

КУЛЬМАМЕТЬЕВА ЮЛИЯ ЗИНУРОВНА

Исследование и совершенствование технологии получения горячекатаных  
листов из низколегированных сталей путем нанесения на слябы  
алюминиевого газотермического покрытия

Специальность 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук



МОСКВА – 2009

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

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент  
Радюк Александр Германович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Кудинов Владимир Владимирович

кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник  
Кудряшов Александр Евгеньевич

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

Защита состоится 18 ноября 2009 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 « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2009г.

Ученый секретарь диссертационного совета



А.Е. Шелест

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Высокотемпературная газовая коррозия, имеющая место при нагреве слябов в печной атмосфере, содержащей кислород, перед горячей прокаткой ухудшает показатели производства листов. Угар и окалинообразование приводят к потерям металла, способствуют вскрытию подкорковых пузырей, увеличивают размеры поверхностных дефектов литейного происхождения, сопровождаются обезуглероживанием и газонасыщением, ухудшают качество поверхности. Наличие толстого слоя вкатанной окалины снижает качество готового проката и увеличивает трудозатраты при его зачистке. Поэтому разработка эффективных методов снижения потерь металла при получении горячекатаных листов и повышения качества их поверхности является актуальной научной задачей.

Целью работы является исследование закономерностей процессов окисления и диффузии в системе «низколегированная сталь – алюминиевое газотермическое покрытие» и разработка технологии нанесения покрытия на слябы для их защиты при нагреве под прокатку, прокатке и последующей термообработке и повышения качества поверхности горячекатаных листов.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи.

1. Установить влияние основных легирующих элементов на кинетику окисления и диффузии в системе «низколегированная сталь–алюминиевое газотермическое покрытие», определяющих толщину окалины и композиционного диффузионного слоя.
2. Оценить защитные свойства алюминиевого газотермического покрытия при высокотемпературном нагреве низколегированных сталей.
3. Разработать методику расчета толщины покрытия, напыляемого на слябы, для их эффективной защиты от угара и окалинообразования при нагреве под прокатку и последующих технологических операциях.
4. Создать композиционный диффузионный слой на слябах с использованием алюминиевого газотермического покрытия для их эффективной защиты от угара и окалинообразования при нагреве под прокатку, прокатке и последующей термообработке горячекатаных листов.
5. Определить толщину напыляемого на слябы алюминиевого газотермического покрытия, обеспечивающую получение листов с высоким качеством поверхности.

6. Разработать технологию нанесения на слябы алюминиевого газотермического покрытия для их защиты при нагреве под прокатку, прокатке и последующей термообработке и повышения качества поверхности горячекатаных листов.

#### Научная новизна.

Показано, что для низколегированных сталей концентрация основных легирующих элементов (C, Ni, Cr, Mn, Si) практически не оказывает заметного влияния на толщину композиционного железо-алюминиевого диффузионного слоя, образующегося в результате напыления на них алюминиевого газотермического покрытия и диффузионного отжига.

Установлена зависимость показателя, пропорционального коэффициенту диффузии, от температуры в интервале 700–1200<sup>0</sup>С для системы «низколегированная сталь–алюминиевое газотермическое покрытие», необходимого для расчета толщины диффузионного слоя.

Разработана методика расчета толщины алюминиевого газотермического покрытия, напыляемого на поверхность низколегированной стали для ее эффективной защиты при высокой температуре, в результате которой достигается снижение убыли массы на угар и окалинообразование не менее, чем на 40%.

Установлено, что в результате диффузионных и окислительных процессов в системе «низколегированная сталь–Al газотермическое покрытие» в интервале температур 900–1200<sup>0</sup>С образуется композиционный диффузионный слой, содержащий фазы FeAl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, FeAl со стороны покрытия и FeAl, Fe<sub>3</sub>Al, α-Fe – со стороны основы.

#### Практическая значимость.

Даны рекомендации по толщине покрытия, напыляемого на слябы, для получения горячекатаных листов с высоким качеством поверхности.

Разработана промышленная технология нанесения алюминиевого газотермического покрытия на слябы из низколегированных сталей, внедрение которой позволит снизить убыль массы металла на угар и окалинообразование не менее, чем на 20% и толщину вкатанной окалины до 5 раз.

Подготовлено и утверждено техническое задание по проектированию участка нанесения покрытия на слябы для ОАО «Северсталь» (162600, Россия, Вологодская обл., г. Череповец, ул. Мира, д.30).

### Реализация работы в промышленности.

Технология нанесения алюминиевого газотермического покрытия на слябы принята для внедрения в производство на ОАО «Северсталь» (162600, Россия, Вологодская обл., г. Череповец, ул. Мира, д.30).

### Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций

обеспечена соблюдением соответствующих методик проведения экспериментов, применением методов математической статистики, необходимым объемом микроструктурных и рентгеновских исследований.

### Апробация работы.

Основные результаты и положения диссертации доложены на 62-ой, 63-ей и 64-ой студенческих научных конференциях МИСиС (2007–2009 гг.), на научном семинаре кафедры технологии и оборудования трубного производства МИСиС (2009 г.).

### Публикации.

Основное содержание диссертационной работы отражено в опубликованных 8 научных работах.

### Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, выводов и приложения, содержит 75 рисунков, 61 таблицу и список литературы из 92 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе обоснован выбор сталей для исследования. Для ОАО «Северсталь» представляет особый интерес повышение качества горячекатаных листов из низколегированных сталей 10ХСНД, 15ХСНД, 09ХН2МД, Gr65, 09Г2С, 17Г1С, 3сп и др., используемых для получения труб большого диаметра и изготовления деталей в машиностроении.

Изучены процессы образования и роста окалина на поверхности стали при высокотемпературном нагреве. В работах Архарова В.И., Томашева Н.Д., Северденко В.П. и др. исследовано влияние основных легирующих элементов в стали на окалинообразование. Показано, что сильному уменьшению окалинообразования способствует легирование алюминием (более 6 %).

Одним из способов легирования поверхности сталей является нанесение покрытий с последующей термообработкой. В работах Городнова П.Т., Рябова В.Р. и др. отмечены преимущества использования алюминия в виде покрытия, которое, в частности, препятствует окислению стенок поверхностных трещин и их развитию, снижает потери металла на угар, окалинообразование и обезуглероживание поверхности металла.

Изучено влияние основных легирующих элементов в стали на трещинообразование. Основное действие всех легирующих элементов – это структурное (полиморфное) изменение металла, которое в свою очередь (в зависимости от полученной структуры) влияет на трещинообразование.

Рассмотрены основные способы борьбы с поверхностными дефектами на сталях. Для уменьшения окисления при нагреве под горячую прокатку предлагают применять различные защитные покрытия на основе стеклоэмалей, которые одновременно служат теплоизоляцией и смазкой. Однако легкоплавкие стеклопокрытия – смазки не обеспечивают защиту поверхности металлов при длительном нагреве и ухудшают условия захвата при горячей прокатке. Тугоплавкие же и двухслойные стеклокерамические покрытия приходится удалять с поверхности сляба перед задачей в валки во избежание заката покрытия, и поверхность раската во время прокатки, охлаждения и последующей термообработки остаётся без защитного теплоизоляционного покрытия.

