



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 117775

(13) U

(51) МПК

C23C 8/68 (2006.01)

C23C 8/70 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки:	u 2017 00134	(72) Винахідник(и):	Акімов Олег Вікторович (UA), Костик Катерина Олександрівна (UA), Костик Вікторія Олегівна (UA)
(22) Дата подання заявки:	03.01.2017	(73) Власник(и):	НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків-2, 61002 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель:	10.07.2017		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	10.07.2017, Бюл.№ 13		

(54) СКЛАД ДЛЯ БОРУВАННЯ СТАЛЕВИХ ВИРОБІВ

(57) Реферат:

Склад для борування сталевих виробів містить аморфний бор, тетрафтороборат калію, нітрид бору і доломіт, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

аморфний бор	65-85
тетрафтороборат калію	5-10
нітрид бору	5-20
доломіт	5-15.

UA 117775 U

Корисна модель належить до металургії, а саме до хіміко-термічної обробки (ХТО), зокрема до процесу дифузійного насичення сталевих виробів бором, і може бути використана в багатьох галузях машинобудування для підвищення терміну служби деталей оснащення, експлуатаційних властивостей поверхневих дифузійних шарів інструментів, штампувального і пресового обладнання, різних сопел, мундштуків і насадок.

Відомий склад "Порошкообразный состав для борирования стальных изделий", що містить наступні компоненти в мас. %: карбід бору - 45-65; фтористий натрій - 4-7; залізна окалина - 20-25; графіт - 4-8; доломіт - 7-15. Доломіт $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ вводять до складу для інтенсифікації процесу насичення і підвищення його насичуючої здатності в процесі експлуатації [1].

Недоліком відомого складу є недостатня здатність насичування бором поверхні сталевих виробів, а також обов'язкова герметизація контейнера, довга тривалість процесу насичення (більше 8 годин). Додаткова операція герметизації і розгерметизації контейнера ускладнює і подовжує за часом технологічний процес, що призводить до додаткових витрат.

Відомий "Склад для борования стальных виробів", що містить карбід бору, карбонат натрію, деревновугільний карбюризатор, фторид натрію та відпрацьований боризатор в наступній кількості, мас. %: карбід бору - 5-20 фторид натрію - 1-2 карбонат натрію - 2-3 деревновугільний карбюризатор - 5-10, відпрацьований боризатор - решта. До складу відпрацьованого боризатору входять окисли натрію, окисли бору, бор аморфний, вуглецеві сполуки (графіт, сажа, C_8 , фулереноподібні структури). Склад відомої суміші поміщають в контейнер разом з деталями, герметизують. Запакований контейнер поміщають в нагріту до робочої температури (950 ± 10 °C) піч та витримують 4,5 години. В результаті обробки на поверхні сталі 45 отримують боридний шар товщиною 150-170 мкм і мікротвердістю 12-17 ГПа [2].

Недоліком даного складу є недостатня поверхнева твердість (12-17 ГПа), що не дозволяє одержати достатньо зносостійкий шар на сталевих виробках. Окрім цього, недоліком цього складу насичення є поява локальних накопичень сажі на поверхні деталі, що погіршує якість поверхні та плямистість, яка з'являється при відділенні обмазки в воду при гартуванні. Обов'язкова герметизація контейнера ускладнює і подовжує за часом технологічний процес борування (більше 4,5 годин).

Найбільш близьким до заявляемого по технічній суті і призначенню є "Состав для борирования изделий", що містить оксид алюмінію, аморфний бор, тетрафтороборат калію та моноборид нікелю при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: моноборид нікелю - 20-40, оксид алюмінію - 45-72, аморфний бор - 5-10, тетрафтороборат калію - 3-5. Процес борування жаростійких сплавів з використанням відомого складу проводять в контейнерах, які герметизують плавким затвором при 800-950 °C впродовж 4-8 годин. В результаті обробки на поверхні жаростійкого сплаву ХН78Т отримують боридний шар товщиною 40-120 мкм і мікротвердістю поверхні 5,7-13,2 ГПа [3].

