



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **116177** (13) **U**  
(51) МПК

**C23C 8/02** (2006.01)

**C23C 8/26** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<p>(21) Номер заявки: <b>u 2016 11988</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>25.11.2016</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>10.05.2017</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.05.2017, Бюл.№ 9</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Акімов Олег Вікторович (UA), Костик Катерина Олександрівна (UA), Костик Вікторія Олегівна (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків-2, 61002 (UA)</b></p>
---	---

**(54) СПОСІБ ДИФУЗІЙНОГО БОРУВАННЯ СТАЛЕВИХ ВИРОБІВ**

**(57) Реферат:**

Спосіб дифузійного борування сталевих виробів включає попереднє нанесення на поверхню обмазки, в склад якої входить боровмісна речовина, активатор фторид натрію і зв'язуюча речовина розчину клею БФ в ацетоні, і нагрівання струмами високої частоти. При цьому в обмазці як боровмісну речовину використовують поліборид магнію або аморфний бор і додатково введено активатор фторид літію, при такому співвідношенні (мас. %):

поліборид магнію або аморфний бор 76-90

фторид літію 5-12

фторид натрію 5-12,

а нагрівання проводять циклічно при температурі 750-1200 °С впродовж 1-5 хвилин з числом циклів обробки від 6 до 30.

UA 116177 U



Корисна модель належить до металургії і машинобудування, а саме до способів поверхневого зміцнення металів методами хіміко-термічної обробки, зокрема процесами дифузійного насичення атомарним бором сталевих виробів, і може бути використана в багатьох галузях машинобудування, металургійній та приладобудівній промисловості для підвищення експлуатаційних властивостей (твердості, міцності, зносостійкості, корозійної стійкості та ін.) поверхневих дифузійних шарів інструментів, штампувального і пресового обладнання, терміну служби деталей оснащення. Особливістю способу є інтенсифікація дифузійного борування при термоциклічному нагріванні струмами високої частоти деталей в обмазках для їх поверхневого зміцнення.

Відомий "Спосіб обробки сталевих деталей" [1], що який включає дифузійне насичення бором в процесі термоциклювання в інтервалі температур 900-940 °С і на 30-50 °С нижче  $Ag_1$  протягом 0,5-1 години з числом циклів обробки 4-6, ізотермічне борування при температурах 880-920 °С протягом 1,0-2,0 годин, допоміжну термоциклічну обробку в розплаві хлориду натрію в інтервалі температур на 30-50 °С вище  $Ac_3$  і на 30-50 °С нижче  $Ag_1$  з числом циклів обробки 4-6 і гартування. Ізотермічне гартування виконують з температури 880 °С в розплавах солей складу 35 %  $Na_2B_4O_7$ , 10 %  $NaCl$ , 35 %  $Na_2NO_2$  і 20 %  $KNO_3$  при температурі ізотерми 320-350 °С.

Недоліком відомого способу є те, що суміщення кількох видів обробок суттєво збільшують загальний час насичення, ускладнюють технологічний процес, не забезпечують одночасного підвищення комплексу механічних і експлуатаційних властивостей основного матеріалу деталей і їх поверхневого шару, а саме не забезпечують зниження крихкості поверхневого шару, також авторами не вказане середовище для борування деталей та не приводяться остаточні будь-які отриманні данні.

Відомий спосіб "Спосіб одержання дифузійного борованого покриття на залізобуглецевих сплавах" [2] складається з нанесення на поверхню деталі обмазки, до складу якої входить карбід бору, кріоліт і зв'язуюче, сушіння і нагрівання вирішується тим, що в обмазці як зв'язуюче використовується розчин клею БФ в ацетоні, і вона додатково містить оксид заліза, рідке скло та активатор - фторид натрію, при такому співвідношенні (мас. %): карбід бору 51-45; кріоліт 18-15; оксид заліза 6-3; фторид натрію 5-2; рідке скло 5-15; розчин 90 % клею БФ і 10 % ацетону 5-30. Нагрівання проводять при температурі 1100-1200 °С протягом 30-40 секунд струмами високої частоти. Сформований зміцнений шар має структуру білих шарів і містить бориди, має товщину 160 мкм та мікротвердість не менше 8 ГПа.

Недоліками даного способу є недостатня кількість боровмісної речовини в обмазці, що не дозволяє отримувати більшу (160 мкм) товщину боридного шару і недостатня твердість поверхневого шару (до 8 ГПа), що не дозволяє одержати достатньо зносостійкий шар на сталевих виробках.

