

精密铸造 Fe-Cr-Ni-Co-Mo 马氏体不锈钢界面反应

纪艳卿¹ 戚诚康² 李 博¹ 李治辉² 李 飞²
(1.西安航天发动机有限公司;2.上海交通大学,上海市先进高温材料及其精密成形重点实验室)

摘 要 以某型氧泵壳体精密铸造生产工艺条件为基础,研究了硅溶胶-锆英砂面层体系陶瓷型壳与 Fe-Cr-Ni-Co-Mo 马氏体不锈钢(S-04、S-130)的界面反应。采用激光粒度仪、SEM 等手段表征分析了陶瓷型壳原料粉体的形貌和粒度分布,采用冷冻透射电镜表征了硅溶胶的微观结构,并采用 SEM、EDS 等手段分析了两种不锈钢铸件的界面反应。结果表明,S-04、S-130 发生界面反应的原因主要为合金中 Cr 与型壳面层 SiO₂ 发生反应;S-04 不锈钢中 Cr 反应活度高于 S-130 不锈钢,而 Fe 则相反,这导致两种不锈钢的界面反应层厚度在微观上存在差异。

关键词 Fe-Cr-Ni-Co-Mo;不锈钢;精密铸造;陶瓷型壳;界面反应

中图分类号 TG249.5;TG142.71 文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.04.026

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Interfacial Reaction of Fe-Cr-Ni-Co-Mo Martensitic Stainless Steel by Investment Casting
Ji Yanqing¹, Qi Chengkang², Li Bo¹, Li Zhihui², Li Fei²
(1.Xi'an Aerospace Engine Co., Ltd.;2.Shanghai Key Laboratory for High Temperature Materials and Precession Forming, Shanghai Jiaotong University)

Abstract: Based on the production process conditions of investment casting of a certain type of oxygen pump shell, the interfacial reaction between ceramic shell of silica sol-zircon surface layer system and Fe-Cr-Ni-Co-Mo martensitic stainless steel (S-04, S-130) were investigated. The morphology and particle size distribution of ceramic shell raw material powders were analyzed by means of laser particle size analyzer, SEM and other measures. The microstructure of silica sol was characterized by cryo-transmission electron microscopy, and interfacial reaction of stainless steel castings was analyzed by SEM, EDS and other means. The results indicate that the main reason for the interfacial reaction of S-04 and S-130 is that Cr element reacts with SiO₂ on the surface layer of the mold shell. The reactivity of Cr element in S04 stainless steel is higher than that of S130 stainless steel, while Fe element is the opposite, resulting in a microscopic difference in the thickness of the interfacial reaction layer of stainless steels.

Key Words: Fe-Cr-Ni-Co-Mo, Stainless Steel, Investment Casting, Ceramic Shell, Interfacial Reaction

马氏体不锈钢是一种典型的可硬化铸钢,通过热处理工艺可实现强度、硬度、韧性、耐蚀性的有机耦合^[1-4]。根据不同应用需求,选择热处理工艺,可实现在较大范围内调整其综合性能^[2, 5]。Fe-Cr-Ni-Co-Mo 马氏体不锈钢兼具高强度与良好的韧性,可用于制造新一代液氧/煤油高压补燃发动机关键承压部件,如发动机氧泵壳体和液氧主阀壳体等^[6-9]。

由于氧泵壳体和液氧主阀壳体体积较大、形状复杂且精度要求高,目前主要采用精密铸造^[10-13]。在精密铸造过程中,不锈钢熔体与陶瓷型壳长时间的接触易导致界面反应发生,严重的界面反应往往会改变铸件的表面

成分、影响表面精度,对铸件表面再结晶与尺寸超差等缺陷的形成产生影响^[14-16]。

合金熔体与陶瓷型壳的界面反应与合金中的活性元素相关。当合金成分中含 C、Hf、Cr、Al 和 Ti 等活性元素时,会加剧熔体与陶瓷型壳间的界面反应^[14, 17-19]。如,LI Q 等^[17]发现 IC6、K465、K4648 和 K488 等高温合金中的 Al、Hf 能与陶瓷型芯中的 SiO₂ 发生置换反应,进而在界面处生成 HfO₂ 和 Al₂O₃。郑亮等^[14]发现,活性元素 Cr、Al 和 Ti 与 SiO₂ 反应生成 Cr₃Si 金属间化合物、富 Cr、Zr、Al 和 Ti 的复合氧化物以及富 Cr、Si、Al 和 Ti 的共晶化合物^[14]。

