

## **Исследование состава и строения точечных поверхностных дефектов на отливках из нержавеющей стали при литье по выплавляемым моделям (ЛВМ)**

**Е.В. Брюханова**

Поверхности тонкостенных отливок из нержавеющей стали при ЛВМ часто поражаются точечными дефектами («питтингом») [1-3]. В большинстве случаев дефекты имеют вид округлых пятен, но встречаются и крупные скопления дефектов разнообразной формы. Углубления заполнены темным шлакообразным веществом. Внутри кварцевых форм в местах соприкосновения с дефектными участками отливок образуются металлооксидные прослойки.

Исследование состава и строения дефектов осуществлялось на отливках из стали 10X18H9Л. Отливки изготавливались в керамических формах из кристаллического кварца. Для приготовления суспензии в качестве наполнителя использовался пылевидный кристаллический кварц («маршалит»), в качестве связующего использовался этилсиликат.

Проводилось экспериментальное изучение взаимодействия твердой нержавеющей стали 10X18H9Л с кварцевой формой по тигельному методу [4, 5]. Нагрев образцов осуществлялся в диапазоне температур от 900 до 1200°C, время выдержки составляло 45-50 мин. Установлено, что при высокотемпературном контакте между формой и твердым стальным образцом на образце появляется тонкий слой окалины, физико-химическое взаимодействие с формой практически полностью отсутствует. Таким образом, исследования показали, что взаимодействие твердой нержавеющей стали с кварцевой формой не приводит к возникновению «питтинга».

Главная причина в образовании дефектов видится в следующем. При литье нержавеющей стали типа 10X18H9Л на воздухе поверхность металла покрывается сложными тугоплавкими оксидами [6, 7]. Оксиды представляют собой серую пленку, покрытую сферическими образованиями диаметром ~

0,6 мм. Температура плавления этих оксидов превышает 1600°C, в то время как температуры плавления сталей, склонных к данному виду дефектов, гораздо ниже этого значения [8].

Для исследования состава дефектов, сложных оксидов стали, образующихся в процессе заливки формы, окалин и продуктов взаимодействия металл-форма применялись металлографический и рентгеноспектральный анализы. Работы проводились на электронном микроскопе «Sigma» (Carl Zeiss).

Металлографические исследования показали, что дефекты на поверхностях отливок имеют глубину до 0,6 мм.

Таблица № 1

Химический состав образцов

Вещество	Химический состав (усредненный), %							
	C	O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
Дефект	0,84	40,11	0,82	2,78	18,06	1,62	34,10	1,67
Металлооксидная прослойка в форме	0,85	43,35	0,44	14,99	9,50	2,38	28,49	-
Оксид (внутренний слой)	0,02	38,76	1,84	0,84	18,59	1,40	35,80	2,75
Оксид (внешний слой)	0,05	39,75	2,04	1,16	1,84	1,79	51,14	2,23

Рентгеноспектральный анализ образцов (таблица № 1) указывает на их определенное сходство. В составе образцов обнаруживается преобладание одних и тех же элементов и соединений.

Более высокое содержание кремния в составе дефектов по сравнению с составом сложных оксидов стали указывает на протекание химических реакции между формой и оксидной пленкой. Компоненты оксидного раствора кроме оксида хрома образуют с кремнеземом формы легкоплавкие эвтектики, как в период затвердевания, так и после. Образовавшиеся силикаты, обладая малой вязкостью, могут проникать в глубинные слои формы, образуя металлооксидные прослойки.

Основу дефектной зоны и оксидных пленок составляют оксиды железа, представленные главным образом магнетитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , хромовой шпинелью  $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$  ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), ортосиликатом железа  $\text{FeO-SiO}_2$  (файалит  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), также в составе дефекта присутствует практически неокисленное железо.

При литье нержавеющей стали входящие в их состав легирующие компоненты окисляются совместно с железом, таким образом, могут образовываться сложные оксиды. Появление соединения хромита железа обусловлено повышенным содержанием хрома в стали ( $> 10\%$ ) и его избирательным окислением. Железо и хром в первые моменты окисления стали окисляются одновременно с образованием  $\text{FeO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  соответственно. Взаимодействуя между собой, они образуют хромит железа  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  в виде оксидной пленки на поверхности стали. В ее составе в соответствии с составом стали оксид железа находится в избытке, поэтому диффузия железа через такую пленку протекает беспрепятственно. С ростом за счет нового окисления железа и возрастающего парциального давления кислорода оксидная пленка становится многослойной по аналогии с углеродистой сталью, где каждому слою соответствует определенная валентность железа:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO}$  (Fe). На сплавах с низким содержанием хрома  $\sim 10\%$  в оксидной плёнке сохраняется структура, близкая к окалине обычной стали, внутренний слой пленки в виде хромовой шпинели  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  выражен слабо (рис. 1).