Найбільш близьким до заявлюваного по технічній суті і призначенню є "Спосіб дифузійного борування деталей" [3]. Відомий спосіб складається з нанесення на поверхню зміцнювальної деталі обмазки, до складу якої входять карбід бору і зв'язуюче, сушіння і нагрівання, згідно з корисною моделлю, попередньо наноситься хімічне покриття з розчину складу, г/л: сірчаноокислий кобальт 25-35, сірчаноокислий нікель 25-35, мурашиноокислий натрій 90-110, гіпофосфіт натрію 20-30, гліцин 30-40, аміак 45-60 мл, при температурі 90-95 °С протягом 45 хв. при рН розчину 9-10 і після того наноситься обмазка, у якій як зв'язуюче використовується розчин клею БФ в ацетоні, і вона додатково містить графіт, мідь та активатор - фторид натрію, при такому співвідношенні (мас. %): карбід бору 65-75, 30 графіт 9-7, мідь 3-1, фторид натрію 9-7, розчин 90 % клею БФ і 10 % ацетону 14-10. Нагрівання проводять при температурі 1100-1200 °С протягом 25-35 секунд струмами високої частоти. Сформований зміцнений шар має структуру білих шарів і містить бориди, які мають товщину 200 мкм та мікротвердість не менше 9 ГПа.

Основним і суттєвим недоліком способу-прототипу є недостатня твердість поверхневого шару (до 9 ГПа), що не дозволяє одержати зносостійкий шар на сталевих виробках, а також необхідність додаткового нанесення попереднє хімічне покриття ускладнює і подовжує за часом технологічний процес, а також хімічне покриття містить шкідливий для здоров'я людини аміак. Крім того, велика кількість компонентів обмазки ускладнює її приготування та вартість.

Задача корисної моделі полягає в удосконаленні відомого способу отримання дифузійного борованого покриття на інструментах і деталях машин за рахунок зміни складу обмазки та вдосконалення способу нагрівання таким чином, щоб, уникнувши деформування виробів, інтенсифікувати процес хіміко-термічної обробки, отримати покриття з більшою твердістю і з кращими показниками експлуатаційних властивостей сталевих виробів, знизити енерговитрати, трудомісткість процесу і поліпшити умови праці при насиченні поверхні деталей бором.

Поставлена задача вирішується тим, що за відомим способом дифузійного борування сталевих виробів, що включає попереднє нанесення на поверхню обмазки, в склад якої входить боровмісна речовина, активатор фторид натрію і зв'язуюча речовина розчину клею БФ в ацетоні, і нагрівання струмами високої частоти, згідно з корисною моделлю, в обмазці як боровмісна речовина використовують поліборид магнію або аморфний бор і додатково введено активатор фторид літію, при такому співвідношенні (мас. %): поліборид магнію або аморфний бор 76-90, фторид літію 5-12, фторид натрію 5-12. Складові перемішують в сухому стані, потім додають зв'язувальні компоненти розчин клею БФ-2 в ацетоні і 96-% спирт для досягнення необхідної консистенції обмазки. Обмазку наносять на поверхню сталевих виробів товщиною 2-3 мм, висушують при температурі 80-90 °С впродовж 30-35 хвилин до повного висихання. Борування здійснюють термоциклічним нагріванням струмами високої частоти. Нагрівання проводять циклічно при температурі 750-1200 °С впродовж 1-5 хвилин з числом циклів обробки 6-30 при тривалості одного циклу 10 секунд (1 секунда нагрівання до температури борування і 9 секунд повільного охолодження до 750 °С), що відповідає загальному часу нагрівання струмами високої частоти 6-30 секунд.

Інтенсифікувати процес борування при зменшенні часу та спрощенні процесу зі зменшенням енерговитрат, тобто пришвидшити дифузію атомів бору вглиб матеріалу і отримати поверхневе зміцнення сталевих виробів (товщину, мікротвердість та ін.), що досягається заміною карбіду бору на більш термодинамічно активні речовини такі як поліборид магнію або аморфний бор та введенням одночасно двох активаторів фтористого натрію та фтористого літію, які відрізняються підвищеною насичуючою здатністю.

Застосування одночасно двох активаторів фториду літію 5-12 % та фториду натрію 5-12 % дозволяє прискорити отримання атомарного бору для насичення поверхні виробу, що підвищує твердість шару до 18-22 ГПа у порівнянні з використанням тільки одного активатора фтористого натрію 9-7 % і отриманні твердості покриття лише до 9 ГПа згідно з відомим способом-прототипом.

