H80→12X18H10T) уменьшается глубина проникновения меди в покрытие и элемент

тов покрытия в медь. При этом Ni, Fe и Cr из напыленных покрытий диффундируют в медь на глубину в соответствии с их атомными радиусами и диаграммами состояния.

Концентрация диффундирующих элементов покрытия в меди пропорциональна их содержанию в покрытии (X20H80, 12X18H10T) и толщине покрытия.

При напылении АД1 в качестве подслоя имеет место взаимная диффузия атомов алюминия и меди, поскольку отличаются наибольшей подвижностью в исследуемом интервале температуры термообработки (700–900⁰С) в соответствии с их коэффициентами самодиффузии. Диффузия атомов покрытия (Ni, Fe, Cr) в алюминий и далее в медь идет по дефектам кристаллической решетки.

При проведении термической обработки для различной температуры (700, 800, 900⁰С) и времени выдержки при температуре 900⁰С (2, 4, 6 ч) видно, что никель проникает в медь на значительную глубину. Наибольшее проникновение элементов в медь происходит при температуре 800⁰С: никеля – 170–190 мкм, а алюминия – 210–230 мкм.

При температуре 900⁰С более интенсивно протекают диффузионные и окислительные процессы между слоями покрытия с образованием алюминидов никеля, что снижает концентрацию и глубину проникновения этих элементов в медь.

С увеличением количества химических элементов в покрытии (НП2→X20H80→12X18H10T) уменьшается глубина проникновения Al, Ni и Cr в медь при фиксированных температурно–временных режимах отжига. При этом Al диффундирует в медь на максимальную глубину из–за нахождения в жидкофазном состоянии. Далее элементы по глубине диффузии располагаются в следующем порядке: Cr, Ni, Fe. Большая глубина проникновения хрома в медь по сравнению с никелем и железом объясняется большей подвижностью атомов хрома в менее тугоплавких Cr–Al фазах по сравнению с атомами никеля и железа в Ni–Al и Fe–Al фазах, образующимися при заданных составах и температурах термообработки, согласно диаграммам состояния Cr–Al, Ni–Al и Fe–Al.

В случае использования подслоя алюминия глубина проникновения алюминия в медь больше, чем при напылении смеси, поскольку во втором случае в процессе напыления возможно образование химических соединений между атомами алюминия и никельсодержащего покрытия.

Для всех рассматриваемых никельсодержащих покрытий с АД1 подслоем алюминий не диффундирует в никельсодержащее покрытие, что объясняется подвижностью атомов и атомными радиусами диффундирующих элементов. Кроме того, медь не проникает в никельсодержащее покрытие, что, кроме подвижности атомов и атомных радиусов, объясняется образованием при напылении алюминия и термообработке оксидов алюминия, которые, выстраиваясь у границы с покрытием, не пропускают в него медь.

Для определения толщины диффузионного слоя в процессе термообработки предложена методика, за основу которой принято уравнение:

$$h_d^2 = K(t) \cdot \tau, \quad (1)$$

где h_d – толщина диффузионного слоя;

$K(t)$ – параметр, пропорциональный коэффициенту диффузии (зависит от температуры);

τ – время образования диффузионного слоя толщиной h_d .

В результате дифференцирования уравнения (1) получили:

$$\Delta h_d = \frac{K(t) \cdot \Delta \tau}{2 \cdot h_d}, \quad (2)$$

где Δh_d – толщина диффузионного слоя, образующаяся за время Δt .

Толщина диффузионного слоя в каждый последующий момент времени определяется так:

$$h_{d_i} = h_{d_{i-1}} + \Delta h_{d_{i-1}}, \quad (3)$$

где $h_{d_{i-1}}$, h_{d_i} – толщина диффузионного слоя в $i-1$ и i моменты времени, соответственно.

Параметры $K(t)$, пропорциональные коэффициентам диффузии алюминия и никеля в медь, для системы «Cu основа – Al/Ni электродуговое покрытие», определяли из уравнения (1) путем использования экспериментальных данных (таблица 1).

