

гли сушке при температуре 200°С.

Плавку проводили в лабораторной печи сопротивления Штейнберга–Грамолина вместимостью 40 кг, которая представляет собой прямоугольную футерованную в нашем случае магнезитом камеру, перекрытую сводом, под которым горизонтально расположены три графитовых электрода. Подшихтовку и расплавление добавочных материалов проводили по ходу плавки, постоянно перемешивая расплав. Готовый расплав выдерживали при температуре 1400°С в течение 30 мин, чтобы гомогенизировать расплав и удалить име-

ющиеся в нем газы. С целью снижения скорости охлаждения залитую форму утепляли керамзитом. Отливку в форме охлаждали 2 суток.

Была получена закристаллизованная отливка (рис. 3) на основе доменного шлака с химическим составом, удовлетворяющим требованиям защиты оборудования от абразивного износа. Однако в области кольца получились трещины в результате образования по краям стекловидной фазы. Дальнейшее усовершенствование технологии изготовления отливки будет направлено на исправление этого дефекта.

О.Н. Голотенков (канд. техн. наук, ПГУ, г. Пенза),
Е.В. Брюханова, С.А. Макарова (ФГУП ФНПЦ «ПО «Старт» им. М.В. Проценко»)

Методика определения состава включений, образующихся на границе раздела «металл–форма» при ЛВМ высокочромистых сталей

Основным видом брака при ЛВМ коррозионностойких сталей с содержанием Cr>13% являются поверхностные дефекты: хромистые плены и точечные дефекты, заполненные шлакообразным веществом (питтинг). Оба вида дефектов образуются в результате попадания оксидных включений в полость формы при ее заполнении расплавом.

При попадании хромистой плены на стенки формы происходит ее налипание, и плены теряет подвижность. Рост плены происходит за счет дальнейшего окисления потока металла и растягивания плены движущимся потоком. В итоге, на поверхности отливок остается рисунок, повторяющий профиль плены. Попадание плены на соединяющиеся потоки может привести к несвариваемости потоков, такой дефект похож на спай.

При ЛВМ небольших тонкостенных отливок хромистые плены редко приводят к браку, так как при производстве таких отливок применяются питатели небольшого сечения, препятствующие попаданию плен в полость формы. Поэтому при заливке плены остаются на стенках стояка и в небольшом количестве – на питателе.

При ЛВМ в кварцевые формы небольших тонкостенных отливок более проблематичным является предотвращение образования точечных дефектов (питтинга), о причине и механизме образования которых до настоящего времени нет единого мнения (рис. 1). Для выявления отличительных особенностей процессов заполнения и затвердевания дефектных и бездефектных областей отливки была использована САПР ProCAST, позволяющая моделировать литейные процессы (места и вероятность образования питтинга ProCAST не определяет). Моделирование литейных процессов позволило сделать вывод, что места образования точечных дефектов совпадают с местами остановки фронта потока заливаемого металла в тонких частях отливки, время затвердевания которых не превышает 150–160 с. На отливках с одним литником дефекты образуются в удаленных от него местах, преимущественно в верхней части отливки. На отливках с несколькими литниками дефекты образуются в мес-

В статье рассматривается методика определения состава включений на границе «металл–форма», образующихся при литье высокочромистых сталей в керамические оболочки, и влияние их состава на вид поверхностных дефектов.

Ключевые слова: высокочромистая сталь, поверхностные дефекты, оксиды, химический анализ, моделирование литейных процессов.

Golotenkov O.N., Bruhanova E.V., Makarova S.A.
Method to determine content of inclusions on the boundary surface «metal-mould» while pouring of high-chromium steel with lost wax technology.

Description of method to determine content of inclusions on the boundary surface «metal-mould» araised during pouring of high-chromium steel into ceramic shell moulds and influence of it's content to the type of surface defects.

Key words: high-chromium steel, surface defects, oxide, chemical analysis, modeling of foundry processes.

тах встречи потоков металла, а также в удаленных от литников местах. Кварцевая оболочка, снятая с этих мест (после остывания блока отливок), на 1–3 слоя пропитана черным пригарным веществом. На темной окалине на этих местах присутствуют светло–серые округлые пятна (пленки). Некоторые пятна могут отслаиваться от отливок в виде чешуек (рис. 2). После отделения чешуйки под ней находятся углубления, заполненные шлакообразным веществом.

