

精密铸造马氏体铬型不锈钢麻点缺陷的解决方案

敦耀辉 宿运招 张思岗
(石家庄市精诚不锈钢制品有限公司)

摘要 熔模铸造马氏体铬型不锈钢表面极易产生麻点,是常见并较难解决的铸造缺陷。根据麻点的形成原因,进行了不同的试验方案,分析麻点缺陷形成原因,提出两种解决措施,一是采用专用磁选设备对制壳材料进行磁选,以减少磁性氧化物;二是在制壳过程中,采用鳞片石墨砂做为过渡层,既能制造还原性气氛又能阻挡硅酸铁渗透,有效避免了麻点的产生。

关键词 熔模铸造;马氏体铬型不锈钢;麻点;鳞片石墨砂

中图分类号 TG249.5 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.02.028

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Solutions on Pockmark Defects in Investment Casting Martensitic Chromium Stainless Steel

Dun Yaohui, Su Yunzhao, Zhang Sigang
(Shijiazhuang Jingcheng Stainless Steel Products Co., Ltd.)

Abstract: Pockmark can easily occur on the surface of investment casting martensite chromium stainless steel, which is a common flaw and difficult to solve during investment casting. According to the formation mechanism, different test schemes were carried out to verify the necessary conditions for the formation of pockmark defects and various solutions were put forward. First special magnetic separation equipment was used for shell material magnetic separation to reduce magnetic oxide. Second, flake graphite sand is used as the transition layer during the process of shell making, which could not only create the reduction atmosphere but also prevent the penetration of ferric silicate, effectively avoiding the generation of pockmark.

Key Words: Investment Casting, Martensitic Chromium Stainless Steel, Pockmark, Flake Graphite Sand

熔模铸造马氏体铬型不锈钢时,易产生麻点缺陷,严重时会造成批量报废,原因往往涉及原材料、生产过程控制和工艺条件等多方面因素。针对麻点缺陷,设计了几种工艺方案来解决,为生产马氏体铬型不锈钢铸件提供参考。

1 麻点缺陷

马氏体铬型不锈钢熔模铸件麻点缺陷呈规则的半

球形小坑,凹坑直径一般为 0.3~0.8 mm,深 0.3~0.5 mm,未清理时凹坑内有黑色熔渣物质,焊修难度较大。

熔渣的金相分析表明,熔渣内含有硅酸铁、硅酸锰及硅酸钴等化合物。X 射线衍射证明黑色麻点是由磁铁矿(Fe₃O₄)和铁铬尖晶石(FeO·Cr₂O₃)组成。对缺陷处金属成分和熔渣成分进行分析后认为,麻点是金属液中的氧化物与型壳材料中的氧化物发生化学反应形成的^[1]。产生的主要原因如下:①锆英砂等耐火材料中

收稿日期:2020-10-30;修改稿收到日期:2020-12-10

第一作者简介:敦耀辉,男,1989 年出生,工程师,石家庄(050000),E-mail:dunyaohui@qq.com

引用格式:敦耀辉,宿运招,张思岗.精密铸造马氏体铬型不锈钢麻点缺陷的解决方案[J].特种铸造及有色合金,2021,41(2):261-264.

DUN Y H, SU Y Z, ZHANG S G. Solutions on pockmark defects in investment casting martensitic chromium stainless steel[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(2):261-264.

度、降低浇注速度、增加顶部安装边,使用冷铁和石墨及铬铁矿砂对铸件进行整体激冷,成功铸出了符合技术要求的 ZL205A 基座铸件。ZL205A 基座铸件经 X 射线探伤检测,表面着色检测未发现明显组织缺陷,力学性能检测均满足技术要求。

参 考 文 献

[1] 北京航空材料研究院.ZL205A 高强度铸造铝合金的研制[M].北

京:机械工业出版社,1977.

[2] 熊艳才,刘伯操.铸造铝合金现状及未来发展[J].特种铸造及有色合金,1998(4):1-5.

[3] 舒群,陈玉勇,徐丽娟.ZL205A 合金现状及未来发展[J].特种铸造及有色合金,2005,25(2):27-33.

[4] 中国机械工程学会铸造分会.特种铸造[M].北京:机械工业出版社,2003.