В результате применения методов математической статистики уравнения для параметров $K(t)$, пропорциональных коэффициентам диффузии алюминия и никеля в медь, имеют следующий вид:

$$K_{Al} = (0,011 \cdot t - 4,2556) \cdot 10^{-8}, \text{ см}^2/\text{с} \quad R^2=0,8766, \quad \sigma=0,357 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}, \quad (4)$$

$$K_{Ni} = (0,0085 \cdot t - 3,1556) \cdot 10^{-8}, \text{ см}^2/\text{с} \quad R^2=0,8701, \quad \sigma=0,284 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}, \quad (5)$$

где R^2 – коэффициент детерминации – достоверность аппроксимации,

σ – среднеквадратичное отклонение расчетных значений K от экспериментальных.

В результате расчетов по соотношениям (2) и (3) с использованием значений $K(t)$ из уравнений (4) и (5) определяли толщину диффузионного слоя, образующегося в результате термообработки образцов с электродуговым покрытием. При этом учитывали изменение температуры на поверхности изделия в каждый момент времени решением уравнения теплопроводности.

Проводили сопоставление расчетных и измеренных значений толщины диффузионного слоя после лабораторного эксперимента по нагреву образцов из меди М1 толщиной 6,0 мм с двухслойным АД1/НП2 покрытием в печи с температурами 700, 800 и 900⁰С в течение 6, 6 и 2 ч, соответственно. В результате расчетов по предложенной методике толщина диффузионного слоя составила 0,271 мм при температуре 700⁰С, 0,312 мм при 800⁰С и 0,2 мм при 900⁰С, а в результате измерения с помощью металлографической аппаратуры – 0,27 мм, 0,32 мм и 0,2 мм, соответственно. Следовательно, расхождение расчетных и экспериментальных результатов не превышает 2,5%.

Предложенная методика была использована для определения режимов термообработки медных изделий, например, воздушных фурм доменных печей с двухслойным АД1/НП2 электродуговым покрытием, обеспечивающим получение требуемой толщины диффузионного слоя, содержащего элементы напыляемых покрытий, для их защиты от прогара.

Третья глава посвящена исследованию свойств диффузионного слоя, полученного при термообработке электродуговых покрытий на медной основе.

Важным показателем, характеризующим качество покрытия или диффузионного поверхностного слоя, является его адгезия.

Качественную оценку адгезии на образцах до и после термообработки проводили на оптическом микроскопе «Neophot 21». В результате термообработки образцов с покрытиями имело место снижение адгезии поверхностного слоя, содержащего преимущественно хрупкие оксиды элементов никельсодержащих покрытий (рисунок 2), по сравнению с образцами до термообработки. Наилучшая адгезия после термообработки имела место при напылении покрытий НП2 и Х20Н80 с подслоем АД1.

Для измерения микротвёрдости поверхностного слоя на меди использовали прибор ПМТ–3. Микротвёрдость (HV) измеряли по толщине диффузионного слоя, захватывая медную основу, в соответствии с методикой (ГОСТ 9450–76).

В качестве примера в таблице 2 представлено изменение микротвёрдости поверхностного слоя на меди до и после термообработки образцов с АД1/НП2 покрытием. Видно, что максимальные значения микротвёрдости достигаются на участках, содержащих Ni, Al и Cu.

Сравнивали средние значения микротвёрдости Cu–Al диффузионного слоя, которые при заданных режимах термообработки изменяются в интервале 141–188 HV, со средними значениями микротвёрдости Cu–Al–Ni диффузионного слоя, полученными на основании данных таблицы 2 и изменяющихся при аналогичных режимах термообработки

в интервале 196–240 HV. Установлено, что микротвердость Cu–Al–Ni диффузионного слоя превышает значения микротвердости Cu–Al слоя на 15–30%.

Таблица 2 – Микротвердость поверхностного слоя на меди образцов с использованием АД1/НП2 покрытия (V – коэффициент вариации, %)

	исходная					
	HV			V		
1	244 (НП2)			10		
2	58 (АД1)			8		
3	77 (М1)			2		
	700 °С					
	2 ч		4 ч		6 ч	
	HV	V	HV	V	HV	V
1*	214	18	184	14	252	21
2	515	11	449	10	364	15
3	169	9	152	7	206	12
4	54	3	54	3	49	3
	800 °С					
	2 ч		4 ч		6 ч	
	HV	V	HV	V	HV	V
1	174	20	222	18	299	24
2	485	19	405	13	434	16
3	160	9	101	8	106	6
4	53	2	51	3	47	2
	900 °С					
	2 ч		4 ч		6 ч	
	HV	V	HV	V	HV	V
1	103	14	135	15	140	21
2	370	9	323	12	509	13
3	95	5	88	7	92	9
4	49	2	48	2	45	3