При температуре заливки \approx 1650°С вязкость хромистой плены, $T_{\text{пп.}}$ которой \approx 2000°С, в десятки раз выше вязкости стали. Хромистая сталь смачивает оксиды хрома и хромиты ($\theta \approx 80^\circ$) [1]. Материал оболочки SiO_2 также хорошо смачивается оксидами металлов, в том числе и Cr_2O_3 . Поэтому при заливке происходит налипание хромистой плены (в основном состоящей из Cr_2O_3) на стенки формы и прижатие ее к стенкам формы гидростатическим давлением расплава. По этой причине вязкие малоподвижные хромистые пле-

Состав оксидов металла с воронки и черного пригарного слоя оболочки

Вещество	Химический состав, %					Оксиды, %				
	Si	Cr	Ni	Mn	Fe	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	NiO	MnO	Fe ₂ O ₃
Пригарный слой	37,46	0,19	0,1	0,11	6,3	80,18	0,28	0,13	0,14	9,01
Оксид стали 09Х16Н4БЛ	1,0	5,55	0,054	0,897	59,09	2,14	8,11	0,07	1,16	84,48
Сталь 09Х16Н4БЛ	0,4	16,06	4,02	0,46	–	–	–	–	–	–

ны в основном остаются в форме, не поднимаясь с зеркалом металла на поверхность воронки в стояке. Эти плены имеют зеленоватый цвет. Поверхность воронки в стояке после заполнения формы расплавом, как правило, покрыта светло–серыми оксидными включениями, собранными в округлые капли, которые легко отделяются от застывшего металла, что говорит о несмачиваемости их хромистой сталью. По внешнему виду эти включения схожи со светло–серыми чешуйками (рис.2) на поверхности пораженных питтингом мест отливок.

В работе определяли существует ли связь между оксидными включениями высокомарганцевистых сталей (отличных от хромистых плен), которые обнаруживаются на воронке в виде округлых капель, и образованием точечных поверхностных дефектов. Сталь 09Х16Н4БЛ плавили в индукционной печи ИСТ–006 с нейтральной футеровкой. Расплав раскисляли в печи 0,15% FeMn, 0,15% SiCa и 0,15% Al в ковше. После охлаждения заливных форм были отобраны образцы оксидов металла с воронки и черного пригарного слоя оболочки, образующегося в контактной с дефектами зоне, и определен их состав (таблица).

Качественный анализ проб проводили на стилоскопической установке «Спектр» СЛ–13 и рентгенофлуоресцентном спектрометре «Спектроскан–Макс–GV».

Кроме указанных в таблице компонентов проб в их составе были найдены Ca и Al. Было установлено, что, если не добавлять Al и SiCa в расплав, количество точечных дефектов увеличивается и, помимо этого, на отливках появляются другие дефекты.

Количественный анализ химического состава проб проводили по следующей методике (рис. 3). Каждую пробу растерли в фарфоровой ступке и просеяли сквозь сито. После усреднения отобрали навески по 0,5 г с точностью до 0,0001 г, которые поместили в платиновый тигель и подвергли сплавлению с 5 г карбоната натрия (Na_2CO_3) при температуре 900°C [2]. Затем произвели выщелачивание плавня в 50 см³ соляной кислоты (HCl), разведенной 1/1. Затем в каждую пробу добавили по 1 см³ перекиси водорода (H_2O_2) для окисления соединений Cr и Mn, и каждую пробу подвергли кипячению для разложения перекисных соединений. Находящийся в растворе нерастворимый остаток отдалили на фильтре «синяя лента», после чего определили в нем массовую долю кремния стандартным гравиметрическим (весовым)

методом [3]. Остаток промыли дистиллированной водой и озолили при температуре 1000°C в течение 20 мин. После взвешивания тигля с остатком добавили в него 5–7 капель серной кислоты (H_2SO_4) и 10–15 см³ плавиковой кислоты (HF) и нагрели для отгонки кремнефтористой кислоты (H_2SiF_4). Следует отметить, что после отгонки H_2SiF_4 в пробах остался нерастворимый в HF осадок красно–бурого цвета. При этом данный осадок не подвергся сплавлению с пиросернокислым калием и составил ≈ 10% от общей массы пробы с пригарным слоем и ≈ 5% от общей массы пробы с оксидом стали 09Х16Н4БЛ. Определяли Si в элюате (растворе после фильтрования) фотоколориметрическим методом сравнения со стандартным образцом стали 09Х16Н4Б – С34д (ГСО 950–93П). Для получения массовой доли Si в образцах складывали результат весового и фотоколориметрического определения Si.