收稿日期:2022-07-21;修改稿收到日期:2022-09-12

第一作者简介:纪艳卿,男,1984 年出生,高级工程师,西安(710100),E-mail: jiyanning20082008@163.com

通信作者:戚诚康,男,1991 年出生,博士研究生,上海(200240),E-mail: chengkangq@sjtu.edu.cn

引用格式:纪艳卿,戚诚康,李博,等. 精密铸造 Fe-Cr-Ni-Co-Mo 马氏体不锈钢界面反应[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(4):565-569.
JI Y Q, QI C K, LI B, et al. Interfacial reaction of Fe-Cr-Ni-Co-Mo martensitic stainless steel by investment casting[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(4):565-569.

本研究以某型氧泵壳体精密铸造过程合金熔体与陶瓷型壳界面反应为对象,以实际生产设备和工艺条件为固定试验参数,对浇注后铸件表面容易出现的凹坑、麻点等缺陷的部位进行解剖,通过分析铸件界面反应层的元素分布情况并结合热力学分析,旨在揭示 Fe-Cr-Ni-Co-Mo 马氏体不锈钢氧泵壳体精密铸造过程中界面反应层的形成机理,为优化陶瓷型壳体系和提升铸件表面品质提供参考。

1 试验方法

以 S-04(Z03Cr13Ni5Co9Mo5)马氏体不锈钢和 S-130(Z03Cr11Ni8Co6Mo3)马氏体不锈钢为原料,其设计成分见表 1。型壳采用硅溶胶-锆英粉型壳,浇注过程中上、下区保温温度为 1 450 ℃,浇注温度为 1 500 ℃,浇注后静置 20 min。用线切割在铸件本体取样,见图 1。可以看出,S-130 不锈钢表面分布大量凹坑,这是严重的界面反应;S-04 不锈钢铸件表面较为光洁,只在部分区域有一定厚度的界面反应层。

表 1 S-04 与 S-130 不锈钢设计成分

编号	w _B									
	C	S	P	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Co	V
S-04	≤0.04	≤0.02	≤0.02	≤0.5	≤0.7	12.5~13.5	4.5~6.0	4.0~5.0	8.0~9.0	—
S-130	≤0.03	≤0.015	≤0.015	≤0.5	≤0.7	10.5~12.0	6.0~9.0	1.5~3.5	3.0~7.0	≤0.3

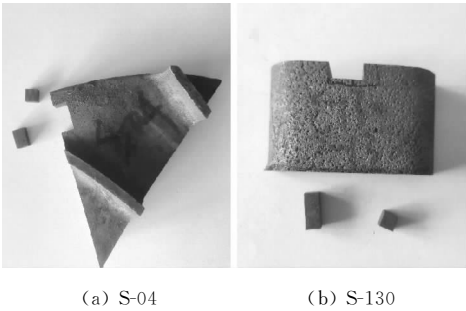


图 1 铸件及试样
Fig.1 Products of casting and specimen

面层粉料为煅烧锆英粉,背层粉料为烧结莫来石粉体,粘结剂为 1130C 硅溶胶,润湿剂、消泡剂等助剂为常规市售产品。浇注完毕后,清壳后喷砂处理。对铸件表面出现凹坑、麻点的区域进行线切割,得到合适尺寸的试样块;将试样块浸入丙酮溶液并超声清洗去除表面油污。采用 PRESI MECAPRESS 3 型热镶嵌机将合金试样镶嵌为 $\phi 25$ mm 的磨抛试样,采用 PRESI MECATCH 334 型自动磨抛机对试样打磨、抛光,并在丙酮溶液中超声清洗以清除表面残余抛光膏。采用 Microtrac S3500 型激光粒度分析仪对原料粉体进行粒

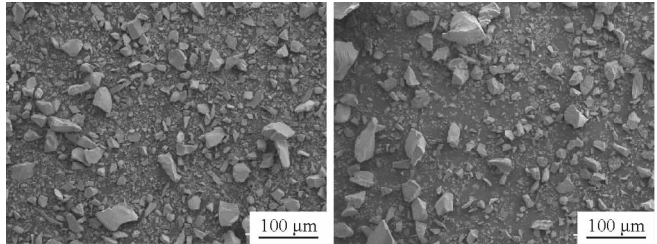
度观察。采用 Perkin Elmer NexION 2000 型电感耦合等离子体质谱仪分析铸件的合金成分。采用 Thermo Scientific Glacios 型冷冻透射电镜对硅溶胶微观形貌进行观察。采用 TESCAN RISE 型扫描电镜对原料粉体形貌和界面反应层进行观察,并用 Oxford AZtec MaxN-80 能谱仪对界面反应层进行元素成分分析。