(编辑:张正贺)

的杂质(如 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 等)会降低耐火材料的分解温度、耐火度,分解出来的无定形二氧化硅(SiO_2)具有很高的活性,能与金属液中的一些元素发生化学反应,形成麻点缺陷;②氧化物、硫化物和硅酸盐类等,来源有外来的和内部产生的,外来的如炉衬脱落、回炉料有铁锈等,内部的如 Si 元素被氧化成 SiO_2 与钢水中 MnO 、 FeO 及 Al_2O_3 等化合物生成多组元复合化合物,这类夹杂物熔点比钢水温度低,表面有较大张力,与钢水不能润湿,聚集上浮至表面,凝固后形成夹杂物,即形成麻点^[2]。

2 铸件麻点的产生及分析

2.1 冷却条件和还原气氛下对麻点的影响

2.1.1 麻点的形成及形貌

试验选用 EN10088 X30Cr13 不锈钢,化学成分(质量分数):C 为 0.26%~0.35%,Si 不大于 1.0%,Mn 不大于 1.5%,Cr 为 12%~14%,P 不大于 0.04%,S 不大于 0.015%,余为 Fe。钢水脱氧后连续浇注 3 组,按顺序编号 I~Ⅲ,浇口杯均不覆盖保温砂,冷却条件依次为:Ⅰ、Ⅱ大气自然冷却、Ⅲ盖桶冷却(并添加适量锯末,制造还原性气氛),结果见图 1。

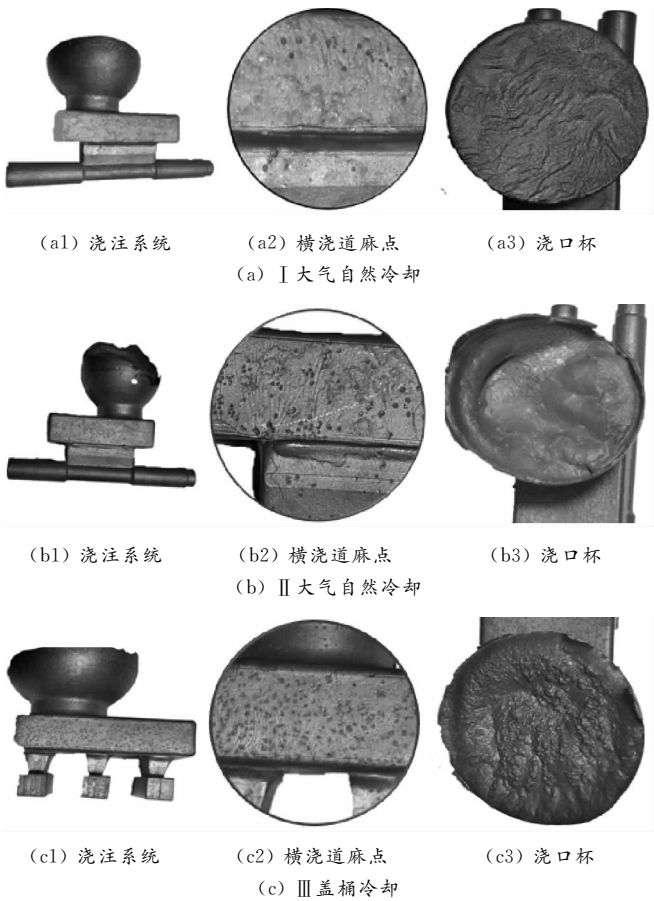


图 1 不同冷却方式铸件表面情况

Fig.1 Surface quality of the castings with different cooling ways

2.1.2 麻点缺陷分析

从图 1a2、图 1b2、图 1c2 看出,麻点缺陷是依次递增的,特别是采用盖桶后,在还原性气氛下,麻点最为严重,麻点密布,越靠近浇口杯麻点越严重。但观察 3 个浇口杯表面只是出现褶皱或凸起,局部有特别轻微的小坑,特别是图 1b3 中浇口杯表面很光滑,未出现麻点缺陷。

麻点缺陷是钢水与型壳材料接触产生的,进而发生化学反应生成硅酸盐、磁铁矿和铁铬尖晶石等。钢水自身氧化越严重,表面生成麻点越多,即使冷却过程在还原性气氛中也无法克服。越靠近浇口杯,麻点越严重,说明高温对麻点的形成起着加速作用。