Основним і суттєвим недоліком складу-прототипу є недостатня насичуюча здатність бором поверхні виробів при досить тривалому процесі насичення (до 8 годин), а також обов'язкова герметизація контейнера. Додаткова операція герметизації і розгерметизації контейнера ускладнює і подовжує за часом технологічний процес, що призводить до додаткових витрат. Окрім цього, недоліком цього складу насичення є здатність погіршення технологічних властивостей суміші, а саме спікання, налипання на оброблювану поверхню, що призводить до зниження експлуатаційних властивостей дифузійного шару (зменшенню товщини боридного шару до 40 мкм та зниженню твердості до 5,7-9,2 ГПа) із-за недостатньої насичуючої здатності боровмісних компонентів.

Задача корисної моделі полягає в удосконаленні відомого складу для борування сталевих виробів таким чином, щоб інтенсифікувати процес насичення і підвищити насичуючу здатність складу, отримати покриття з більшою твердістю і з кращими показниками експлуатаційних властивостей сталевих виробів, зниження трудомісткості процесу і поліпшення умов праці при насиченні поверхні деталей бором.

Технічний результат забезпечується тим, що до складу для борування сталевих виробів, який пропонується і який включає аморфний бор і тетрафтороборат калію, відповідно до корисної моделі, додатково вводять нітрид бору і доломіт при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: аморфний бор - 65-85, тетрафтороборат калію - 5-10, нітрид бору - 5-20, доломіт - 5-15. Як зв'язуюче додається розчин клею БФ-2 в ацетоні і 96 %-й розчин спирту до необхідної консистенції обмазки.

Інтенсифікувати процес борування при спрощенні процесу зі зменшенням енерговитрат, тобто пришвидшити дифузію атомів бору вглиб матеріалу і отримати поверхнєве зміцнення сталевих виробів (товщину, мікротвердість та ін.) можливо досягти збільшенням кількості термодинамічно активного аморфного бору та введенням компонентів тетрафтороборат калію,

нітрид бору і доломіту, які відрізняються підвищеною насичуючою здатністю. Застосування в комплексі компонентів складу, а саме боровмісного компонента аморфного бору - 65-85 %, активаторів тетрафтороборат калію - 5-10 %, нітриду бору - 5-20 % і доломіту - 5-15 %, дозволяє збільшити твердість покриття до 20-23 ГПа залежно від марки сталі у порівнянні зі складом-прототипом за рахунок інтенсифікації процесу насичення і підвищення насичуючої здатності складу для борування сталевих виробів.

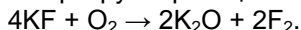
Від прототипу склад для борування сталевих виробів, що заявляється, відрізняється тим, що він додатково містить нітрид бору і доломіт при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: аморфний бор - 65-85, тетрафтороборат калію - 5-10, нітрид бору - 5-20, доломіт - 5-15.

Пропонований склад дозволяє проводити процес борування в звичайній окислювальній атмосфері без спеціального устаткування і без герметизації, без застосування захисних атмосфер при витримках різної тривалості. Нагрівання здійснювали в камерній печі до температур від 800 °C до 1200 °C залежно від марки сталі. Температура борування вибиралася відповідно до температури гартування сталі для поєднання двох технологічних процесів, що скорочує час ХТО і тим самим дозволяє суттєво зменшити витрати на технологічний процес.

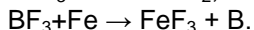
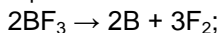
Позитивний ефект пояснюється наступним призначенням компонентів, що вводяться. Введення в склад, окрім аморфного бору і тетрафторобората калію, ще і нітриду бору та доломіту в порошкову суміш при нагріві до температур насичення приводить до інтенсифікації і підвищення насичуючої здатності запропонованого складу.

Аморфний бор є термодинамічно активним компонентом суміші і є основним постачальником бору в процесі борування сталевих виробів. Цей компонент складу суміші має мінімальний розмір частинок до 10-20 нм, що становлять основу порошку. Це дозволяє інтенсифікувати хімічні і дифузійні процеси за рахунок великої активної площі зіткнення частинок між компонентами порошку і поверхнею виробу. В порівнянні з іншими боровмісними речовинами аморфний бор є найбільш дешевою сировиною з високим вмістом бору (до 90 %).