Защитное покрытие можно создавать, используя методы диффузионного насыщения поверхностного слоя основы металлами. Стойкость сталей и сплавов против окисления увеличивается при насыщении Al, Cr, Si, Ti и их сочетаниями. Существенное повышение сопротивления газовой коррозии наблюдается при насыщении алюминием (алитировании), который является наиболее доступным металлом. Сложность нанесения многокомпонентных покрытий и дешевизна алюминия по сравнению с другими составляющими многокомпонентных покрытий вынуждает применять или однокомпонентные покрытия из алюминия или использовать другие металлы лишь в качестве подложки (подслоя) для алюминиевого покрытия.

Перспективно поверхностное легирование алюминием или сплавами на его основе, которые наносят методами газотермического напыления. Среди методов газотермического нанесения покрытия следует выделить электродуговую металлизацию, которая является наиболее дешёвой и производительной среди других способов нанесения покрытия, поддаётся автоматизации, при нанесении алюминия в покрытие имеется определённое количество оксидов, которые препятствуют стеканию алюминия с заготовки в начале её нагрева. Эффективность применения электродугового напыления

алюминиевого покрытия для повышения жаростойкости сталей показана в работах Полухина В.П., Похмурского В.И., Титлянова А.Е. и др.

При нанесении алюминиевого покрытия на слябы необходимо, чтобы его толщина обеспечивала защиту стали от угара, окисления и обезуглероживания при заданных температурно–временных режимах нагрева под прокатку за счет полного перехода алюминия в оксид и композиционный диффузионный слой. Созданный диффузионный слой будет защищать сляб при горячей прокатке и последующей термообработке.

Следует заметить, что момент полного перехода покрытия в оксид и диффузионный слой соответствует эффективной защите поверхности сляба. Если после окончания нагрева сляба под прокатку в поверхностном слое останется свободный алюминий, то он будет выдавливаться и стекать при прокатке. Однако созданный при нагреве диффузионный слой, соответствующий эффективной защите, может привести к оставшемуся после прокатки и термообработки дефектному слою, который в зависимости от толщины и требований к поверхности подлежит удалению. Если покрытие полностью перейдет в диффузионный слой до окончания времени пребывания в печи, то жаростойкость такого поверхностного слоя будет снижаться из–за уменьшения в нем концентрации Al. В этом случае на горячекатаном листе можно добиться минимальной толщины оставшегося дефектного слоя с отсутствием Fe–Al соединений.

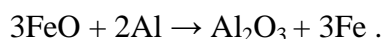
На основании литературного обзора сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе изучены процессы образования и роста композиционного Fe–Al диффузионного слоя на поверхности низколегированной стали при высокотемпературном нагреве. Установлено, что диффузионный массоперенос в системе Fe–Al, как и окисление железа, осуществляются по вакансионному механизму.

Исследовано влияние химического состава сталей на диффузионный процесс в системе Fe–Al. Было показано, что основные легирующие элементы оказывают такое же влияние на скорость диффузии Al и Fe, как и на скорость окисления сталей, определяющие толщину диффузионного слоя.

Было отмечено, что фазовый состав диффузионного слоя не всегда соответствует равновесной диаграмме состояния, т.к. в процессе формирования фаз при взаимной диффузии определяющую роль играет кинетика фазовых превращений. При этом фазовый состав диффузионного слоя существенно зависит от метода его получения. В работе приведены особенности образования Fe–Al диффузионного слоя, полученного в системе

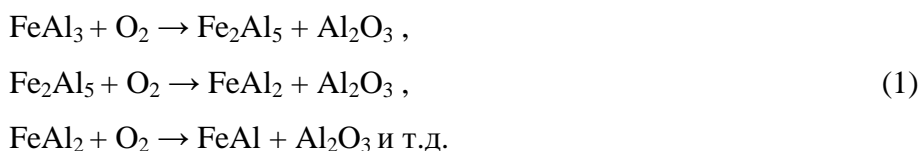
«железо – алюминиевое газотермическое покрытие» при нагреве сляба под прокатку, горячей прокатке и термообработке. Для получения покрытия с высокой прочностью сцепления с основой необходимо, чтобы перед напылением поверхность сляба была покрыта лишь тонкой оксидной пленкой, которая остается после механической обработки под напыление. При этом в пленке оксида протекает реакция:



В этом случае на поверхности сляба может восстановиться железо из тонкой оксидной пленки и также может образоваться диффузионное соединение между Al и Fe.

В отличие от методов алитирования в порошковых смесях и погружением в расплав, характеризующихся избытком алюминия, метод электродуговой металлизации характеризуется нанесением ограниченного количества алюминия, т.к. с увеличением толщины покрытия ухудшается его адгезия.

Фазовый состав диффузионного слоя определяется химическим составом стали и режимом нагрева. В отличие от методов алитирования с избытком алюминия, где по причине градиента концентрации Al фаза  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  распространяется в сторону железа, в случае электродугового покрытия и отжига при температурах более  $900^\circ\text{C}$  фазы с высоким содержанием Al образуются со стороны покрытия. Это объясняется тем, что при температурах  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$  скорость реакций окисления железоалюминиевых соединений с более высоким содержанием Al до соединений с менее высоким содержанием



превышает скорость диффузии Al в Fe, которая ограничена из-за повышенного содержания оксидной пленки, пор и трещин в напыленном покрытии.

Кроме того, образование фаз с высоким содержанием Al со стороны основы сдерживается диффузией железа из внутренних слоев в покрытие:



и преобладанием скорости диффузии атомов железа через интерметаллидный слой над скоростью диффузии атомов алюминия в основу.

Реакции (1) и (2) приводят к уменьшению концентрации алюминия в покрытии. В результате совместного протекания реакций (1), (2) и диффузии Al в Fe со стороны основы окажутся лишь фазы, еще менее обогащенные алюминием: FeAl,  $\text{Fe}_3\text{Al}$  и  $\alpha\text{-Fe}$ .



В процессе прокатки происходит разрушение и отслоение пленки  $Al_2O_3$ , деформирование диффузионного слоя и следует ожидать его растрескивание, фрагментацию и раскатывание фрагментов по поверхности с выходом твердого раствора Al в железе ( $\alpha$ -Fe) на поверхность. Разрушение диффузионного слоя объясняется тем, что в поверхностном слое в процессе прокатки возникают растягивающие напряжения, превышающие предел прочности Fe–Al фаз. При этом, кроме реакций (1) и (2), протекают следующие процессы:

– Окисление Fe, причем преимущественно до FeO и  $Fe_3O_4$  и в меньшей степени до  $Fe_2O_3$ , т.к. у Al больше сродство к  $O_2$  и кислород в первую очередь будет использоваться для окисления Al в  $\alpha$ -Fe до  $Al_2O_3$  и протекания реакций (1). Поэтому можно предположить, что алюминий будет сдерживать образование высшего трудноудаляемого оксида железа – гематита.