2 试验结果与讨论

2.1 原料表征

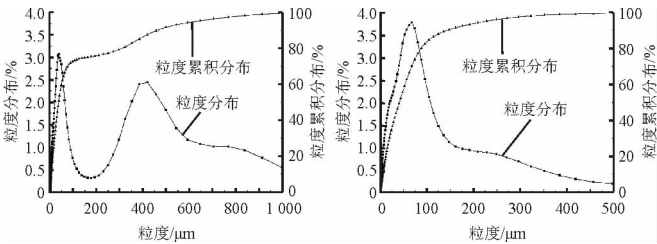
2.1.1 陶瓷型壳粉体

图 2 为煅烧锆英粉与烧结莫来石粉体的 SEM 形貌,图 3 为两种粉体的粒度分布图谱。由图 2 可以看出,两种粉体均由不同粒度的不规则颗粒组成,棱角较多。烧结莫来石粉粒度呈单峰正态分布,粉体中位粒径(D_{50})为 41.26 μm ;而煅烧锆英粉粒度呈双峰分布,粉体中位粒径(D_{50})为 36.29 μm ,且煅烧锆英粉比烧结莫来石粉具有更宽的粒径分布。综合两种粉体形貌和粒度分布可知,采用原料粉体具有较好的粒度级配特点,适于配制较高固相分数的浆料。



(a) 煅烧锆英粉 (b) 烧结莫来石粉
图 2 陶瓷粉体 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphologies of ceramic powders



(a) 煅烧锆英粉 (b) 烧结莫来石粉
图 3 陶瓷粉体激光粒度分布

Fig.3 Laser particle size distribution of ceramic powders

2.1.2 硅溶胶

图 4 为 Nalco 1130C 硅溶胶通过冷冻透射电镜观察到 SiO_2 颗粒的原位分布。可以看出,硅溶胶中 SiO_2 颗粒粒度分布均匀,尺寸为 10~20 nm,颗粒之间未出现明显的团聚,表明硅溶胶自身具有良好的均匀性和分散性,有利于避免陶瓷型壳面层局部区域 SiO_2 浓度过

高而导致的界面反应^[20]。

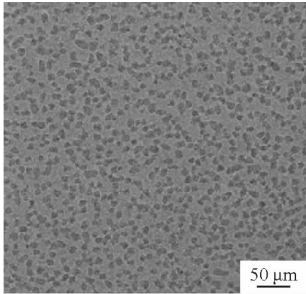


图 4 Nalco 1130C 硅溶胶冷冻透射电镜形貌
Fig.4 Cryo-TEM morphology of Nalco 1130C silica sol

2.1.3 铸件成分

采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP)对铸件本体进行成分检测,结果见表 2。可以看出,铸造后不锈钢的成分均符合设计成分。

表 2 S-04 与 S-130 不锈钢铸件成分

合金	w _B										
	C	S	P	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Co	V	Fe
S-04	0.022	0.005	0.005	0.24	0.35	13.23	5.89	4.25	8.14	—	余量
S-130	0.022	0.001	0.006	0.16	0.25	10.86	8.18	2.66	5.24	0.11	余量

为便于后续热力学计算,合金中微量的 S 与 P 忽略,因而实际浇注合金成分见表 3。

表 3 折算后 S-04 与 S-130 不锈钢成分

合金	w _B									%
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Co	V	Fe	
S-04	0.022	0.24	0.35	13.23	5.89	4.25	8.14	—	余量	
S-130	0.022	0.16	0.25	10.86	8.18	2.66	5.24	0.11	余量	