Тетрафтороборат калію KBF_4 та нітрид бору BN виступають як активатори процесу борування і додатковими постачальниками атомарного бору. Тетрафтороборат калію при температурі борування розпадається на BF_3 і KF . Крім цього, наявність тетрафтороборату калію при нагріванні до температур насичення приводить до їх взаємодії з бором і киснем, що утворюють захисну оболонку типу $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$, яка не дозволяє розтікатися обмазці і забезпечує захист від кисню. Складова KF є енергійним відновником при нагріванні з утворенням окислу калію і фтору по реакції:



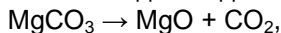
Окисел K_2O служить інертним додатком, який оберігає порошок від спікання, дозволяє інтенсифікувати процес насичення, підвищити його насичуючу здатність, а також виключити налипання суміші на поверхню борованих виробів і тим самим забезпечує високу технологічність складу. Тетрафтороборат калію KBF_4 є також постачальником сполуки BF_3 і фтору F_2 . Утворена хімічна сполука BF_3 частково дисоціює з утворенням атомарного бору, а також частково взаємодіє з нагрітою поверхнею заліза з утворенням атомарного бору за реакціями:



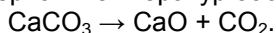
Сполука FeF_3 є хімічно нестійкою і відразу ж розпадається з утворенням вільного фтору. Фтор взаємодіє з нітридом бору, утворюючи BF_3 , після чого знову повторюється процес отримання атомарного бору. Ці реакції носять замкнутий цикл і діють безперервно весь період насичення, що забезпечує доставку на поверхню сталевих виробів все нових і нових порцій атомарного бору. Введення тетрафтороборату калію в суміш кількістю 5-10 % дозволяє тривалий час підтримувати високу активність шихти. Зменшення або збільшення кількості компоненту не дає ефекту активності насичення.

Нітрид бору - це білий порошок BN з гексагональною структурою і є постачальником бору та активатором суміші одночасно. Наявність нітриду бору дозволяє при температурі вище 700 °C реагувати з киснем, що сприяє запобіганню окислення суміші і тим самим збереженню насичуючої здатності складу. В суміші нітрид бору також реагує з фтором, що виділяється з тетрафтороборату калію KBF_4 , утворюючи BF_3 і N_2 . При температурі борування порошок BN починає розпадатися на елементи B і N_2 , що додатково сприяє поповненню суміші атомарним бором. Таким чином, транспортером атомів бору від боровмісних сполук до поверхні насичення виступає вільний фтор в сполуці BF_3 . Крім цього, одиниця бору в нітриді бору в два рази дешевше, чим в аморфному борі.

Доломіт - це природний мінерал, що містить в своєму складі $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ у співвідношенні 70:30. При нагріванні насичуючої суміші, яка містить доломіт, відбувається дисоціація цього компонента в дві стадії. На першій стадії спостерігається дисоціація:



яка починається при 510 °С і закінчується при 800 °С, де інтенсивний розпад проходить в інтервалі температур 590-600 °С. На другій стадії йде дисоціація:



Початок розпаду спостерігається при 724 °С, де активна дисоціація відбувається при 900 °С. Наявність доломіту дозволяє вже при температурі 510 °С запобігти окисленню суміші і тим самим зберегти насичуючу здатність складу. Крім цього, за рахунок утворення газової фази CO_2 при розпаді доломіту інтенсифікується подача бору до поверхні сталевих виробів. Утворення окислів MgO і CaO , як і K_2O , теж служать інертним додатком, які оберігають порошок від спікання, дозволяють інтенсифікувати процес насичення, підвищити його насичуючу здатність, а також виключити налипання суміші на поверхню борованих виробів і тим самим забезпечують високу технологічність складу. При вмісті доломіту менше 5 % знижується насичуюча здатність складу. Введення доломіту кількістю більше 15 % активність насичення не підвищується, тому немає сенсу збільшувати його кількість.