Примечание: * – участки поверхностного слоя, содержащие: 1 – Ni; 2 – Ni, Al, Cu; 3 – Al, Cu; 4 – Cu

При исследовании жаростойкости поверхностного слоя на меди образцы взвешивали на аналитических весах с точностью $\pm 0,01$ г до и после термообработки. Жаростойкость оценивали по увеличению массы образцов. Испытанию на жаростойкость подвергали образцы с покрытием и без покрытия. Было установлено, что максимальное повышение жаростойкости меди достигается в случае нанесения двухслойных покрытий АД1/НП2 (рисунок 4) и АД1/Х20Н80, причем жаростойкость Cu–Al–Ni диффузионного слоя выше чем Cu–Al в 3,5–5,0 раз.

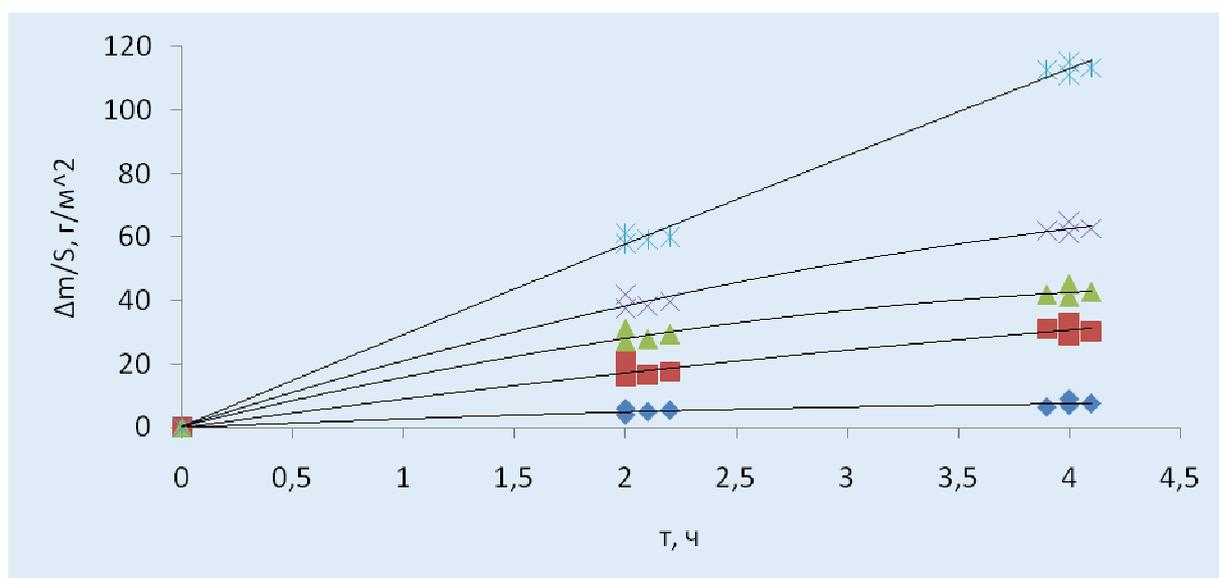


Рисунок 4 – Влияние времени термообработки при температуре 800⁰С на интенсивность окисления покрытий, содержащих Al и Ni: * – M1, ▲ – АД1, ◆ – АД1/НП2, × – (АД1+НП2), ■ – АД1/(АД1+НП2); R²=0,89–0,99

Износостойкость поверхностного слоя оценивали при испытаниях на машине трения (схема втулка по плоскости).

На торец вращающегося цилиндра наклеивали образец с покрытием. В ходе испытания вращающийся цилиндр и, соответственно, образец прижимались к торцу неподвижного контртела – полого цилиндра с наружным диаметром 24мм и внутренним – 19,3мм из закаленной стали У8А. Диапазон изменения скорости вращения подвижного цилиндра 500–700 мин⁻¹ и усилие осевого прижима 43 Н обеспечивали стабильную работу установки, а время испытаний до 1 ч – получение установившихся условий трения. Образцы взвешивали, а путь трения рассчитывали после каждых 3–5 мин работы установки.