2.2 磁性氧化物对麻点的影响

由于黑色麻点是由磁铁矿(Fe_3O_4)和铁铬尖晶石($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)组成,使用强力磁铁,在几种耐火材料中提取出磁性氧化物。在 100/120 目锆英砂内用强磁铁提取出黑色且极细的 Fe_3O_4 磁性粉末;在 30/60 目莫来砂提取黑白相间的磁性砂粒;在粉碎砂粒后分离出黑色磁性物质和白色无磁性砂粒,使用电子秤称量,计算不同耐火材料中磁性氧化物(包括黑白相间的砂粒)的质量及其含量,见表 1。

表 1 不同耐火材料中磁性氧化物的含量

Tab.1 Magnetic oxide content in different refractories			
名称	总质量/g	磁性氧化物质量/g	磁性氧化物质量分数/%
100/120 目锆英砂	3.234 7	0.054 7	1.69
30/60 目莫来砂	3.104 6	0.237 1	7.64
16/30 目莫来砂	4.430 0	0.131 7	2.97

航天工业部标准 HB5349 对熔模铸造用锆英粉化学成分中 Fe_2O_3 杂质要求是含量 1 级不大于 0.3%,2 级不大于 0.7%,3 级不大于 1.0%,从表 1 看出,锆石粉品质不达标。

原材料品质要稳定,必须要严格进厂检验,必要时借助合适的方法(如磁选,设计专用的磁选设备对其有害物或杂质进行有效的提取和分离)。

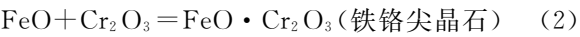
2.3 麻点的产生

麻点是金属液中的氧化物与型壳材料中氧化物发生化学反应形成的,其来源于锆英砂、莫来砂等中的杂质(Fe_3O_4),型壳焙烧时, Fe_3O_4 中的二价铁与型壳中的游离 SiO_2 (由于杂质降低耐火材料分解温度,高温时分解出来的)反应形成低熔点硅酸铁。



硅酸铁会以液态透过型壳孔隙(耐火度不够分解的)扩散渗透至面层,与面层金属液中铬的氧化物($4\text{Cr} + 3\text{O}_2 = 2\text{Cr}_2\text{O}_3$)反应生成高熔点、高粘度的铁铬

尖晶石,附着在型壳表面,最终导致表面出现麻点缺陷^[3]。



表面上耐火材料中的磁性氧化物可以直接引起麻点缺陷的产生,本质上是磁性氧化物中的 FeO 与 SiO₂ 反应形成硅酸铁(FeO · SiO₂)渗透到铸件表面与铬氧化物(Cr₂ O₃)发生反应,形成铁铬尖晶石(FeO · Cr₂ O₃),产生麻点缺陷。

2.3.1 制壳中的测试

采用 X30Cr13 合金铸造阀体。首先对 16~30 目莫来砂进行磁选,提取出磁性砂粒,然后在面层 2 沾浆后局部进行粘磁性砂粒,操作后见图 2,整体再雨淋撒铅砂,其他制壳工艺正常,浇注后盖桶冷却并制造还原性气氛。

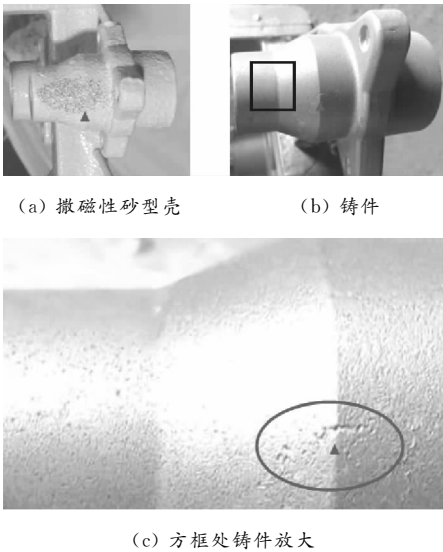


图 2 磁性氧化物的渗透试验

Fig.2 Permeability test of magnetic oxides

2.3.2 铸件麻点分析

从图 2c 看出,粘磁性砂粒的区域出现麻点,撒磁性砂区域与缺陷区域符合,且此区域麻点缺陷较其他位置严重。由于耐火材料中的磁性物质,在高温条件下降低材料耐火度,分解出游离的 SiO₂,并与之反应生成液态的硅酸铁,进行熔合并渗透扩散至面层与金属液接触并反应形成铁铬尖晶石等化合物,清理干净后残留下来成为麻点缺陷。