Приклад реалізації способу

Процес хіміко-термічної обробки здійснювали таким чином. Для борування сталевих зразків із сталей 45, 40Х, У8, У12, 5ХНМ, 4Х5МФС і Р6М5 готували порошкоподібну суміш в заданій пропорції. Складові перемішували в сухому стані, потім додавали зв'язуючі компоненти (розчин клею БФ-2 в ацетоні і 96 %-й розчин спирту) до необхідної консистенції і отримання однорідної маси. Перед боруванням поверхню досліджуваних матеріалів очищали від слідів окалини, іржі, мастила і інших забруднень. Приготовлену обмазку наносили на поверхню зразків завтовшки 3-4 мм з подальшим просушуванням при температурі 90-100 °С протягом 30-40 хв. до повного висихання обмазки. Борування здійснювали нагріванням в камерній печі при температурі 900 °С і витримували 2 години. Склад для борування сталевих виробів і результати металографічних досліджень після хіміко-термічної обробки наведені в таблиці.

Таблиця

Склад	Кількість, мас. %	Товщина дифузійного шару, мкм						
		45	40Х	У8	У12	5ХНМ	4Х5МФС	Р6М5
Прототип аморфний бор тетрафтороборат калію моноборид нікелю оксид алюмінію	5-10 3-5 20-40 45-72	80	65	42	35	22	20	17
Заявлюваний 1) аморфний бор, тетрафтороборат калію, нітрид бору, доломіт	50 11 22 17	170	155	110	95	62	45	37
2) аморфний бор, тетрафтороборат калію, нітрид бору, доломіт	65-85 5-10 5-20 5-15	225	185	157	125	95	80	65
3) аморфний бор, тетрафтороборат калію, нітрид бору, доломіт	90 3 4 3	195	175	130	115	80	67	50

Після борування в запропонованій суміші забезпечується мікротвердість поверхневих шарів 20-23 ГПа залежно від марки сталі.

З приведених результатів витікає, що застосування запропонованого складу для борування сталевих виробів забезпечує у порівнянні з відомими такі переваги:

- збільшує швидкість отримання дифузійних шарів в 2-4 рази;
- підвищує експлуатаційні властивості сталевих виробів (підвищує поверхневу мікротвердість сталевих виробів в 1,74-3,5 разу і товщину дифузійного шару сталевих виробів в 2,8-3,8 разу);

- суттєво знижує трудомісткість процесу при значній економії електроенергії за рахунок виключення використання додаткового дорогого термічного обладнання;
 - можливість проведення процесу борування в звичайній окислювальній атмосфері без спеціального устаткування і без герметизації, без застосування захисних атмосфер;

5 - підвищує технологічність і поліпшення умов праці.

Застосування складу для борування сталевих виробів, що пропонується, дозволить суміщати хіміко-термічну обробку (борування) з операцією термообробки (гартування), що підвищить термін служби деталей оснащення, експлуатаційних властивостей дифузійних шарів інструментів, штампувального і пресового устаткування.

10 У сукупності ці переваги забезпечать значний екологічний, соціальний та економічний ефекти.

Джерела інформації:

15 1. № 1712462 СССР. МПК⁷ C23C 8/70. Порошкообразный состав для борирования стальных изделий / Янцен Г.И., Астащенко В.И., Сергеева Е.И., Федоров А.И., Пичурин Н.И и Голубятников М.И.; заявитель-патентообладатель Камское объединение по производству большегрузных автомобилей. - № 4792103/02; заяв. 13.02.1990; опубл. 15.02.1992, бюл. № 6.

20 2. Пат. 106675 Україна, МПК⁸ C23C 8/70. Склад для борування сталевих виробів / Спиридонова І.М., Мостовий В.І., Федоренкова Л.І., Колюча В.Д., Мамотенко О.А., Шаптала О.С.; заявник-патентовласник Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара. - № а201301942; заяв. 18.02.2013; опубл. 25.09.2014, бюл. № 18.

25 3. № 1633015 СССР. МПК⁷ C23C 8/68. Состав для борирования изделий / Кухарев Б.С., Ващев С.Е., Борисов Ю.Г., Побережный С.В., Герасименко А.А. и Шкурат А.С.; заявитель-патентообладатель Белорусский политехнический институт. - № 4677483/02; заяв. 11.04.1989, опубл. 07.03.1991, бюл. № 9.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

30 Склад для борування сталевих виробів, що містить аморфний бор і тетрафтороборат калію, який **відрізняється** тим, що він додатково містить нітрид бору і доломіт, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

аморфний бор	65-85
тетрафтороборат калію	5-10
нітрид бору	5-20
доломіт	5-15.

Комп'ютерна верстка О. Гергіль

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601