

## О ВОЗМОЖНОСТИ ЛЕГИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОТЛИВОК НАНОПОРОШКАМИ

**Мартюшев Н. В.**

*ГФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия (634050, Томск, пр. Ленина, 30), e-mail: [martjushev@tpu.ru](mailto:martjushev@tpu.ru)*

---

Проведен литературный обзор составов обмазок литейной формы, применяемых для легирования поверхностного слоя отливок из различных сплавов. На основании изученной литературы выявлены основные условия, соблюдение которых необходимо для осуществления процесса легирования. Представлены данные о составах обмазок, используемых для литейных форм с различной теплопроводностью. Показано влияние такого легирования на структуру и свойства как поверхности отливок, так и на свойства готовых изделий. Также представлены сведения о классическом наборе компонентов покрытий и о назначении составляющих их элементов. Приведены условия, необходимые для легирования поверхности отливки нанопорошком покрытия литейной формы. Описан ряд случаев, когда такое легирование применялось и было успешным. Показано, как при этом изменялись свойства поверхности отливок.

---

Ключевые слова: нанопорошки, микролегирование, защитно-разделительные покрытия, литье, упрочнение поверхности.

## ABOUT POSSIBILITY OF CASTINGS SURFACE ALLOYING BY NANOPOWDERS

**Martyushev N. V.**

*Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia (634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30), e-mail: [martjushev@tpu.ru](mailto:martjushev@tpu.ru)*

---

The literary review of mold plastering casting structures applied to an alloying of a castings blanket from various alloys is carried out. On the basis of the studied literature the main conditions which observance is necessary for implementation alloying process are revealed. Are submitted data on plastering structures used for casting molds with various heat conductivity. Influence of such alloying on structure and property, as castings surfaces and on finished products properties is shown. As the presented data on a classical set of coverings components and on purpose of elements making them. The conditions necessary for an casting surface alloying by nanopowder of casting mold covering are given. A cases number is described when such alloying was applied and was successful. It is shown as thus castings surface properties changed.

---

Keywords: nanopowders, microalloying, protective and dividing coverings, molding, surface hardening.

### **Введение**

Одним из современных способов изменения структуры и свойств поверхностных слоев материала является легирование из обмазок литейной формы. Применение обмазок формы в литейном производстве известно уже давно, однако основными целями их применения являются улучшение качества поверхности отливок, сохранение литейной формы и предотвращение её взаимодействия с заливаемым расплавленным металлом, устранение пригара отливок. Однако введение в состав обмазки специальных составов позволяет производить легирование поверхностных слоев отливки в местах её нанесения. Такой подход позволяет в ряде случаев значительно изменить свойства поверхности отливок, не изменяя свойств внутреннего слоя отливки. Как правило, для получения подобного эффекта поверхностного изменения свойств вводят дополнительную операцию (химико-термическую обработку, гальваническое и химическое осаждение покрытий и т. д.). Это

влечет за собой дополнительные затраты, связанные с потреблением энергии и времени, а также иногда требует специальной подготовки поверхности. Рассматриваемая методика лишена подобных недостатков.

При использовании данной технологии металл для создания слоя на поверхности формирующейся отливки поступает из специальной обмазки, которую наносят на поверхность формы перед заливкой. Рабочую смесь наносят, так же как и стандартные обмазки и покрытия, используемые в металлических и песчано-глинистых формах [6].

Как правило, покрытие, наносимое на форму, состоит из следующих компонентов [2, 5]:

- **Зерновая основа.** Является дисперсной составляющей покрытия, которая придает поверхности отливки требуемую чистоту или заданные свойства. Средний размер частиц данной компоненты покрытия, как правило, составляет 30–80 мкм. Основными веществами, служащими для зерновой основы, являются: графит, сажа, феррохромовый шлак, циркон, бура и т.д.
- **Связующий материал.** Обеспечивает способность краски сохранять свою сплошность и прочно удерживаться на окрашенной поверхности после удаления растворителя при нормальных и повышенных температурах. В качестве связующих материалов используют: жидкое стекло, металлофосфатные связующие, термостойкие кремнийорганические смолы, декстрин и т. д.
- **Стабилизирующие вещества.** Литейные краски, представляющие собой суспензии твердых частиц наполнителя в жидкой дисперсионной среде, являются седиментационно неустойчивыми системами. Поэтому отдельные частицы наполнителя слипаются и коагулируют. Действенным способом предотвращения этого является увеличение вязкости жидкой фазы путем введения стабилизирующих веществ. Стабилизаторы – это вещества, неограниченно набухающие в жидкости и создающие коллоидные растворы, в результате чего вязкость среды возрастает. Такими веществами могут служить: глины формовочные, различные бентониты, полиакриламид и др.
- **Растворители.** Используются как дисперсионная среда, применяют воду и различные органические растворители. После нанесения обмазки на поверхность формы дисперсионная среда испаряется и в работе отверженного покрытия не участвует.
- **Специальные добавки.** Припадают покрытиям особые свойства, например, получение легкоотделяемого пригара (хлористые соли), улучшение сцепления покрытия с материалом (борная кислота, марганцевокислый калий), улучшения кроющей способности красок (пирофосфат натрия, полиокс...) и др.