从图 2 看出,有连成线状的麻点缺陷,处于撒砂边缘位置。这是由于局部人工撒磁性砂粒(没有砂粒撞击过程,粘结不牢)后进行雨淋撒铅砂,雨淋撒砂过程中首先自浇口杯方向向下倾斜落砂,对磁性砂粒区域进行冲击,铅砂密度大带来的冲击力较大,造成部分未粘牢的磁性砂粒受冲击略微向下迁移和聚集在边缘位置,焙烧和浇注过程中,所形成液态硅酸盐渗透至面层的过程中

不断熔合,导致麻点缺陷聚集出现在边缘。

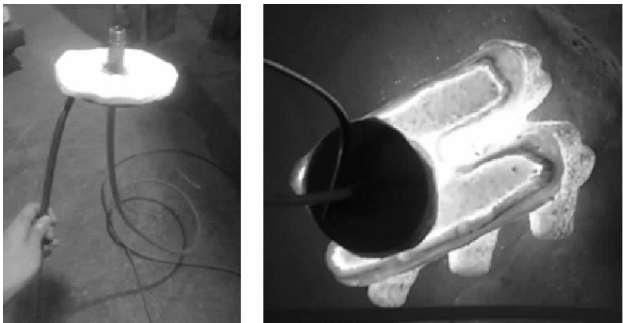
3 解决铸件麻点缺陷措施

通过分析得出麻点缺陷可知,主要可从避免钢水的氧化(包括熔化、浇注和冷却过程)和控制硅酸铁的形成和渗透两个方面控制。

3.1 型壳填充氩气

在钢水熔化过程中采用旋风覆盖法炉口通氩气,冷却过程制造还原性气氛,铸件仍然会有麻点缺陷,这是由于浇注过程在大气下进行,钢水不可避免地发生氧化,特别是型壳焙烧后由于炉内缺氧及压强低,离开焙烧炉的瞬间型壳内会迅速的充满空气,钢水在充满空气的型壳中发生接触,必然会持续氧化。

为此设计了一套简易的充氩气装置,见图 3,在浇注前,将氩气的流量调至最大,充氩气 20 s,目的是最大程度排净型壳内的空气,氩气密度为 1.784 kg/m³,理论上可以最大程度地增加型腔内氩气,减少空气含量,同时型壳自然降温,浇注后盖桶并添加适量锯末,最大限度地控制钢水冷却过程的氧化,铸件有大幅度改善,见图 4。可以看出,铸件表面没有明显的麻点,但是存在细小的麻点。