Критерием оценки износостойкости стала интенсивность изнашивания – убыль массы, отнесенная к пути и площади трения.

Наименьшая интенсивность изнашивания на участке установившегося трения отмечена у диффузионного слоя, получаемого путем напыления двухслойных покрытий АД1/НП2 и АД1/Х20Н80 с последующей термообработкой при температуре 800⁰С в течение 2 ч: 12 и 11 мг/(км·см²), соответственно. Для сравнения интенсивность изнашивания Cu–Al диффузионного слоя, получаемого с использованием аналогичного режима термообработки, составила 26 мг/(км·см²), т.е. более чем в 2 раза превышает интенсивность изнашивания диффузионного слоя, получаемого с использованием двухслойных покрытий АД1/НП2 и АД1/Х20Н80.

В качестве альтернативного или дополнительного способа защиты медно-алюминиевого диффузионного слоя от окисления при высоких температурах использовали обмазку, приготовленную на основе алюмохромофосфатной (АХФ) связки.

Обмазку (АХФ) толщиной не менее 0,5 мм наносили равномерным слоем на одну из поверхностей образцов меди и меди с алюминиевым электродуговым покрытием (АД1/АХФ). Затем обмазанные образцы были оставлены для просушивания на время более суток. В процессе сушки обмазка затвердеет на медной поверхности, а нанесенная на образцы с алюминиевым покрытием – проникнет в поры и заполнит их, тем самым повышает жаростойкость материала покрытия. Для сравнения влияния обмазки на жаростойкость меди и покрытия для эксперимента были подготовлены такие же образцы из меди без покрытия (М1) и с электродуговым покрытием (АД1) без обмазки.

Термическую обработку образцов проводили при температуре 800 °С и времени выдержки 2, 4, и 6 ч. На образцах из меди с увеличением времени выдержки увеличивалось количество окалины, что соответствует экспериментальным данным других авторов по окислению меди при высоких температурах. На алюминиевом покрытии количество образовавшейся окалины было значительно меньше. На поверхности материала под обмазкой также протекают окислительные процессы. Однако под обмазкой сохраняется слой алюминиевого покрытия и на границе медь-алюминий образовался Cu-Al диффузионный слой.

Интенсивность окисления меди и покрытия с обмазкой и без обмазки показана на рисунке 5.

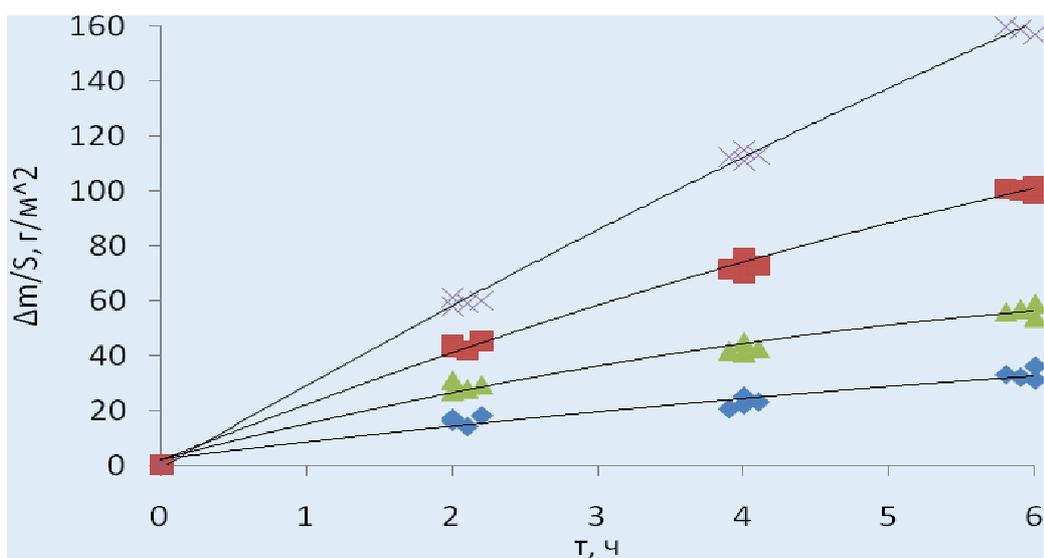


Рисунок 5 – Зависимость интенсивности окисления медных образцов от времени выдержки при температуре 800⁰С: × – М1, ■ – АХФ, ▲ – АД1, ◆ – АД1/АХФ; R²=0,94–0,99

Видно, что покрытие более эффективно защищает медь от окисления, чем обмазка. Максимальное повышение жаростойкости меди достигается в случае совместного нанесения алюминиевого электродугового покрытия и обмазки, причем обмазка повышает жаростойкость Cu–Al диффузионного слоя не менее чем на 40%.