При изготовлении модифицирующего покрытия в качестве зерновой основы или наполнителя используется металлический порошок с небольшим количеством огнеупорных

и шлакообразующих добавок. Возможно использование для этих целей стандартных низковязких самовысыхающих поверхностных смоляных отвердителей. В качестве связующего применяют коллоидный раствор отверждаемой при сушке смолы в спирте или изопропанолу [6].

Применение модифицирующих покрытий (активных красок) активно используется при литье стальных и чугуновых отливок в разовые литейные формы. Так, например, введение бора в виде буры или борной кислоты в состав активной краски позволяет при литье серого чугуна получить легированный слой на глубину 2–10 мм с измельченным графитом [8]. А введение теллура, впервые осуществленное на Горьковском автозаводе, в состав диффундирующих красок позволяет произвести отбел поверхности чугуновых отливок. Расход теллура при этом составляет 0,005 г/см<sup>2</sup>. Авторы [4] в результате работ, проводимых на красноярских заводах, установили, что при укладке нанопорошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, завернутого в латунную фольгу, на поверхность формы перед заливкой износостойкого чугуна, это приводит к увеличению его предела прочности на ~14 %. Введение нанопорошка окиси цинка в состав стандартной огнеупорной краски при литье алюминиевого сплава АК7 обеспечивает отсутствие пригара к форме, а также существенно снижает шероховатость поверхности отливки (с 34 до 21 мкм). Тот же эффект наблюдался авторами и при литье различных марок сталей и чугунов. Кроме этих эффектов, применение нанопорошков в противопопригарных красках приводит к существенному увеличению рабочего ресурса окрашенной поверхности (при литье АК7 достигалось 2–2,5 кратное увеличение количества отливок без нарушения сплошности слоя нанесенной краски).

Модифицирование из обмазок может применяться не только при литье в формы с низкой теплопроводностью (песчано-глинистые, жидкостекольные формы и др.), но и в металлические кокили. Однако условия для легирования отливок в таком случае неблагоприятны, поскольку время, необходимое для массопереноса легирующего вещества, крайне ограничено. Легирование становится осуществимо при введении в состав обмазки теплоизолирующих компонентов или использовании теплоизолирующих красок [8]. Либо при использовании покрытий с составляющими, имеющими температуру плавления ниже, чем у заливаемого металла. Так в работе [10] обмазка для формирования поверхностно-легированного слоя стальных отливок составлялась из следующих компонентов: связующее, в качестве наполнителя использовался самофлюсующийся порошковый сплав ПГ-СР4 системы Ni-Cr-B-Si-C, также добавлялся ультрадисперсный порошок (УДП) карбонитрида титана TiCN в количестве 0,06 % (по массе). Так как температура плавления сплава ПГ-СР4 составляет 1293 °С, что значительно ниже температуры ликвидуса стали, то структура поверхностного слоя формируется из расплава с высокой температурой

перегрева над линией ликвидус и невысокой скоростью переохлаждения. Этим достигается увеличение твердости поверхностного слоя на 34 %, а износостойкости – на 43 %.

Авторы работы [5] своими исследованиями показывают, что формовочные материалы для контактной зоны формы должны иметь высокую термостойкость, химическую инертность к металлу и его оксидам, высокую огнеупорность, незначительные линейные и объемные изменения при нагреве и минимальную газотворную способность. При использовании материалов, обладающих указанными свойствами, можно получить высококачественные отливки. В этом отношении, согласно авторам, особый интерес представляют соединения циркония. Также авторами отмечается, что при использовании цирконовых порошков в составе покрытий формы значительно улучшает свойства отливок мелкодисперсная фракция порошка размером 10–15 мкм.

В работе [6] был изучен процесс нанесения поверхностного слоя на чугунные отливки из обмазок на основе порошков никеля и меди. Исследования показали, что глубина проникновения металлопорошка определяется его гранулометрическим составом. Чем меньше дисперсность порошка, тем больше глубина его проникновения в металл. Глубина проникновения также зависит от насыщенности обмазки порошком. Так, согласно авторам [6], плотность раствора должна быть такой, чтобы при напылении он не стекал при толщине слоя обмазки 0,3–0,5 мм.

Немаловажным при формировании состава легирующего покрытия является выбор оптимального связующего компонента. Его выбор сильно зависит от заливаемого материала. Так, автором в работе [1] для медных сплавов в качестве связующего применять жирные смазки. Это объясняется тем, что температура заливаемого металла составляет 1100–1250 °С и связующие на основе жидкого стекла уже не подходят. Кроме того, при отливке бронз рабочая температура кокиля обычно составляет 250–400 °С, связующие используемые для алюминиевых и магниевых сплавов не подходят, так как не дают прочного сцепления с поверхностью формы при этих температурах. Так, автором применяется в качестве связующего машинное масло для отливки оловянистых бронз.