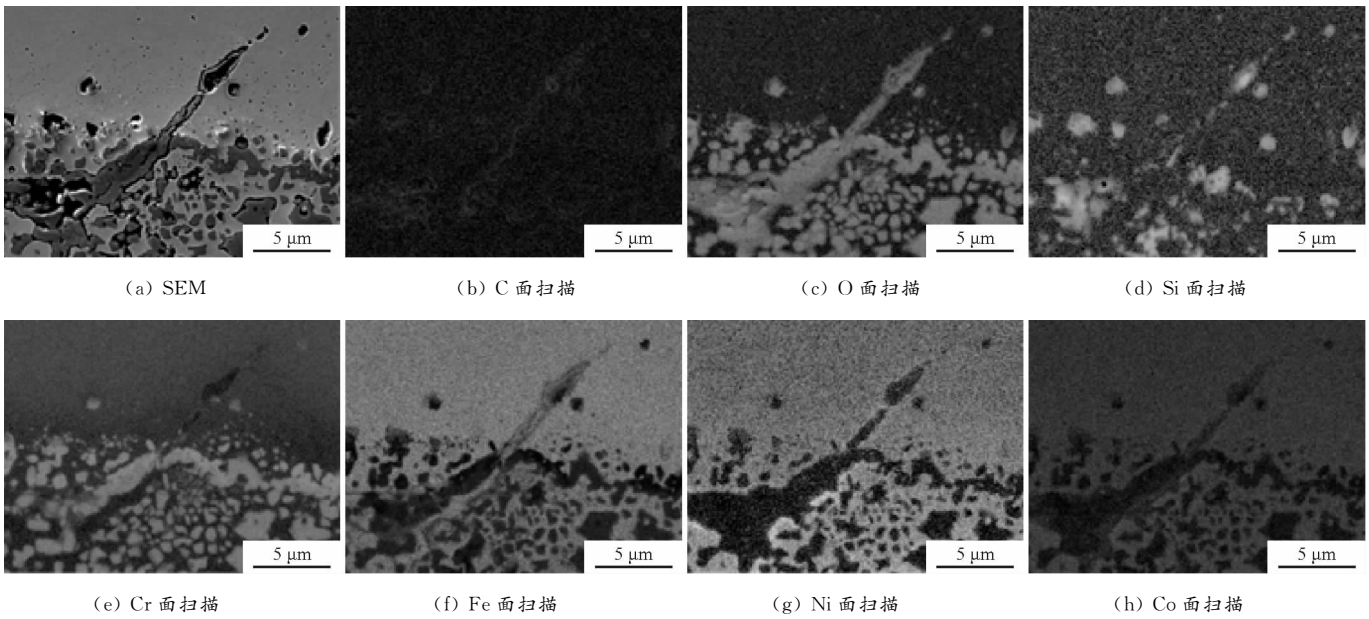
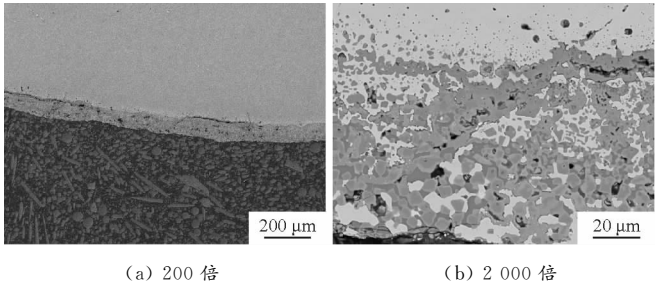


图 6 S-04 不锈钢铸件熔体/型壳界面 EDS 面扫元素分布

Fig.6 EDS surface scanning element distribution of alloy melt/shell interface of S-04 stainless steel castings

2.2 S-04 不锈钢的界面反应

图 5 为 S-04 不锈钢界面反应层微观形貌。可以看出,S-04 不锈钢铸件表面界面反应较为严重,在整个铸件表面存在连续的界面反应层。界面反应层厚度为 60~80 μm。进一步对图 5b 界面反应位置进行 EDS 面扫描分析,结果见图 6。



(a) 200 倍 (b) 2 000 倍
图 5 S-04 不锈钢铸件合金熔体/型壳界面 SEM 形貌
Fig.5 SEM morphologies of alloy melt/shell interface of S-04 stainless steel castings