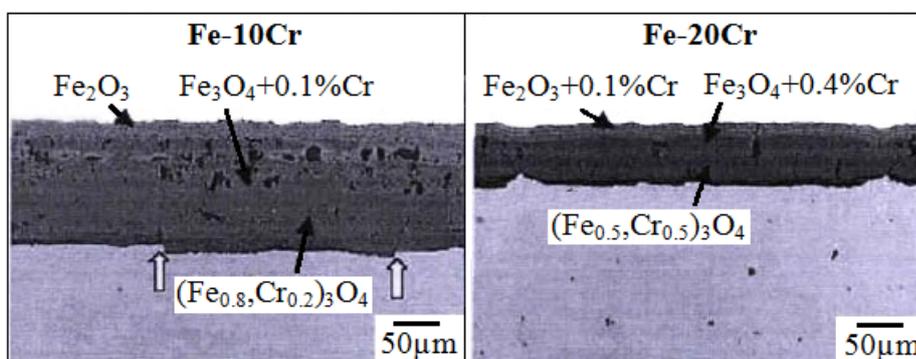


Рис.1. – Строение окалины на нержавеющей стали, [9]

С увеличением содержания хрома в сплаве (13-15 %) увеличивается содержание сложной фазы  $\text{Fe}(\text{FeCr})_2\text{O}_4$  во внутренней зоне оксидной пленки. По мере того, как оксид  $\text{FeO}$  удаляется от границы исходного сплава, возрастающее парциальное давление кислорода способствует переходу его на некотором уровне в оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . В этот момент соединение  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  находится в благоприятных условиях для формирования шпинельных структур переменного состава. Диффузия хрома в шпинельную фазу сопровождается относительным повышением химического потенциала его ионов. Однако, поскольку поступление хрома из сплава мало, его концентрация в шпинельной фазе быстро падает и внешняя часть оксидного слоя состоит из магнетита.

При содержании хрома  $\sim 18-20\%$  внутренняя зона оксидной пленки состоит из сложной фазы  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ , во внешней зоне пленки оксид хрома практически отсутствует.

Таким образом, формирование оксидных пленок на поверхностях нержавеющей стали происходит в результате наложения нескольких окисных слоев друг на друга. На рис. 2 представлены сделанные нами снимки структуры внешнего и внутреннего слоев оксидной пленки стали 10X18H9Л.

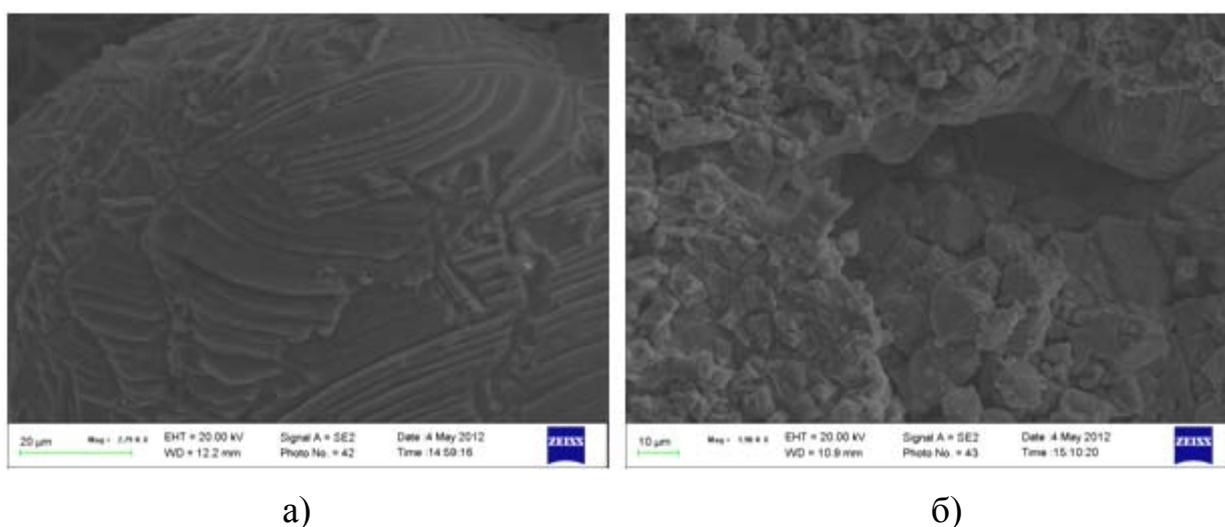


Рис.2. – Структура внешнего (а) и внутреннего (б) слоев оксидной пленки стали 10X18H9Л

Присутствие в анализируемых образцах углерода объясняется тем, что по типовой технологии ЛВМ для создания в форме препятствующей окислению металла атмосферы в опорный наполнитель вводился карбюризатор (древесный уголь).