– Распад наиболее термодинамически нестабильных фаз при охлаждении ( $Fe_2Al_5$ ,  $FeAl_2$  и т.д.).

– Реакция  $FeAl + O_2 \rightarrow FeO + Al_2O_3$ .

В процессе последующей термообработки листов (закалка с отпуском или нормализация) продолжают протекать аналогичные процессы. Кроме того, продолжается диффузия Al вглубь сляба, уменьшение его концентрации и образование фаз с большим содержанием Fe, а Fe – к поверхности сляба.

В третьей главе проведена оценка эффективности использования алюминиевого газотермического покрытия для снижения угара и окалинообразования при высокотемпературном нагреве на образцах из исследуемых марок стали: 10ХСНД, 09ХН2МД, Gr65, 09Г2С, 17Г1С и 3сп. Покрытие наносили методом электродуговой металлизации на широкие грани образцов. Далее был проведен нагрев образцов с покрытием и для сравнения – без покрытия в газовой печи при температуре  $1200^\circ C$  в течение 3 ч. После нагрева окалину удаляли путем дробеструйной обработки. Измерение толщины образцов с помощью микрометра и взвешивание на весах с точностью до 1г проводили после нанесения покрытия, а также нагрева и дробеструйной обработки. Результаты исследований представлены в таблице 1.

При проведении эксперимента было отмечено, что на образцах с покрытием после нагрева и дробеструйной обработки имело место увеличение толщины и уменьшение массы, что объясняется меньшей плотностью железоалюминиевого диффузионного слоя по сравнению с плотностью стали, который образуется как со стороны основы, так и со стороны покрытия. На образцах без покрытия оставшийся после удаления окалины

дефектный слой имел значительную толщину. На образцах с покрытием окалина была рыхлой, имела достаточно прочное сцепление с диффузионным слоем, но легко отделялась вместе с тонким диффузионным слоем при дробеструйной обработке.

Таблица 1 – Влияние покрытия на изменение толщины и массы металла при нагреве

№	Марка стали	Пок рыт ие	Результаты измерений						Удельная убыль массы металла, г/мм <sup>2</sup> ×10 <sup>-5</sup>
			Начальные		После напыления		После нагрева и дробеструйной обработки		
			H <sub>0</sub> , мм	M <sub>0</sub> , г	H <sub>1</sub> (H <sub>1</sub> -H <sub>0</sub> ), мм	M <sub>1</sub> (M <sub>1</sub> -M <sub>0</sub> ), г	H <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> -H <sub>0</sub> ), мм	M <sub>2</sub> (M <sub>2</sub> -M <sub>0</sub> ), г	
1	Зсп	–	8,51	660			7,78 (-0,73)	565 (-95)	414
2	Зсп	+	8,44	577	9,54 (1,10)	585 (8)	8,63 (+0,19)	550 (-27)	81
3	09Г2С	–	17,74	1361			16,83 (-0,91)	1255 (-106)	398
4	09Г2С	+	17,67	1327	18,52 (0,85)	1335 (8)	17,98 (+0,31)	1285 (-42)	81
5	10ХСНД	–	10,44	709			10,2 (-0,24)	650 (-59)	277
6	10ХСНД	+	10,53	739	11,30 (0,90)	750 (11)	10,89 (+0,36)	725 (-14)	17
7	09ХН2МД	–	14,25	971			13,57 (-0,68)	895 (-76)	336
8	09ХН2МД	+	14,30	881	15,30 (1,00)	890 (9)	14,55 (+0,25)	855 (-26)	58
9	17Г1С	–	13,04	840			12,57 (-0,47)	760 (-80)	376
10	17Г1С	+	13,04	830	13,93 (0,89)	838 (8)	13,39 (+0,35)	800 (-30)	75
11	Gr65	–	9,37	840			8,80 (-0,57)	745 (-95)	350
12	Gr65	+	9,37	860	10,48 (1,10)	870 (10)	9,67 (+0,30)	835 (-25)	44

Из таблицы 1 видно, что максимальная удельная убыль массы металла имеет место на стали Зсп, минимальная – на стали 10ХСНД. При этом убыль массы металла с угаром и с легко удаляемой окалиной при использовании покрытия снижается в 5–9 раз.

Исследование микроструктуры и рентгеноструктурный фазовый анализ покрытия проводили на образцах размером 20x20 мм, вырезанных из заготовок. Элементный состав поверхностного слоя определяли на приборе LEO1455VP с анализатором изображения RONTEC.

Структура стали 3сп представляет собой ферритно-перлитную смесь, стали 10ХСНД – фрагментированные участки феррита, перемежающиеся с участками игольчатого бейнита, стали 09ХН2МД – бейнит. Толщина слоя окалины, оставшегося после дробеструйной обработки на поверхности стали 3сп составляла 5 мкм, на стали 10ХСНД – 10 мкм, на стали 09ХН2МД – 20 мкм.

Микроструктура поверхности стали 10ХСНД с алюминиевым покрытием, преобразованным в процессе нагрева в сплошной диффузионный слой, представлена на рисунке 1.

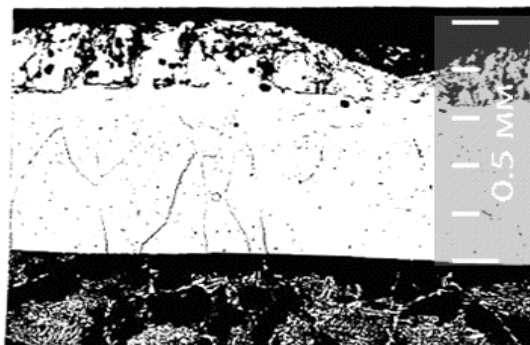


Рисунок 1 – Микроструктура стали 10ХСНД с алюминиевым покрытием после нагрева

По микроструктуре исследуемых сталей с покрытием, подвергнутых дробеструйной обработке, определили толщину диффузионного слоя, которая изменялась в диапазоне 0,35–0,42 мм, причем минимальная толщина получена на стали 10ХСНД, возможно из-за большего содержания в ней ферритообразующих элементов: хрома и кремния.

Исследование элементного состава по толщине диффузионного слоя показывает, что содержание алюминия в нём уменьшается по мере приближения к стальной подложке: от 34–58% на поверхности до 8–12 % – на расстоянии от нее 0,1 мм.