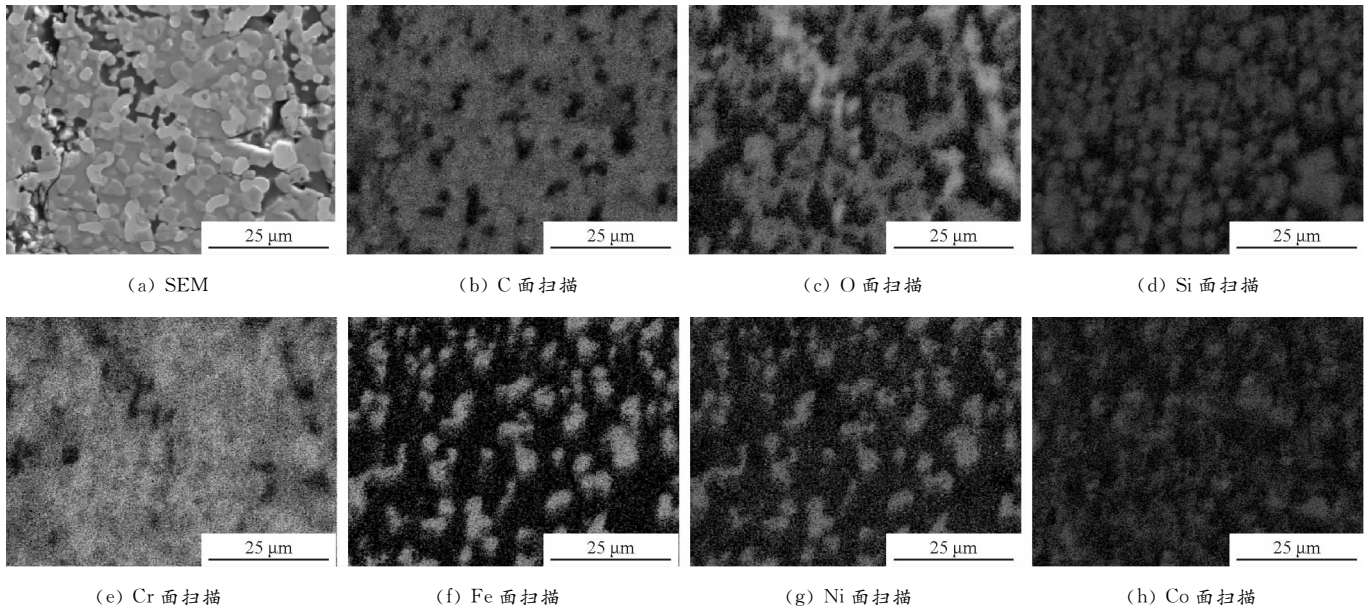
从图 6 看出,C 较为均匀地分布在金属内部和界面反应层中,O 与 Cr 分布位置重合且浓度远高于合金。Si 主要来自于陶瓷型壳面层的锆英粉中,其分布位置均在 O 分布区域内,根据 Si 的分布可推测在浇注过程中,陶瓷型壳面层部分凸起处颗粒剥落,且 Cr 与 SiO₂ 颗粒发生了反应,这与高温合金精密铸造成形过程型壳面层/金属熔体界面反应相符^[15, 17]。Fe、Co、Ni 分布位置明显与 O 分布位置互补,而 S-04 不锈钢中 Co、Cr、Ni 均主要与 Fe 形成固溶体,表明在浇注过程中界面反应主要为 Cr 与型壳面层的 SiO₂ 发生反应,而原熔体中反应活性较低的元素则保留在合金液中直至凝固,并形成喷砂工艺难以去除的复合粘界面反应层。综上所述,

S-04 不锈钢的界面反应层形成机制由界面化学反应和物理反应共同作用的结果。

2.3 S-130 不锈钢的界面反应

图 7 为 S-130 不锈钢界面反应层微观形貌。由图 7a 可知,反应层呈现明显的间断分布,这与铸件表面形态相一致,凹坑深度为 20~50 μm,薄于 S-04 不锈钢的。

由图 7b 可知,S-130 不锈钢界面反应层微观形貌与 S-04 不锈钢类似,为进一步分析界面反应层的形成机理,选择反应层某一微区进行 EDS 能谱分析,结果见图 8。



(a) 低倍 (b) 高倍

图 7 S-130 不锈钢熔体/型壳界面 SEM 形貌

Fig.7 SEM morphologies of alloy melt/shell interface of S-130 stainless steel castings

从图8可以看出,Si与Cr分布位置并非完全重合,

图 8 S-130 不锈钢铸件界面反应层微区 EDS 面扫元素分布

而两者分布区域均位于 O 分布区域内,这和 Cr 与 SiO₂ 发生一定程度反应相符。同时值得注意的是,在该微区中 Fe 广泛分布,且 Fe 浓度较高的区域与 Co、Ni 分布位置重叠且与贫 O 区基本一致,这与 S-04 不锈钢类似,同时也表明部分 Fe 也参与到界面反应中。此外需要注意的是,在该微区中同样检测到 Mo 浓度较高的位置与 Cr 分布位置部分重叠,这说明 Mo 同样可能参与界面反应过程。