Из образцов с алюминиевым покрытием с обмазкой и без нее были сделаны шлифы, на которых были измерены толщина образовавшихся диффузионных слоев и их микротвердость.

Установлено, что в случае использования обмазки толщина диффузионного слоя составила 0,5–0,6 мм, а без обмазки – 0,35–0,5 мм, причем разница между толщиной диффузионного слоя, полученного с использованием и без использования обмазки, уменьшается с увеличением времени выдержки. Следовательно, обмазка позволяет увеличить толщину Cu–Al диффузионного слоя на 15–30%.

Значения микротвердости диффузионного слоя при использовании обмазки характеризуются незначительным изменением в интервале 143–148 HV с увеличением времени выдержки, а без обмазки – значительным ростом от 123 до 168 HV из-за наличия в слое оксида алюминия.

Четвертая глава посвящена разработке технологии изготовления воздушных фурм доменных печей с защитным никельсодержащим диффузионным слоем или обмазкой.

Существует множество решений, направленных на повышение стойкости фурм по прогару: утолщение рыльной части, навинчивание керамической оболочки, наплавка жаростойких материалов и т.д. Однако недостатки, присущие этим решениям, не позволяют достичь желаемого результата.

Для оценки эффективности применения покрытий на медных воздушных фурмах с целью их защиты от прогара в условиях контакта с жидким чугуном был проведен лабораторный эксперимент. Суть эксперимента заключалась в том, что в расплавленный чугун по очереди погружали образцы в виде трубочек из меди М1 с никельсодержащими диффузионными покрытиями и несколько эталонных образцов без покрытий. Для предотвращения проникания чугуна в трубочки их концы изолировали асбестом.

Покрытие наносили на трубочки длиной 270 мм, $d_{\text{внеш}} = 8$ мм, $d_{\text{внутр}} = 6$ мм. Толщина покрытия не превышала 0,6 мм. Температура чугуна составляла 1530 °С. После погружения трубочек без покрытия время их расплавления составило около 2 с. Время выдержки в жидком чугуне образцов с покрытием до их оплавления достигало 15 с.

Процессы создания диффузионных слоев на меди и нанесения обмазки были использованы для повышения стойкости воздушных фурм доменных печей.

В условиях ОАО «Северсталь» была изготовлена партия фурм с двухслойными покрытиями, в которых в качестве подслоя использовали алюминий, а в качестве рабочего слоя – никель или нихром. Покрытия наносили на рыльную часть фурм, подверженную прогару. Термообработку проводили при 800⁰С в течение 6 ч. Далее фурмы были подготовлены к работе и установлены на ДП–5.

Результаты эксплуатации фурм с двухслойными покрытиями (АД1/НП2, АД1/Х20Н80) представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Эксплуатация опытных воздушных фурм с двухслойными покрытиями

№	Фурменный прибор (фурма)	Покрытие	Время		Срок службы, сутки	Причина снятия
			установки	снятия		
1	7 (127)	АД1/НП2	23.07.07	31.01.08	192	Прогар рыла
2	20 (128)	АД1/НП2	17.07.07	28.04.08	286	Прогар рыла снизу
3	29 (126)	АД1/НП2	15.07.07	14.03.08	243	Износ наружного стакана
4	35 (129)	АД1/Х20Н80	19.06.07	19.05.08	335	Износ наружного стакана

Стойкость опытных фурм по прогару с никельсодержащими покрытиями превысила стойкость серийных фурм с алюминиевым покрытием на 30%.

Использование фурм с никельсодержащим покрытием позволило снизить тепловые потери через их поверхность по сравнению с серийными фурмами, напыленными алюминиевым покрытием.