Микротвердость оставшегося после дробеструйной обработки поверхностного слоя на образцах сталей с покрытием и без покрытия измеряли с помощью микротвердомера ПМТ–3. Толщина слоя с изменяющейся микротвердостью на сталях с покрытием значительно больше толщины слоя на сталях без покрытия, поскольку поверхностный слой на сталях без покрытия, представляющий собой окалину, был удален в результате дробеструйной обработки. При этом изменение микротвердости в пределах поверхностного слоя может принимать волнообразный характер. Для сталей без покрытия это объясняется наличием оксидов железа в оставшейся после дробеструйной обработки окалине, имеющих более высокую твердость, чем основной металл, и присутствием обезуглероженного слоя, имеющего более низкую твердость. Для сталей с покрытием

изменение микротвердости объясняется присутствием различных железоалюминиевых фаз в диффузионном слое, образовавшихся после нагрева, и имеющих различную твердость.

Рентгенофазовый анализ осуществляли двумя методами: качественный – методом построения дебаеграмм в железном  $K_{\alpha}$ -излучении рентгеновского аппарата УРС-60 с фоторегистрацией на плёнку и количественный – методом «от шлифа» на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в кобальтовом  $K_{\alpha}$ -излучении. В качестве реперных отражений выбрали наиболее сильные по стандарту линии: для вюстита – (200) – межплоскостное расстояние  $d/n = 0,214$  нм, для магнетита – (311) -  $d/n = 0,253$  нм, для  $\alpha$  - гематита – (101) -  $d/n = 0,271$  нм, для  $\gamma$  - гематита – (101) -  $d/n = 0,210$  нм и для интерметаллида – (220) -  $d/n = 0,204$  нм. Идентификацию фаз окалина и интерметаллида выполняли по международным стандартам ASTM с использованием соответствующей компьютерной программы.

На дифрактограммах поверхности образцов без покрытия, полученных методом «от шлифа», наблюдали интенсивные отражения от стальной основы и линии оксидов железа. Межплоскостные расстояния  $d/n$  типичны для ОЦК-решётки  $\alpha$ -Fe с периодом  $a = 0,2862$  нм. Толщина просвечивающего слоя окалина на поверхности образцов всех исследованных сталей не превышала 20 мкм – критическую глубину двукратного вульф-брэгговского рассеяния кобальтового  $K_{\alpha}$ -излучения в толще оксидного слоя.

Отсутствие отражений от металла, кроме соответствующих фазе FeAl, на дифрактограммах поверхности образцов с покрытием, полученных методом «от шлифа», свидетельствует о наличии массивного железоалюминиевого диффузионного слоя, не пропускающего рентгеновские лучи сквозь покрытия. Поэтому для определения фазового состава покрытий были получены дебаеграммы механически экстрагированного поверхностного слоя. Расчёты показали, что железоалюминиевый диффузионный слой представляет собой сплав FeAl, имеющий кубическую решётку (Pm3m) с близкими к  $\alpha$ -Fe (Im3m) периодами в диапазоне:  $a = 0,2895$ – $0,2907$  нм. Вариации периода решётки фазы FeAl переменного состава обусловлены концентрацией Al и согласно равновесной диаграмме состояния системы Fe–Al эта концентрация не превышает 34 %. При повышении содержания легирующих элементов в стали период решётки сплава FeAl изменяется в сторону увеличения. Эти изменения, возможно, связаны с торможением диффузии железа в алюминиевое покрытие при легировании стали ферритообразующими элементами (кремний, хром и др.). Кроме того, рентгенографическим методом было обнаружено, что в диффузионном слое наряду с эквиатомным соединением FeAl в зависимости от марки стали присутствуют в небольшом количестве интерметаллические

фазы:  $\text{FeAl}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  и  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . Так в покрытии на стали 3сп помимо фазы  $\text{FeAl}$  был обнаружен только интерметаллид  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , образующийся в результате реактивной диффузии. В диффузионном слое стали 09ХН2МД наряду с фазой  $\text{FeAl}$  зарегистрирована упорядоченная свехструктурная фаза  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . Плотный компактный диффузионный слой образовался на стали 10ХСНД. Он представлен фазами  $\text{FeAl}$  и  $\text{FeAl}_3$ . Присутствие разных фаз связано, по-видимому, с несоблюдением равновесных условий их образования из-за быстрого охлаждения на воздухе.

Полученные результаты были использованы при нагреве слябов из низколегированных сталей под прокатку.

В четвертой главе разработана методика расчета толщины покрытия, напыляемого на слябы, для их эффективной защиты от угара и окалинообразования при нагреве под прокатку и последующих технологических операциях.

Методика основана на расчете толщины композиционного диффузионного слоя, образующегося в процессе нагрева. Для расчета толщины диффузионного слоя принято уравнение, являющееся аналитическим решением уравнения диффузии:

$$h_d^2 = K(t) \cdot \tau, \quad (3)$$

где  $h_d$  – толщина диффузионного слоя;

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

$\tau$  – время образования диффузионного слоя толщиной  $h_d$ .

Толщина диффузионного слоя в каждый последующий момент времени определяется так:

$$h_{d_i} = h_{d_{i-1}} + \frac{K(t) \cdot \Delta\tau}{2 \cdot h_{d_{i-1}}}, \quad (4)$$

где  $h_{d_{i-1}}$ ,  $h_{d_i}$  – толщина диффузионного слоя в  $i-1$  и  $i$  моменты времени, соответственно, отличающиеся на величину  $\Delta\tau$ .

Коэффициент  $K(t)$  определяли из уравнения (3) путем использования экспериментальных данных. В результате применения методов математической статистики зависимость  $K(t)$  можно представить следующим образом:

$$K = (0,004 \cdot t - 2,7713) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}, \quad R^2 = 0,467, \quad \sigma = 7,314 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с},$$

где  $R^2$  – коэффициент детерминации – достоверность аппроксимации,

$\sigma$  – среднеквадратичное отклонение расчетных значений  $K$  от экспериментальных.

Поскольку рассматриваемые стали относятся к низколегированным, то в уравнение (3) не вводили дополнительно коэффициенты, учитывающие влияние основных легирующих элементов на толщину диффузионного слоя. Влияние химического состава сталей на толщину диффузионного слоя учтено в теплофизических свойствах при расчете температуры поверхности сляба при его нагреве в печи и в показателе, пропорциональном коэффициенту диффузии.

Используя соотношение (4), можно определить толщину диффузионного слоя, образующегося в результате нагрева заготовки с покрытием, когда температура на ее поверхности изменяется в каждый последующий момент времени. Температуру поверхностного слоя в каждый момент времени вычисляли в результате решения уравнения теплопроводности.

Для оценки толщины напыляемого алюминиевого покрытия, обеспечивающего эффективную защиту стали при высокой температуре, воспользовались экспериментальными данными. В результате применения методов математической статистики зависимость  $h_{п\text{эф.}}=f(h_{д})$  можно представить следующим образом:

$$h_{п\text{эф.}}=1,6117 \cdot h_{д}-0,1416 \text{ мм}, \quad R^2=0,9655, \quad \sigma=0,05906 \text{ мм.}$$

Проводили сопоставление расчетных значений толщины диффузионного слоя и измеренных после лабораторного эксперимента по нагреву образцов из стали 3 сп с алюминиевым покрытием в газовой печи с температурой 1200<sup>0</sup>С в течение 3 ч (см. главу 3). В результате расчетов по разработанной методике толщина диффузионного слоя составила 0,47 мм, а в результате измерения с помощью металлографической аппаратуры – 0,42 мм. Следовательно, расхождение расчетных и экспериментальных результатов не превысило 10%.