При использовании этой смазки поверхность отливки получается достаточно чистой и однородной. Подобного эффекта добились авторы работы [9]. В качестве стабилизатора для противопопригарного покрытия при стальном крупнотоннажном литье использовался УДП оксида циркония. Такое решение позволило устранить пригар по всей площади и значительно улучшить шероховатость поверхности отливки.

Использование УДП порошков в качестве легирующей добавки в покрытиях иногда не дает нужного эффекта. Причиной этому может быть склонность УДП к коалесценции и интенсивной адсорбции атомов и молекул окружающей среды, что препятствует

смачиванию частиц расплавом [3]. В работе [3] для активации порошка использовалась специальная жидкая среда при его дроблении в шаровых мельницах. При попадании порошка SiC, активизированного таким способом в отливку при литье меди в количестве 0,04 %, приводит к значительному измельчению размеров её зерна. Авторы работы [7] пошли другим путем. Порошок ЭУДП перемешивался с порошком наполнителя, смесь прессовалась в брикет и производилось её спекание в вакууме. Но модифицирование сталей в работе [7] производилось не из обмазки формы, а путем закладывания брикета на дно формы перед заливкой сталей.

### **Выводы**

Несмотря на все положительные стороны рассмотренного способа изменения структуры и свойств поверхностных слоев материала работы, посвященные изучению этого вопроса, немногочисленны. Обобщив данные, представленные в них, можно сделать следующие заключения:

- легирующий компонент в обмазку вводится в виде мелкодисперсного порошка (иногда УДП со средним размером частиц менее 5 мкм);
- модифицирование из обмазок, как правило, применяется при литье в формы с низкой теплопроводностью. При литье в металлические или чугунные формы применяются либо специальные теплоизолирующие краски, либо специальные составы (например, ПГ-СР4 для чугуна), понижающие температуру кристаллизации заливаемого материала;
- для нормального проникновения частиц легирующего порошка в тело отливки необходимо активизировать легирующий материал (обеспечить смачиваемость частиц порошка расплавом).

Механизм упрочнения поверхностного слоя в случае такого легирования либо дисперсионный (частицами проникшего в поверхность порошка), либо за счет измельчения зерна поверхностного слоя. Возможно действие обоих механизмов сразу.

*Результаты работы, представленные в настоящей статье, получены при поддержке гранта Президента РФ МК-6661.2013.8.*

### **Список литературы**

1. Беделъ В. К. Кокильное литье цветных сплавов. – М.: Наука и техника, 1944. – 239 с.
2. Ворошин Л. Г., Абачараев М. М., Хусид Б. М. Кавитационно-стойкие покрытия на железоуглеродистых сплавах. – М.: Наука и техника, 1987. – 302 с.

3. Коротаева З. А. Получение ультрадисперсных порошков механохимическим способом и их применение для модифицирования материалов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2008. – 22 с.
4. Крушенко Г. Г., Москвичев В. В., Буров А. Е. Применение нанопорошков химических соединений при производстве металлоизделий // Тяжелое машиностроение. – 2006. – № 9. – С.22–25.
5. Леушин И. О., Грачев А. Н., Григорьев И. С., Пряничников В. А. Многофункциональные покрытия разовых литейных форм для стальных и чугуновых отливок // Литейное производство. – 2005. – № 8. – С.24.
6. Покуса А., Мургаш М., Чаус А. С. Поверхностные металлические слои на отливках, полученные из обмазки формы // Литейное производство. – 1999. – №3. – С.30-33.
7. Сабуров В. П., Миннеханов Г. П. Применение ЭУДП для модифицирования сталей и никелевых сплавов // Тезисы докладов Российской конференции «Получение, свойства и применение энергонасыщенных ультрадисперсных порошков металлов и их соединений». – Томск: ТПУ, 1993. – С.60–61.
8. Сварика А. А. Покрытия литейных форм. – М.: Машиностроение, 1977. – 216 с.
9. Усков И. В., Крушенко Г. Г. Использование УДП оксида алюминия в качестве стабилизатора противопригарных покрытий // Тезисы докладов Российской конференции «Получение, свойства и применение энергонасыщенных ультрадисперсных порошков металлов и их соединений». – Томск: ТПУ, 1993. – С.104–105.
10. Усков И. В., Крушенко Г. Г., Миллер Т. Н., Пинкин В. Ф. Формирование и свойства поверхностно-легированного слоя в отливке // Литейное производство. – 1992. – № 11. – С.3.

**Рецензенты:**

Ананин В. Г., д.т.н., декан МФ ТГАСУ, г. Томск.

Скрипникова Н. К., д.т.н., профессор кафедры ПММ ТГАСУ, г. Томск.