Тепловые потери через фурму определяли по формуле:

$$Q = \frac{c \cdot \rho \cdot (V_1 + V_2)}{2} \cdot \Delta t,$$

где Q – тепловые потери, Ккал/ч; c = 1,0 Ккал/(кг·°С) – теплоёмкость воды; $\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$ - плотность воды; V_1, V_2 – расход воды на входе и выходе из фурменного прибора, м³/ч; Δt – подогрев воды в фурменном приборе, °С.

Ниже приведены тепловые потери на фурме 35(129) с АД1/Х20Н80 покрытием, имеющей максимальный срок службы, в сравнении с рядом установленной серийной фурмой 36 с АД1 покрытием (рисунок б).

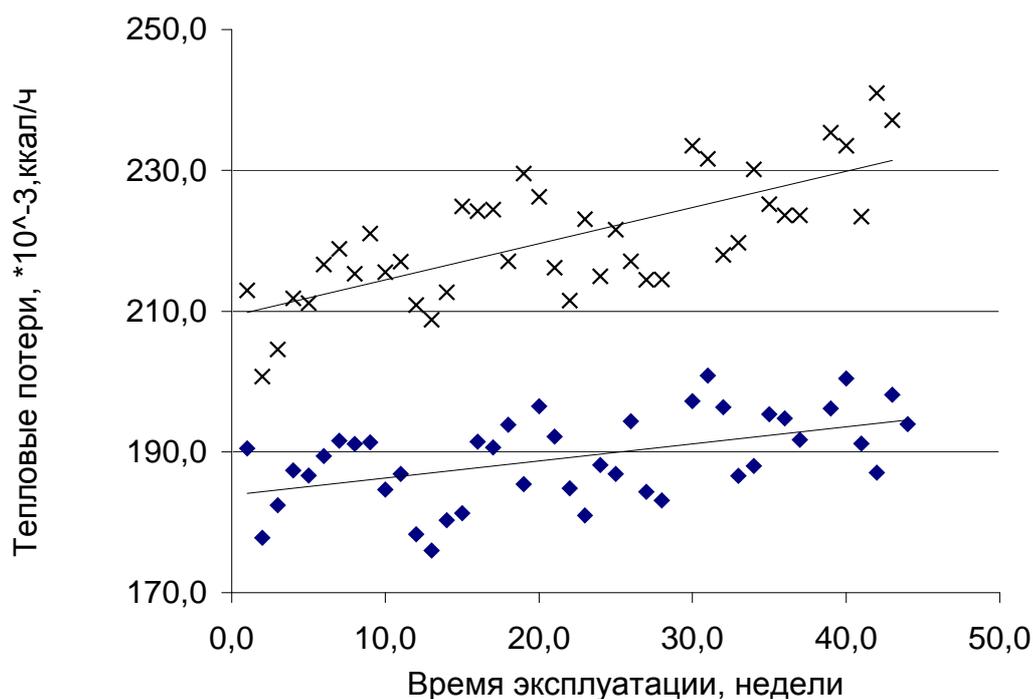


Рисунок 6 – Изменение тепловых потерь через воздушные фурмы в процессе эксплуатации: ♦ –опытная фурма с АД1/Х20Н80 покрытием, × – серийная фурма с АД1 покрытием

Видно, что тепловые потери через экспериментальную фурму с АД1/Х20Н80 покрытием, нанесенным на ее рывльную часть, значительно ниже тепловых потерь через рядом установленную серийную фурму с АД1 покрытием.

Также на рывльную часть фурм с АД1 подслоем была нанесена обмазка на основе алюмохромофосфатной связки.

Данные по эксплуатации воздушных фурм с обмазкой представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Эксплуатация опытных воздушных фурм с обмазкой

№	Фурменный прибор (фурма)	Время		Срок службы, сутки	Причина снятия
		установки	снятия		
1	9 (467)	31.03.07	02.04.08	368	По технологии
2	14 (523)	01.04.08	19.05.09	413	По технологии
3	16 (517)	28.02.07	17.03.07	17	Прогар наружного стакана
4	21 (525)	21.02.07	02.04.08	406	По технологии
5	26(432)	23.03.08	03.06.08	74	Брак в изготовлении

Как видно из таблицы, ни одна из фурм с обмазкой не вышла из строя по причине прогара рыльной части, причем срок службы трех из них составил более года.