Разработанная методика была использована для расчета толщины диффузионного слоя, образующегося при нагреве слябов с алюминиевым покрытием под прокатку, и, соответственно, толщины напыляемого на них покрытия.

В пятой главе представлены результаты промышленного эксперимента, в котором напыление алюминиевого газотермического покрытия позволило обеспечить эффективную защиту металла от угара и окалины при нагреве слябов под прокатку при прокатке и последующей термообработке листов.

Было проведено нанесение алюминиевого покрытия с помощью металлизатора ЭМ–12М на слябы из стали типа 12ХН2МД, прошедшие сплошную абразивную зачистку.

Размер слябов – 188x1290x2460 мм. Нагрев в методической печи с температурой, изменяющейся по зонам в пределах 1164–1248<sup>0</sup>С, проводили в течение 4,2 ч. Размер листов – 25x2500x7000 мм. Вид термообработки листов – закалка при 925<sup>0</sup>С в течение 87,5 мин с отпуском при 630<sup>0</sup>С в течение 125 мин. Для исследования защитных свойств диффузионного слоя проводили повторный отпуск при 630<sup>0</sup>С в течение 150 мин.

Согласно расчетам по разработанной методике, покрытие толщиной 600–650 мкм наносили на широкие грани слябов по всей их ширине. Слябы с покрытием и без покрытия (для сравнения) были подвергнуты горячей прокатке. Для оценки убыли массы металла на угар и окалину проводили взвешивание слябов и раскатов после прокатки. На слябе с покрытием убыль массы на угар и окалину составили 0,62%, а на слябе без покрытия – 1,04%, т.е. при нанесении покрытия убыль массы металла на угар и окалину снижается не менее, чем на 40%.

Для оценки количества окалины на листах из стали типа 12ХН2МД после термообработки образцы с покрытием и без покрытия подвергали дробеструйной обработке до осветления поверхности. Удельная убыль массы образцов с покрытием составила 296 г/м<sup>2</sup>, а без покрытия – 582 г/м<sup>2</sup>, т.е. масса окалины при нанесении покрытия снизилась почти в 2 раза.

Характеристикой качества поверхностного слоя металла может служить его толщина, снятая при сплошной зачистке листов. Толщина снятого металла на листе с покрытием составила 0,47 мм, а без покрытия – 0,89 мм, т.е. толщина дефектного поверхностного слоя на листе с покрытием оказалась на 47% меньше, чем на листе без покрытия.

Травление проб после горячей прокатки и термообработки проводили в 50% растворе соляной кислоты с добавлением уротропина 3,5 г/л при плотности полученного раствора 1,19 г/л. Удельная убыль массы образцов с покрытием и без покрытия после прокатки составила 84,9 г/м<sup>2</sup> и 89,8 г/м<sup>2</sup>, соответственно, а после термообработки увеличилась до 437,1 г/м<sup>2</sup> и 522,2 г/м<sup>2</sup>, соответственно, т.е. применение покрытия снижает массу вкатанной окалины на поверхности листов на 5–16%. Это подтверждается и результатами металлографического анализа. На образцах с покрытием толщина поверхностного слоя уменьшается с 0,4 мм после прокатки до 0,33 мм после термообработки, в то время как на образцах без покрытия толщина окалины увеличивается с 0,08 мм после прокатки до 0,18 мм после термообработки. После повторного отпуска толщина поверхностного слоя на образцах с покрытием уменьшается до 0,07 мм.

Поверхностный слой на горячекатаной стали типа 12ХН2МД с напылением алюминиевого покрытия после термообработки более рыхлый и прерывистый, по сравнению с таковым до термообработки (рисунок 2).



Рисунок 2 – Микроструктура поверхностного слоя горячекатаной стали типа 12ХН2МД с напылением алюминиевого покрытия после термообработки

Видно, что если даже защитный слой на поверхности горячекатаной стали после термообработки становится дискретным, то в местах его отсутствия толщина образующейся окалины значительно меньше, чем без покрытия (рисунок 3).

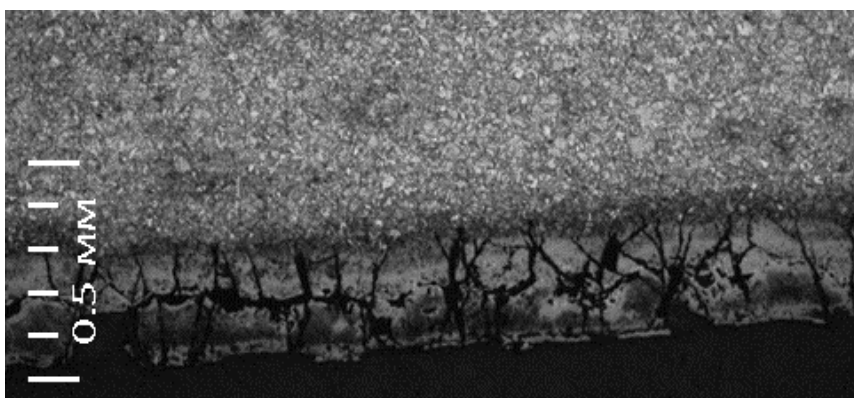


Рисунок 3 – Микроструктура поверхностного слоя горячекатаной стали типа 12ХН2МД без напыления алюминиевого покрытия после термообработки

В результате нанесения покрытия количество гематита  $Fe_2O_3$  на обеих сторонах листа уменьшается в среднем в 2,5 раза, магнетита  $Fe_3O_4$  в 1,8 раз по сравнению с горячекатаным листом без покрытия. После термической обработки стали с алюминиевым покрытием в структуре покрытия уменьшилось количество интерметаллидной фазы  $FeAl$  примерно на 20% и составило 38–49%, в то время как количество окалины возросло:  $F_3O_4$



с 18–30 до 34–40%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с 8,5–11,5 до 15–17%. Поверхностный слой проката после повторного отпуска состоит из интерметаллида FeAl и оксидов железа F<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Фазовый состав в процентном отношении меняется незначительно по сравнению с таковым после термической обработки.

Таким образом, покрытие оказывает всестороннее влияние как на снижение убыли массы металла при получении горячекатаных и термообработанных листов за счёт угара и окалинообразования, так и на повышение их качества (уменьшение количества и толщины вкатанной окалины).

В шестой главе исследовано влияние толщины покрытия, напыляемого на слябы, на повышение качества поверхности листов.