В редких случаях в составе керамической оболочки, окалины и в дефекте встречается хлор. Его присутствие можно объяснить следующим образом. В состав связующего раствора для изготовления керамических форм входит соляная кислота. Она способна вступать в реакцию с железом и его оксидами, входящими в состав огнеупорных порошков как примесь, и образовывать соединение хлорного железа ( $\text{FeCl}_3$ ) [10]. Хлорное железо может сублимировать при температуре  $1020^\circ\text{C}$  с образованием пара, взаимодействующего с металлом отливки и материалом формы. При этом хлор взаимодействует с активными компонентами металла, а железо восстанавливает кремнеземистое связующее формы с появлением жидких оксидных включений.

В работе ставилась задача определить, существует ли связь между точечными поверхностными дефектами и сложными тугоплавкими оксидами, возникающими в процессе заливки нержавеющей стали. Полученные в результате исследований данные позволяют сделать вывод, что их составы похожи, за исключением большего количества кремния в дефекте. Это отличие объясняется взаимодействием сложных оксидов стали с кварцевой формой. В результате в форме возникает металлооксидная прослойка, а в составе сложных оксидов возрастает количество кремния. Таким образом, свойство нержавеющей стали при окислении образовывать тугоплавкие оксиды может приводить к тому, что в процессе заливки оксиды будут прижиматься расплавом к стенкам формы и способствовать образованию неровностей («питтинга») на поверхности отливок.

## Литература

1. Шкленник Я.И. Литье по выплавляемым моделям [Текст]: Монография/ Я.И. Шкленник. – М.: Машиностроение, 1971. – С. 436.
2. Morykwas S. Factor causing surface defects in 410 stainless steel [Текст] // Foundry, 1965. – Vol. 93, №5. – P. 173-182.
3. Языева С.Б., Кулинич П.Б., Свистунова В.А. Причины брака в технологии точного литья и методы их устранения [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012, №1. – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n1y2012/618> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.
4. Гуляев Б.Б, Магницкий О.Н., Демидова А.А. Литье из тугоплавких металлов [Текст] – М.- Л.: Машиностроение, 1964. – С. 192.
5. Ларин В.С., Васильев В.И. Особенности формирования поверхностных дефектов на отливках из нержавеющей стали по выплавляемым моделям [Текст] // Специальные способы литья.– Л.: Машиностроение, 1971. – С. 247 - 251.
6. Гуляев Б.Б., Чевиксин Я.Е., Кузин А.В. Склонность стали к пленообразованию [Текст] // Литейные свойства металлов и сплавов. Труды одиннадцатого совещания по теории литейных процессов. – М.: Наука, 1967. – С. 65-67.
7. Куликов И.С. Атлас шлаков [Текст]: Справочное издание / И.С. Куликов – М.: Металлургия, 1985. – С. 208.
8. Брюханова Е.В., Голотенков О.Н. Технологические факторы и особенности окисления нержавеющей стали, влияющие на образование точечных дефектов на поверхности отливок при ЛВМ [Текст] // Литейщик России, 2012. – №12. – С. 37-39 .
9. Peraldi R., Pint B. A. Effect of Cr and Ni contents on the oxidation behavior of ferritic and austenitic model alloys in air with water vapor [Электронный ресурс] // «Oxidation of Metals», 2004, vol. 61, №5-6. Режим доступа: [http://www.ornl.gov/sci/de\\_materials/documents/recuperator/Peraldi\\_Effect\\_Cr-](http://www.ornl.gov/sci/de_materials/documents/recuperator/Peraldi_Effect_Cr-)

[Ni\\_Oxid%20Ferritic-Aisten\\_Alloys-TMS-02.pdf](#) (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. англ.

10. Бойко М.В., Булгаревич С.Б., Коган В.А. Улучшение эксплуатационных свойств конструкционных сталей за счет модификации их поверхностных оксидных пленок на наноуровне [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2009, №3. – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n3y2009/146> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.