В качестве примера ниже приведены тепловые потери на фурме 9(467) с обмазкой, имеющей значительный срок службы, в сравнении с рядом установленной серийной фурмой 10 с АД1 покрытием (рисунок 7).

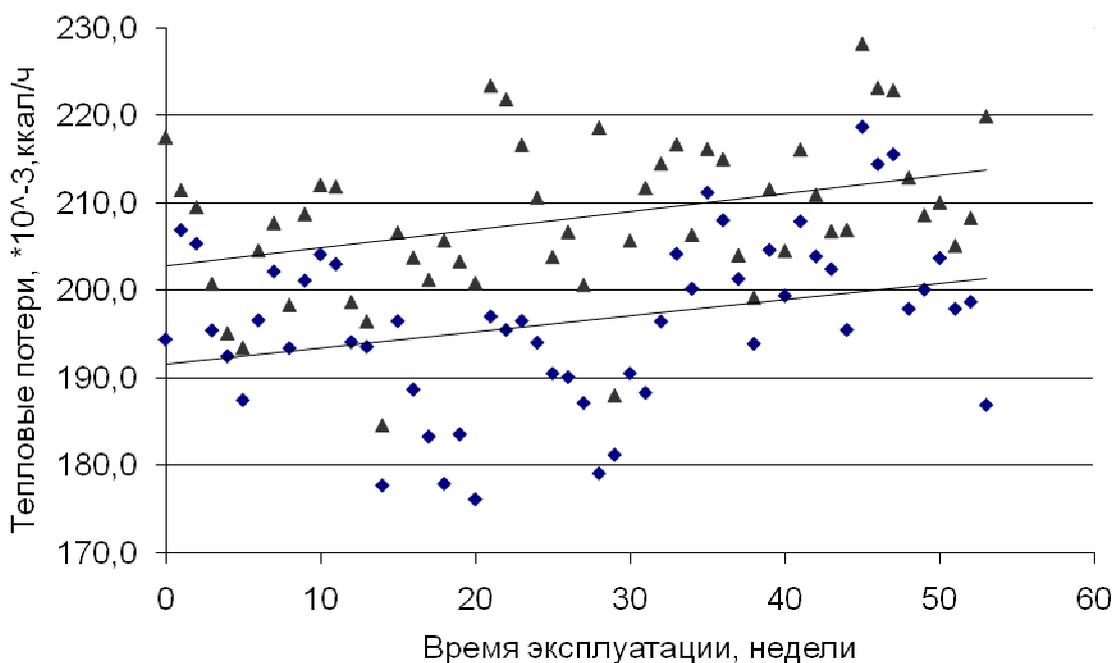


Рисунок 7 – Изменение тепловых потерь через воздушные фурмы в процессе эксплуатации: \blacklozenge – опытная фурма с обмазкой, \blacktriangle – серийная фурма с АД1 покрытием

Видно, что тепловые потери через опытную фурму с обмазкой, нанесенной на рыльную часть фурмы, не менее чем на 5% ниже тепловых потерь через рядом установленную серийную фурму с АД1 покрытием.

По изготовлению фурм с обмазкой и никельсодержащими покрытиями подготовлена и утверждена технологическая инструкция 105–Д.49–2006. Ниже приведены основные ее положения, связанные с нанесением и термообработкой никельсодержащих покрытий и нанесением обмазки, в которых учтены рекомендации по их составу, толщине и режимам термообработки.

На поверхность рыльной части воздушной фурмы с алюминиевым подслоем наносят никелевое или хромоникелевое покрытие толщиной 0,2–0,3 мм (согласно ТИ-ЦРМО-1-28-2008 «Создание защитного поверхностного слоя на воздушных фурмах доменных печей»).

В качестве напыляемого материала используют проволоку диаметром 1,6–2,0 мм: никелевую марки НП2 (ГОСТ 2179-75) или нихромовую Х20Н80 (ГОСТ 10994-80).

Для создания диффузионного слоя на поверхности фурмы, обладающего высокой жаростойкостью и адгезией с медной основой, необходимо проводить термическую обработку при температуре 800°C в течение 6 ч.