Под высоким качеством поверхности листов понимаем листы, которые после термообработки имеют минимальную толщину дефектного слоя, включающего обезуглероженный слой, оксиды железа и Fe–Al соединения. При этом в дефектном слое должно быть до минимума сокращено содержание оксидов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также фрагментов Fe–Al соединений: FeAl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, FeAl и Fe<sub>3</sub>Al. Кроме того, на поверхности листов не должно быть трещин или их глубина не должна превышать предельно допустимых значений.

Было проведено нанесение защитного покрытия на слябы, прошедшие абразивную зачистку, из сталей 15XCHД, 09XH2МД, Gr 65, 17Г1С и типа 12ХНЗМД.

В таблице 2 приведены размеры слябов и получаемых из них листов и их режимы термообработки.

Таблица 2 – Размеры слябов, горячекатаных листов и режимы их термообработки

Сталь	Размер слябов, мм	Нагрев в методической печи		Размер листов, мм	Термообработка		
		t, °С	τ, ч		вид	t, °С	τ, мин
15XCHД	243x1530x1730	1152–1249	4,3	25x2500x8500	нормализация	920	<u>50</u>
09XH2МД	145x1300x2300	1191–1254	2,7	16x2000x8000	закалка отпуск	930 645	<u>48</u> <u>104</u>
Gr65	190x1292x1940	1178–1288	3,1	16x2000x6000 (из каждого сляба получено 2 листа)	закалка отпуск	940 690	<u>32</u> <u>41,6</u>
17Г1С	189x1295x2000	1222–1287	2,9	45x2000x4000	нормализация	930	<u>90</u>
типа 12ХНЗМД	195x1545x2550	1146–1183	4,8	32x2400x7500	закалка отпуск	925 640	<u>112</u> <u>208</u>

На слябы из стали 15ХСНД напыляли покрытие толщиной ( $h_{\text{П}}$ ) 350–400 мкм, 09ХН2МД – 300–350 мкм, Gr65 – 400–450 мкм, что составляло 0,58–0,83 от толщины покрытия, обеспечивающей эффективную защиту металла от угара и окалины ( $h_{\text{П эф.}}$ ). На слябы из сталей Gr65 также напыляли покрытие толщиной 250–300 мкм, 17Г1С – 200–250 мкм при  $h_{\text{П}}/h_{\text{П эф.}} = 0,43–0,52$ . Для стали типа 12ХН3МД при толщине покрытия 200–250 мкм  $h_{\text{П}}/h_{\text{П эф.}} = 0,33–0,35$ . Для всех напыленных слябов из указанных марок сталей уменьшение убыли массы металла на угар и окалину составило 20–26%.

Контроль качества поверхности листов показал, что горячекатаный лист из стали 15ХСНД, полученный из сляба без покрытия, имел на 60–70% площади вкатанную окалину и на 75–80% площади трещины глубиной более 0,8мм. Это послужило основанием для отсортровки его в брак. Для сравнения лист с покрытием имел на 40% площади трещины глубиной до 0,3мм и был признан годным после локальной зачистки дефектной поверхности. Во всех остальных случаях качество поверхности листов с покрытием оказалось высоким.

Характеристикой качества поверхностного слоя металла на отдельных марках стали может служить его толщина, снятая при сплошной зачистке листов. Для стали типа 12ХН3МД толщина дефектного поверхностного слоя, снятого в результате сплошной зачистки листов с покрытием оказалась на 27% меньше, чем листов без покрытия.

В результате травления образцов в 50% растворе соляной кислоты масса окалины на образцах с покрытием после прокатки и термообработки оказалась меньше, чем на образцах без покрытия, что подтверждается результатами металлографического анализа.

Для сталей 15ХСНД, 09ХН2МД, Gr65, 17Г1С толщина поверхностного слоя на образцах с покрытием, содержащего Fe–Al соединения и оксиды железа, составила 0,02–0,05 мм, а без покрытия, содержащего оксиды железа, – достигала 0,12–0,17 мм (рисунки 4, 5).

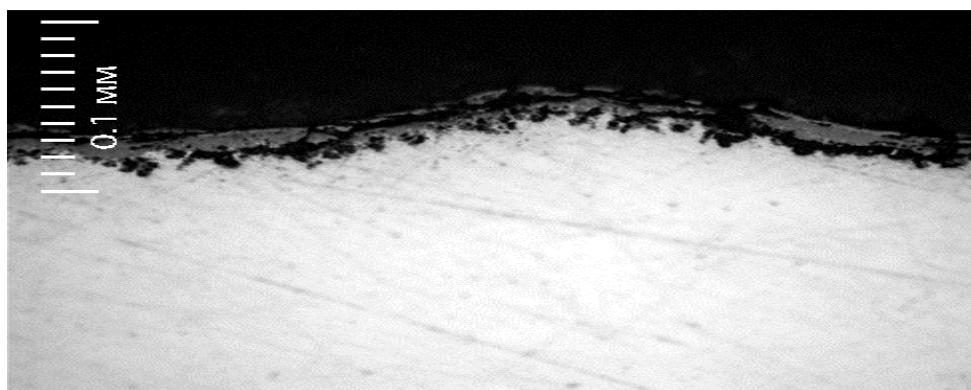


Рисунок 4 – Окалина на поверхности стали 09ХН2МД с покрытием

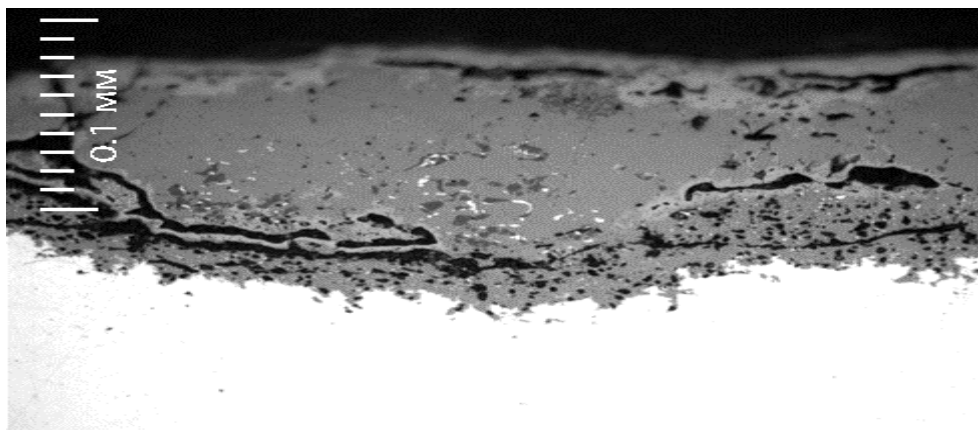


Рисунок 5 – Окалина на поверхности стали 09ХН2МД без покрытия

Поверхностный дефектный слой толщиной до 0,1 мм на горячекатаных и до 0,2 мм на термообработанных листах стали типа 12ХНЗМД имел место из-за недостаточной толщины напыленного алюминиевого покрытия. Кроме того, для сталей 15ХСНД и 17Г1С на образцах без покрытия имел место обезуглероженный слой глубиной до 0,13–0,18 мм.