(a) 充氩气工具 (b) 填充氩气

图 3 型壳充氩气过程

Fig.3 Argon filling process of shell

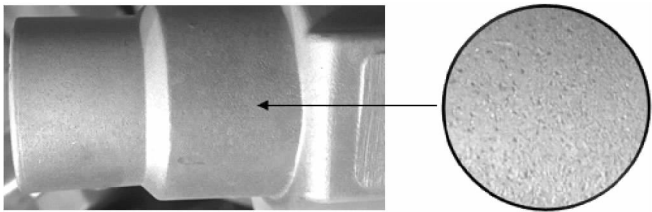


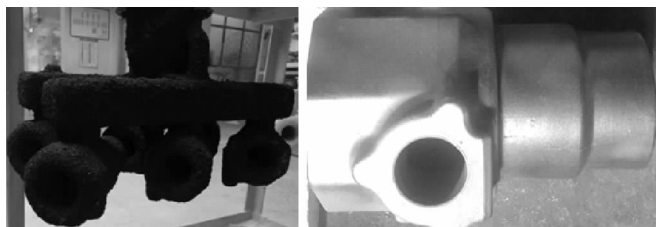
图 4 轻微的麻点缺陷及局部放大

Fig.4 Slight pockmark and local enlarged drawing

所以,大气条件下浇注,钢水必然发生氧化,氩气可以控制的只是氧化的程度,阻止不了硅酸铁的渗透和铁铬尖晶石的形成,只能降低麻点缺陷程度,不能消除麻点缺陷。

3.2 运用石墨砂

在生产一批 X30Cr13 合金的铸件时,在过渡层使用一层石墨砂^[4],沾满石墨砂干燥后再进行下一层制壳,按比工艺浇注清壳后发现铸件只有端面局部位置存在较轻微的麻点,其他位置较光滑,见图 5;但是化学成分检测发现表层局部增碳,炉样的碳含量为 0.263%,正常情况下,表层会出现轻微的脱碳,但铸件表面碳含量为 0.298% 左右,碳含量增加,这是因为石墨砂高温分解出 CO、CO₂ 及 [C],CO 和 CO₂ 实现了隔绝空气和制造还原性气氛的作用,但是 [C] 可以渗透到铸件表面,虽然成分未超出材质范围,但增碳不可控,局部材质成分有超上差的风险,需要寻找可替代的工艺。



(a) 石墨砂制壳 (b) 表面品质

图 5 石墨砂工艺

Fig.5 Graphite sand process

3.3 鳞片石墨砂的运用

由于石墨砂带来增碳的风险,所以采用“鳞片石墨砂”来替代,其呈片状结构,首先进行原材料的目数检测,见图 6,大部分在 30~40 目内,符合过渡层撒砂粒径要求。

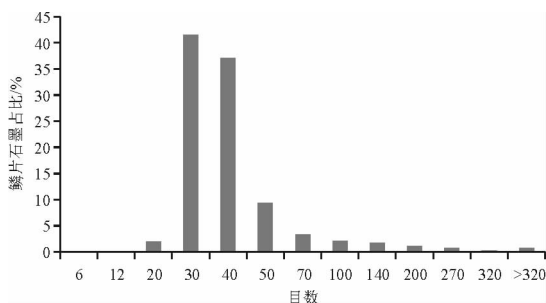


图 6 鳞片石墨砂目数分布

Fig.6 Mesh size distribution of flake graphite sand

过渡层使用鳞片石墨砂,撒鳞片石墨砂后,下一层因粗砂粒径大而难以粘牢,因此,制壳调整为 2 层过渡层(分别是鳞片石墨砂和 16~30 目莫来砂),可以顺利实现粒径的过渡,焙烧浇注后盖桶,结果见图 7。可以看到,只在个别件端面或局部位置有较轻微的麻点。对铸件表层的化学成分进行光谱分析,无增碳现象。由于鳞片石墨砂薄而轻,使用量远小于石墨砂,高温裂解出碳原子的浓度远低于石墨砂,避免了增碳现象,过渡层薄薄的一层鳞片石墨砂紧密排列,可以形成一道密封的

屏障,有效阻止硅酸铁和空气的渗入。



(a) 过渡层撒鳞片石墨砂 (b) 阀体表面质量

图 7 鳞片石墨砂工艺

Fig.7 Flake graphite sand process

4 结 论

(1)为避免钢水氧化,可采用在熔化过程使用氩气保护、浇注过程炉嘴氩气保护及多次脱氧、型壳充惰性气体和快速盖桶等措施,尽可能实现整个过程无氧化。

(2)采用磁选对耐火材料中磁性氧化物等杂质控制,可减少耐火材料中磁性氧化物。

(3)在制壳时使用鳞片石墨砂做过渡层,既能制造还原性气氛又能阻挡硅酸铁渗透,有效避免了麻点产生。

参 考 文 献

- [1] 秦维顺,赵而团,张志敏,等.熔模铸件表面麻点缺陷成因分析及对策[J].铸造设备研究,2007(5):19-20.
- [2] 姜不居.实用熔模铸造技术[M].沈阳:辽宁科学技术出版社,2008.
- [3] 鞠富,武志勇,李翠薇,等.熔模铸造 400 系列不锈钢铸件表面麻点缺陷探索[J].铸造,2017,66(7):707-710.
- [4] 吴光来.石墨砂在熔模精密铸造中的应用,第十五届中国精密铸造年会论文集[C].浙江嘉兴,2017.

(编辑:刘卫)

欢迎关注
“特种铸造”
微信公众号



- | | | |
|--------|---------|--------|
| ● 微官网 | ● 行业动态 | ● 联系我们 |
| ● 微商城 | ● 铸造前沿 | ● 免费推广 |
| ● 本刊会议 | ● 经典案例 | ● 铸造职场 |
| ● 收录动态 | ● 铸造学堂 | ● 产品库 |
| ● 稿件系统 | ● 专利与发明 | ● 企业库 |