2.4 热力学分析

假设合金熔体为理想溶液,则可根据拉乌尔定律计算不同合金元素在液体状态下的反应活度如下:

$$a_i = \frac{\left(\frac{w}{A_t}\right)_i}{\sum \left(\frac{w}{A_t}\right)_i} \quad (1)$$

式中, a_i 为某一成分的反应活度; w 为质量分数; A_t 为摩尔质量。根据表 3,计算得两种不锈钢不同元素的反

应活度见表 4。

表 4 S-04 与 S-130 不锈钢不同元素反应活度

Tab.4 Reactivity of different elements in S-04 and S-130

stainless steel									
材料成分	Fe	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Co	V
S-04	$w_B/\%$	67.88	0.022	0.24	0.35	13.23	5.89	4.25	8.14
	$x_B\%$	68.71	0.10	0.48	0.36	14.38	5.65	2.50	7.81
	a	0.687	0.001	0.005	0.004	0.144	0.056	0.025	0.078
S-130	$w_B/\%$	72.52	0.022	0.16	0.25	10.86	8.18	2.66	5.24
	$x_B\%$	73.07	0.10	0.32	0.26	11.75	7.81	1.56	5.00
	a	0.731	0.001	0.003	0.003	0.117	0.078	0.016	0.050

需要注意的是,合金熔体/陶瓷型壳的界面反应还受到浇注系统中 O₂ 的影响^[21]。对于可能参与界面反应的合金元素,如 Fe、Co、Cr、Ni 和 Mo 等,以 Cr 为例,对某种金属元素 M 与 O₂ 的反应 $2xM + yO_2 \rightarrow 2M_xO_y$,该反应的 Gibbs 自由能变化可表示为:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{a_{M_xO_y}^{2/y}}{a_M^{2x/y} a_{O_2}} \right) \quad (2)$$

式中, ΔG 为标准状态下反应体系的 Gibbs 自由能; R

为摩尔气体常数; T 为温度; a_{O_2} 为 O_2 的反应活度(即氧分压)。同理,某种金属元素 M 与 SiO_2 的反应过程 $2xM(l) + ySiO_2 \rightarrow 2M_xO_y + Si(l)$, Gibbs 自由能变化计算如下:

$$\Delta G = [\Delta G_{M_xO_y}^0 - \Delta G_{SiO_2}^0] + RT \ln \left(\frac{a_{Si}}{a_M} \right) \quad (3)$$

由式(2)和式(3)可知,不论是因体系中残留的 O_2 或陶瓷型壳面层材料 SiO_2 而导致,均与参与反应的化学元素的活度成反比^[21]。

由于两种合金的浇注条件相同,因此其界面反应过程主要与合金体系中不同成分的反应活度有关。根据表 4 可知,S-140 不锈钢中 Fe 的反应活度(0.731)高于 S-04 不锈钢的,因而更易与 SiO_2 或游离 O_2 发生反应形成界面反应层,这与图 7 中 Fe 的 EDS 散射强度高于图 5 一致。同理,由于 Cr 元素活性高于 Ni、Co 和 Mo 的,且在 S-04 不锈钢中反应活度高于 S-130 不锈钢的,进而致使 S-04 不锈钢比 S-130 不锈钢的界面反应层更厚。

3 结 论

(1)采用硅溶胶-锆英粉砂陶瓷型壳体系对 Fe-Cr-Ni-Co-Mo 马氏体不锈钢(S-04、S-130)进行精密铸造,两种不锈钢表面均会形成物理清砂难以去除的界面反应层,S-04 不锈钢铸件界面反应层呈连续分布,厚度为 $60 \sim 80 \mu m$; S-130 不锈钢铸件界面反应层呈非连续分布凹坑状,厚度为 $20 \sim 50 \mu m$ 。

(2)精密铸造 S-04、S-130 不锈钢铸件界面反应层主要由于 Cr 与 SiO_2 发生反应,同时 Fe、Mo 等元素亦参与了该界面反应。

(3)两种不锈钢界面反应层厚度差异与合金中参与界面反应元素的活度有关,S-04 不锈钢中 Cr 元素反应活度高于 S-130 不锈钢,而 Fe 元素反应活度低于 S-130 不锈钢。