Изменение микротвердости поверхностного слоя образцов из стали 15ХСНД как содержащих поверхностные трещины с покрытием и без покрытия представлено на рисунке 6.

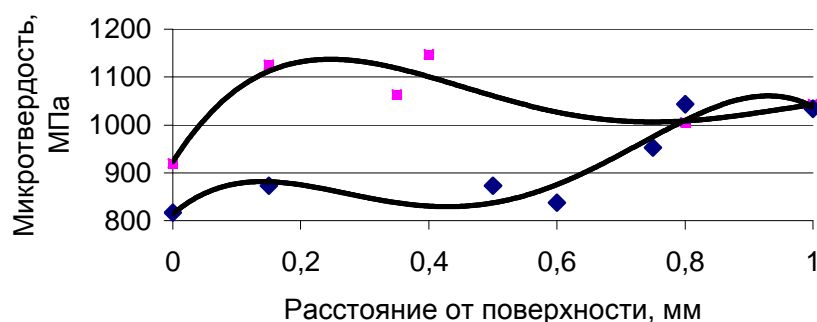


Рисунок 6 – Изменение микротвердости поверхностного слоя стали 15ХСНД с покрытием (■) и без покрытия (◆)

Микротвердость поверхностного слоя образца с покрытием оказалась выше, чем без покрытия, что во втором случае характеризует наличие обезуглероженного слоя. Волнообразное изменение пересекающихся кривых микротвердости дефектного слоя на сталях 09ХН2МД, Gr65, 17Г1С и типа 12ХНЗМД связано с присутствием в нем перемешанных оксидов железа и Fe–Al соединений.

В результате рентгеноструктурного фазового анализа отмечено высокое содержание интерметаллида  $FeAl_3$  в поверхностном слое образцов с покрытием при

$h_{\text{П}}/h_{\text{ПЭФ}} = 0,58-0,83$ : для стали 15ХСНД – 4,8–14,8%, 09ХН2МД – 15,9–38,4%, а Gr65 – 13,1–16,6%. Напыление алюминиевого покрытия тормозит окисление поверхности проката, подавляя образование высшего окисла железа – гематита, который обладает высокой твердостью и трудно удаляется с поверхности. Так для стали 15ХСНД количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  снижается с 22,7–28,7% на образцах без покрытия до 16,5–17,3% на образцах с покрытием. Для стали 09ХН2МД отмечено более существенное снижение количества гематита: с 41,1–53,7% до 13,1–23,2%.

На листах из сталей Gr65 с покрытием при  $h_{\text{П}}/h_{\text{ПЭФ}} = 0,5-0,52$  после закалки с отпуском и 17Г1С при  $h_{\text{П}}/h_{\text{ПЭФ}} = 0,43$  после нормализации обнаружены только оксиды железа. По-видимому, все интерметаллиды системы Fe–Al в поверхностном слое «сгорели» при нагреве в методической печи и при термообработке листов. Для стали 17Г1С присутствие алюминия до «сгорания» интерметаллидов способствовало сохранению легко удаляемого вюстита FeO до 12,7–17,6% и уменьшению трудно удаляемого магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в окалине с 58,5–65,7% до 29,4–41,4%.

Для стали типа 12ХН3МД с покрытием при  $h_{\text{П}}/h_{\text{ПЭФ}} = 0,33-0,35$  доля  $\text{FeAl}_3$  и FeAl в поверхностном слое горячекатаного металла составляет 10–11%, а после термообработки остаются лишь следы этих соединений. Количество трудно удаляемых оксидов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на образцах с покрытием и без покрытия приблизительно одинаково, как и толщина слоя окалины.

Механические свойства листов из исследуемых сталей после термообработки удовлетворяют нормативными показателями. Коррозионная стойкость образцов с покрытием, исследованная в камере соляного тумана, оказалась выше, чем образцов без покрытия.

Таким образом, напыление на слябы покрытия с  $h_{\text{П}}/h_{\text{ПЭФ}} \sim 0,4$  обеспечивает получение после нормализации, а с  $h_{\text{П}}/h_{\text{ПЭФ}} \sim 0,5$  – после закалки с отпуском, листов с высоким качеством поверхности (уменьшение количества и толщины вкатанной окалины, количества и глубины трещин и глубины обезуглероженного слоя) при снижении убыли массы металла на угар и окалинообразование.

В седьмой главе представлена разработанная и принятая к внедрению технология нанесения алюминиевого газотермического покрытия на слябы.

Ниже приведены основные положения технологии, разработанной для условий ОАО «Северсталь». Слябы после абразивной зачистки одной или двух широких граней в зависимости от требований к качеству поверхности листов, предъявляемых заказчиком, направляют на установку нанесения покрытия. Вначале напыляют покрытие на верхнюю

широкую грань сляба. Толщина покрытия, обеспечивающая высокое качество поверхности листов после нормализации, составляет около 0,4, а после закалки с отпуском – около 0,5 от толщины покрытия, обеспечивающей эффективную защиту слябов при нагреве в печи под прокатку, прокатке и последующей термообработке листов. Для получения покрытия с минимальной разнотолщинностью расстояние между серединами полос напыляемого материала равно 25–30 мм. Толщину покрытия регулируют путём выбора скорости перемещения металлатора и шага между полосами напыляемого покрытия. При необходимости нанесения покрытия на нижнюю широкую грань сляба его кантуют на  $180^{\circ}$  и покрытие наносят на нижнюю широкую грань, ставшую теперь верхней. Для нанесения покрытия используют металлатор ЭМ–12(17,19)М, алюминиевую проволоку (марка АД–1, АМГ, АК–4 и т.д.) диаметром 1,6–2,0 мм, напряжение источника питания постоянного тока 28–32 В.

Представлены результаты апробирования технологии по напылению покрытия на партии слябов из сталей S355K2G3 и Gr65 для получения листов с высоким качеством поверхности. Толщина покрытия на партиях слябов из сталей S355K2G3 и Gr65 составила 250–300 мкм, что соответствовало  $h_{П}/h_{П\text{эф}} = 0,39$  и  $0,5–0,52$ . При этом листы из исследуемых сталей в процессе получения подвергались нормализации и закалке с отпуском, соответственно.

Все листы после прокатки и термообработки решением ОТК признаны годными, а их механические свойства удовлетворяли нормативным показателям.

В результате дробеструйной обработки листов из стали Gr65 в ООО «Катерпиллар Тосно» было показано, что все они по качеству поверхности соответствовали классу А.