Для обеспечения максимальной достоверности результата анализа Fe и Cr во всех пробах определяли двумя различными методами. Хром определяли персульфатно–серебряным методом [3] и фотометрическим методом [4]. Полученные результаты были усреднены. Железо в элюате определяли фотометрическим методом по окрашенному в желтый цвет комплексу трехвалентного Fe с сульфосалициловой кислотой (методом градуировочного графика) [3] и методом прямого трилонометрического титрования [5]. Полученные результаты были усреднены.

Mn и Ni определяли атомно–абсорбционным спектроскопическим методом на приборе «Квант–2АТ». Количественный состав шлакообразного вещества, заполняющего точечные дефекты, не был определен из–за малой площади дефектов и сложности набора, необходимого для анализа количества вещества. Микрорентгеноструктурный анализ, проведенный на растровом микроскопе JEOL Superprob–733, выявил преобладание Fe и Si в составе дефектов. По данным друг

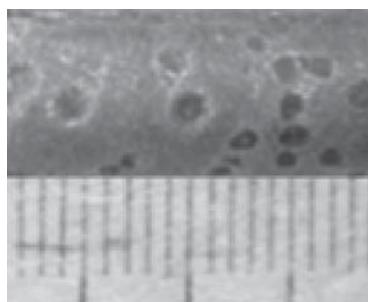


Рис. 1. Питтинг на отливке из стали 09Х16Н4БЛ



Рис. 2. Поверхность отливки с чешуйками



Рис. 3. Схема количественного анализа

гих исследователей [6], в состав дефектов входят оксиды железа (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), силикаты железа (Fe_2SiO_4), хромовая шпинель ($FeCr_2O_4$) и силикаты марганца ($MnSiO_3$). Количественный анализ они не проводили.

Из таблицы видно, что основным компонентом оксидов, собранных с воронки, является оксид Fe . Содержание оксида железа в пригарном слое оболочки значительно превышает его количество в исходном формовочном материале, содержащем Fe_2O_3 0,15–0,3%. Основными компонентами шлакообразного вещества, заполняющего точечные дефекты, являются оксиды Fe и Si . Результаты химического анализа, моделирования литьевых процессов в САПР ProCAST и экспериментов на отливках в производственных условиях показали, что процесс формирования точечных дефектов происходит в следующей последовательности.

При заполнении формы расплавом оксидные включения, находящиеся на зеркале расплава, проникают в полость формы. Далее начинается физико-химическое взаимодействие оксидов металла с оксидами оболочки, ускоряемое капиллярным впитыванием оксидов металла в оболочку, и растворение кремнезема в оксидах металла. При этом, находясь в растворе, кремнезем может диссоциировать с образованием кислорода, который усиливает процесс развития дефектов. В результате взаимной диффузии оксидов металла в оболочку и оксидов оболочки к поверхности отливки у поверхности отливки происходит насыщение формирующих питтинг оксидов металла (несмачивающихся хромистой сталью) кремнием и в результате

этого увеличение объема дефекта. На поверхности отливки под точечными дефектами вероятно прохождение межкристаллитной коррозии. Присутствие хромистых плен в местах отливок, пораженных точечными

Таким образом, образование точечных дефектов происходит из-за попадания в полость отливки оксидных включений (не смачивающихся хромистой сталью), а не в результате окисления железа кремнеземом формы с последующим растворением Si в металле отливки: $(SiO_2) + 2Fe \rightleftharpoons [Si] + 2[FeO]$, как предполагают многие исследователи.

Список литературы

1. Ростовцев Л.И. Литейные свойства 20%-ной хромистой стали, микролегированной редкоземельными металлами // Литейные свойства металлов и сплавов. – М.: Наука, 1967. – С.227 – 230.
2. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии/Пер. с англ. – М.: Химия, 1984. – 432 с.
3. Мухина Э. С., Никитина Е. И., Буданова Л. И., Володарская Р.С., Поляк Л. Я., Тихонова А. А. Методы анализа металлов и сплавов. – М.: Оборонгиз, 1959. – 528 с.
4. Степин В.В., Курбатова В.И., Федорова Н.Д. Анализ черных металлов и сплавов / 3-е изд. перераб. и доп. ? М.: Металлургия, 1980, 272 с.
5. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование – М.: Химия, 1970. – 286 с.
6. Шкленник Я.И. Литье по выплавляемым моделям. – М.: Машиностроение, 1971. – 436 с.
7. Брюханова Е.В. Образование поверхностных дефектов на отливках из нержавеющих сталей при литье по выплавляемым моделям // Новые промышленные технологии.– 2009.– №6.– С. 13–15.