参 考 文 献

- [1] 姜越,尹钟大,朱景川,等. 马氏体时效不锈钢的发展现状[J]. 特殊钢, 2003, 24(3): 1-5.
- [2] 胡凯,武明雨,李运刚. 马氏体不锈钢的研究进展[J]. 铸造技术, 2015, 36(10): 2 394-2 400.
- [3] MENG F Y, SU T F, GUAN J D, et al. Applied materials and technologies for modern manufacturing [A]. Intermediate-temperature oxidation of Fe-Cr-Ni-Mo stainless maraging steel in air [C]. Dalian, China, 2013.
- [4] WANG M, QU N. Electrochemical dissolution behavior of S-04 high-strength stainless steel in $NaNO_3$ aqueous solution[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2020, 50(11): 1 149-1 163.
- [5] 白鹤,王伯健. 马氏体不锈钢成分,工艺和耐蚀性的进展[J]. 特殊

钢, 2009, 30(2): 30-33.

- [6] 徐文亮,唐豪清,孙元宇. 合金元素对 2Cr13 马氏体不锈钢组织及性能的影响[J]. 宝钢技术, 2008, 1(5): 39-43.
- [7] 罗静. 00Cr13Ni5Co9Mo5 马氏体时效不锈钢韧化技术的研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2010.
- [8] GAO P, JIN G G, LAN X, et al. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Fe-Cr-Ni-Co-Mo maraging stainless steel produced by selective laser melting[J]. Materials Science and Engineering, 2021, A814: 141 149.
- [9] 高怀胜. S-08 钢真空熔模精密铸造工艺研究[J]. 火箭推进, 2004, 30(5): 46-49.
- [10] 肖树龙,陈玉勇,朱洪艳,等. 大型复杂薄壁钛合金铸件熔模精密铸造研究现状及发展[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(5): 678-681.
- [11] 李笑然,王俊勃,刘江南,等. 熔模铸造多孔薄壁 00Cr18Ni10N 不锈钢数值模拟[J]. 特种铸造及有色合金, 2016, 36(9): 966-968.
- [12] 黄静,马原,王明杰,等. 精密铸造 0Cr17Ni4Cu3Nb 不锈钢航空发动机零件[J]. 特种铸造及有色合金, 2019, 39(2): 159-162.
- [13] 李斌,张小平,马冬英. 我国新一代载人火箭液氧煤油发动机[J]. 载人航天, 2014, 20(5): 427-431.
- [14] 郑亮,肖程波,张国庆,等. 高 Cr 铸造镍基高温合金 K4648 与陶瓷型芯的界面反应研究[J]. 航空材料学报, 2012, 32(3): 13-15.
- [15] 陈晓燕,肖旅,余建波,等. 熔模铸造高温合金与陶瓷材料界面反应研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2016, 36(8): 844-848.
- [16] 陈玉勇,牛红志,田竞,等. Ti-47Al-2Cr-2Nb-xTiB₂ 合金与 Al_2O_3 陶瓷型壳界面反应的研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2010, 30(3): 197-200.
- [17] LI Q, SONG J X, WANG D G, et al. Effect of Cr, Hf and temperature on interface reaction between nickel melt and silicon oxide core[J]. Rare Metals, 2011, 30(1): 405-409.
- [18] DU X S, CAO W B, WANG C D, et al. Effect of microstructures and inclusions on hydrogen-induced cracking and blistering of A537 steel[J]. Materials Science and Engineering, 2015, A642: 181-186.
- [19] CHEN X, ZHOU Y, JIN T, et al. Effect of C and Hf contents on the interface reactions and wettability between a Ni₃Al-based superalloy and ceramic mould material[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2016, 32(2): 177-181.
- [20] WEI Y, HU K, LU Z. Effect of SiO_2 concentration in silica sol on interface reaction during titanium alloy investment casting[J]. China Foundry, 2018, 15(1): 23-30.
- [21] SIMMONDS S., Formation and avoidance of surface defects during casting and heat-treatment of single-crystal nickel-based superalloys [D]. Leicester: University of Leicester, 2014.

(编辑:刘卫)

欢迎使用在线稿件处理系统

投稿、查稿、审稿

敬请登录 www.special-cast.com