В результате металлографического и рентгеноструктурного фазового анализа образцов, отобранных из листов исследуемых марок, было установлено, что толщина дефектного слоя на листах из стали S355K2G3, состоящего из оксидов железа и Fe–Al соединений, стремится к нулю, а содержание фазы  $FeAl_3$  в нем не превышает 3,5%. На стали данной марки без покрытия толщина слоя окалина составила 0,05–0,07 мм и имело место частичное обезуглероживание глубиной 0,06–0,1 мм. Толщина дефектного слоя на листах из стали Gr65 составила 0,02–0,04 мм при отсутствии Fe–Al соединений. При этом количество  $\alpha$ -Fe в поверхностном слое стали Gr65 с покрытием на порядок больше, чем в поверхностном слое стали Gr65 без покрытия (46,2% и 4,6%, соответственно).

В условиях ОАО «Северсталь» разработано техническое задание на проектирование участка по нанесению алюминиевого газотермического покрытия на слябы.

Техническое задание предполагает использование помещения для установки зачистной машины и оборудования для нанесения покрытия на слябы, а также схему маршрута их следования по комбинату. Производительность зачистной машины – 9,5–10,0 т/ч. Производительность нанесения покрытия одним стационарным металлизатором при его непрерывной работе в тоннах ( $\text{м}^2$ ) – 214 т/сутки ( $280 \text{ м}^2$  /сутки). Скорость перемещения сляба относительно металлизатора при максимальной производительности равна 6,5 м/мин.

В качестве экономических показателей представлена стоимость нанесения покрытия на  $1 \text{ м}^2$  поверхности сляба – 128,4 руб./ $\text{м}^2$  и на 1 т сляба с двух сторон при толщине сляба 0,2 м – 171,2 руб./т.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показано идентичное влияние основных легирующих элементов (С, Ni, Cr, Mn, Si) на кинетику окисления и диффузии в системе «низколегированная сталь–алюминиевое газотермическое покрытие», определяющих толщину окалины и композиционного диффузионного слоя, что объясняется вакансионным механизмом массопереноса в этих процессах. Для низколегированных сталей концентрация основных легирующих элементов практически не оказывает заметного влияния на толщину диффузионного слоя.

2. Методами рентгеноструктурного фазового анализа установлено, что в результате диффузионных и окислительных процессов в системе «низколегированная сталь–Al газотермическое покрытие» в интервале температур 900–1200<sup>0</sup>С образуется композиционный диффузионный слой, содержащий фазы FeAl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, FeAl со стороны покрытия и FeAl, Fe<sub>3</sub>Al,  $\alpha$ -Fe – со стороны основы.

3. Установлено, что в результате нанесения алюминиевого газотермического покрытия толщиной 0,45–0,55 мм на низколегированные стали и нагрева по режимам, принятым на ОАО «Северсталь», по обе стороны от границы раздела образуется плотный и ровный Fe–Al диффузионный слой толщиной 0,35–0,42 мм, обеспечивающий снижение убыли массы металла не менее, чем в 5 раз. Диффузионный слой, состоящий преимущественно из фазы переменного состава FeAl, с изменением содержания алюминия в направлении от поверхности к основе от 34–58% до 8–12% будет защищать сталь при горячей прокатке и последующей термообработке.

4. Разработана методика расчета толщины алюминиевого газотермического покрытия, напыляемого на поверхность низколегированной стали для ее эффективной защиты при высокой температуре. Методика основана на расчете толщины

композиционного диффузионного слоя с учетом изменения температуры на поверхности заготовки и зависимости показателя, пропорционального коэффициенту диффузии, от температуры в интервале 700–1200<sup>0</sup>С для системы «низколегированная сталь–Al газотермическое покрытие», и включает зависимость толщины напыляемого покрытия от толщины диффузионного слоя, которое при заданных температурно–временных режимах отжига полностью переходит в диффузионный слой.

5. Показано, что эффективная защита слябов толщиной 150–250 мм при нагреве под прокатку, прокатке на толщину 16–45 мм и последующей термообработке листов достигается в результате напыления на них алюминиевого газотермического покрытия толщиной, рассчитанной по разработанной методике, что обеспечивает снижение убыли массы металла на угар и окалину не менее, чем на 40%. При этом на поверхности листов остается дефектный слой, состоящий преимущественно из фрагментов Fe–Al соединений и частично из оксидов железа со значительно меньшим содержанием Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

6. Установлено, что высокое качество поверхности листов после нормализации достигается в результате напыления на слябы алюминиевого газотермического покрытия толщиной, составляющей около 0,4, а после закалки с отпуском – около 0,5 от толщины покрытия, обеспечивающей их эффективную защиту при нагреве в печи под прокатку, прокатке и последующей термообработке листов. При этом толщина поверхностного слоя на листах, состоящего из оксидов железа и Fe–Al соединений, не превышает 0,04 мм, а содержание Fe–Al соединений в нем составляет 0–3,5%.

7. Разработана технология нанесения алюминиевого газотермического покрытия на слябы из низколегированных сталей. Внедрение данной технология позволит снизить убыль массы металла на угар и окалинообразование не менее, чем на 20%, уменьшить глубину обезуглероженного слоя, снизить толщину вкатанной окалины до 5 раз, а также полностью исключить или резко сократить количество и глубину трещин на листах до допустимых значений. Подготовлено и утверждено техническое задание по проектированию участка нанесения покрытия на слябы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

1. Структура и фазовый состав поверхностного слоя на сталях после алитирования [Текст] / А.В. Голованов [и др.] // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2008. -№6. – С. 42 - 45.
2. Влияние алитирования слябов на структуру и фазовый состав поверхностного слоя горячекатаных листов [Текст] / А.Г. Радюк [и др.] // *Производство проката.* – 2007. - №8. – С. 15 - 19.
3. Радюк, А.Г. Использование газотермических покрытий для защиты стали при высокой температуре [Текст] / А.Г. Радюк, А.Е. Титлянов, Ю.З. Кульмаметьева // *Изв. ВУЗов. Черная металлургия.* – 2007. - №5. – С. 58 - 61.
4. Radyuk, A.G. Using gas–thermal coatings for high–temperature protection of steel [Текст]/ A.G. Radyuk, A.E. Titlyanov, and Yu.Z. Kulmametjeva // *Steel in translation.* – 2007. - Vol.37. –No.5. –pp.429–432.
5. Радюк, А.Г. Влияние рельефа поверхности на нанесение покрытия, пластической деформации и термической обработки на свойства композита системы Cu–Al [Текст] / А.Г. Радюк, А.Е. Титлянов, Ю.З. Кульмаметьева // *Технология металлов.* – 2006. - №7. – С. 45 - 48.
6. Кульмаметьева, Ю.З. Повышение эффективности процесса горячей прокатки путём нанесения защитных покрытий на слябы[Текст]// 62–е дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно–технические конференции. – М., –2007. – С.220–221.
7. Кульмаметьева, Ю.З. Повышение эффективности процесса горячей прокатки путём нанесения защитных покрытий на слябы[Текст]// 63–е дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно–технические конференции. – М., –2008. – С.236.
8. Structure and phase composition of the surface layer on steel after alitization [Текст]/ A. V. Golovanov, ect. //*Metal science and heat treatment.* – 2008. - Vol.50. –No.5-6. – pp.300–302.