На внешнюю поверхность рыльной части наносят обмазку на основе алюмохромофосфатной связки толщиной не менее 0,5 мм при помощи шпателя.

Фурмы с никельсодержащим покрытием, изготовленные согласно технологической инструкции, представлены на рисунке 8.



Рисунок 8 – Фурмы с никельсодержащим защитным покрытием

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что использование напыленного подслоя из АД1 для электродугового покрытия, содержащего не менее 10% никеля, на меди приводит при диффузионном отжиге к увеличению глубины проникновения и концентрации элементов покрытия (Ni, Cr, Fe) в меди, изменению порядка их расположения в меди по глубине проникновения, согласно которому наибольшую глубину проникновения имеет хром, а также отсутствию диффузии меди и алюминия в никельсодержащее покрытие.

2. Показано, что напыление электродуговым способом покрытия, содержащего не менее 80% никеля, с алюминиевым подслоем и диффузионный отжиг при температуре 800–850⁰С в течение 4–6 ч обеспечивают создание на поверхности меди диффузионного слоя с более высокими физико–механическими и эксплуатационными свойствами, чем медно–алюминиевого диффузионного слоя: твердостью на 15–30%, жаростойкостью в 3,5–5 раз и износостойкостью более чем в 2 раза.

3. Предложена методика расчета толщины диффузионного слоя, включающая расчет параметров, пропорциональных коэффициентам диффузии алюминия и никеля в медь, для системы «Cu основа –Al/Ni электродуговое покрытие», которая была использована для определения режимов термообработки воздушных фурм доменных печей с двухслойным покрытием, обеспечивающих повышение их стойкости по прогару.

4. Установлено, что совместное использование алюминиевого электродугового покрытия и обмазки на основе алюмохромофосфатной связки способствует увеличению толщины медно–алюминиевого диффузионного слоя на 15–30% и обеспечивает повышение его жаростойкости не менее чем на 40%.

5. Разработана технология изготовления воздушных фурм доменных печей, включающая нанесение на рьяльную часть с алюминиевым подслоем электродуговых покрытий, содержащих не менее 80% никеля, и термообработку или обмазки на основе алюмохромофосфатной связки. Повышение стойкости по прогару опытных фурм составило не менее 30% по сравнению с серийными фурмами, напыленными только алюминиевым покрытием, а снижение тепловых потерь на отдельно взятых опытных фурмах – не менее чем на 5% по сравнению с серийными фурмами, установленными на соседних фурменных приборах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

1. Исследование диффузионного слоя, полученного при термообработке газотермических покрытий на медной основе [текст] / А.Г. Радюк [и др.] // Материаловедение. – 2007. – №7. – С. 22–26.
2. Влияние алюминия на диффузию никеля и хрома в медь при нанесение и термообработке газотермических покрытий [текст] / А.Г. Радюк [и др.] // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. – 2008. – №4. – С. 48–50.
3. Исследование свойств диффузионного слоя, полученного при термообработке газотермических покрытий на медной основе [текст] / А.Г. Радюк [и др.] // Технология металлов. – 2009. – №7. – С.13–15.
4. Радюк А.Г., Титлянов А.Е., Украинцев А.Е. Формирование диффузионных слоев на поверхности меди и ее сплавов [текст] / А.Г. Радюк, А.Е. Титлянов, А.Е. Украинцев // Цветные металлы. – 2007. – №5. – С. 95–97.
5. Исследование способов повышения жаростойкости меди и свойств медно-алюминиевого диффузионного слоя [текст] / А.Г. Радюк [и др.] // Цветные металлы. – 2009. – №6. – С. 112–113.
6. The influence of aluminum on the nickel and chromium diffusion into copper during the deposition and thermal treatment of gas–thermal coatings [text] / A.G. Radyuk [and etc.] // Russian Journal of Non–Ferrous Metals. – 2008. – Vol.49. – No.4. – pp. 261–263.
7. Украинцев А.Е. Разработка защитных покрытий для воздушных фурм доменных печей [текст] // 62–е дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно–технические конференции. – М., –2007. –С.219–220.
8. Ноу–хау 31–132–2009. Способ подготовки к работе воздушных фурм доменных печей / А.Г. Радюк, А.Е. Титлянов, А.Е. Украинцев. – 26.11.09.