Нагрівання струмами високої частоти здійснювали ламповим генератором ВЧГ 60-3/0,44 до температур від 750 °С до 1200 °С залежно від марки сталі. Температура борування вибиралася відповідно температури гартування сталі для поєднання двох технологічних процесів, що скорочує час ХТО і тим самим дозволяє суттєво зменшити витрати на технологічний процес.

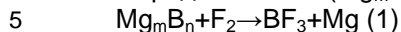
Від прототипу спосіб дифузійного борування сталевих виробів, що заявляється, відрізняється тим, що в обмазці як боровмісна речовина використовується поліборид магнію або аморфний бор і додатково вводиться активатор фторид літію, при такому співвідношенні (мас. %): поліборид магнію або аморфний бор 76-90, фторид літію 5-12, фторид натрію 5-12, а нагрівання проводиться циклічно при температурі 750-1200 °С впродовж 1-5 хвилин з числом циклів обробки від 6 до 30.

Позитивний ефект пояснюється наступним призначенням компонентів, що вводяться. Заміна карбіду бору на більш термодинамічно активну боровмісну речовину поліборид магнію або аморфний бор приводить до інтенсифікації процесу борування при зменшенні часу ХТО. Цей компонент обмазки має мінімальний розмір частинок до 10 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 поліборид магнію або аморфний бор є найбільш дешевою сировиною з високим вмістом бору. Порошок полібориду магнію, окрім постачальника атомарного бору, також служить для видалення з поверхні сталевого виробу оксидів і створення безокисного середовища в реакційному об'ємі при дифузійному насиченні сталі бором. Оскільки магній має велику спорідненість до кисню, то він відновлює поверхню сталевого виробу і насичуючого порошку, а також зв'язує кисень повітря, що знаходиться в реакційному просторі, і при цьому не дифундує в залізо. Введення магнію в реакційний простір повністю забезпечує безокисне середовище в даному об'ємі. Крім того, магній, що знаходиться в насичуючій суміші, після окислення (MgO) 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.

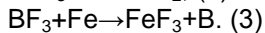
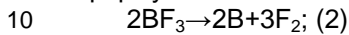
Введення в склад, окрім фториду натрію, ще і фториду літію при нагріві до температур насичення приводить до їх взаємодії з бором і киснем, що утворюють захисну оболонку типу  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  і  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , яка не дозволяє розтікатися обмазці і забезпечує захист від кисню. Літій і натрій є лужними металами, які виступають енергійними відновниками, що легко згорають ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ) при нагріванні. Фтористий натрій і фтористий літій є активаторами дифузійного процесу борування. При збільшенні сумарного змісту активаторів (NaF і LiF) більше 24 % активність насичення не підвищується, тому немає сенсу збільшувати їх кількість. При

сумарному змісті активаторів (NaF і LiF) менше 10 % зменшується товщина боридного шару, що знижує експлуатаційні властивості сталевих виробів.

Крім того, фтористий натрій і фтористий літій є постачальниками фтору  $F_2$ , який взаємодіє з поліборидом магнію ( $Mg_mB_n$ ), утворюючи  $BF_3$  по загальній формулі:



Реакція, в результаті якої утворюється атомарний бор, проходить в основному з участю сполуки  $BF_3$ . Утворена хімічна сполука  $BF_3$  частково дисоціює з утворенням атомарного бору, а також частково взаємодіє з нагрітою поверхнею заліза з утворенням атомарного бору по формулах 2 і 3:



15 Продуктом реакції 3 є сполука  $FeF_3$ , яка є хімічно нестійкою і відразу ж розпадається з утворенням вільного фтору. Фтор знову взаємодіє з поліборидом магнію, 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 сталевого виробу все нових і нових порцій атомарного бору. Отже, транспортером атомів бору від боровмісних сполук до поверхні насичення є вільний фтор в сполучі  $BF_3$ .

20 Дифузійні шари на сталях отримували за допомогою термоциклічного індукційного нагріву струмами високої частоти для значного прискорення процесу борування. Високочастотний нагрів сталевих виробів обумовлює фазове перетворення, в першу чергу, поверхневого шару незначної глибини в результаті досягнення ним температури 750-1200 °С. Внаслідок цього відбувається активна адсорбція атомів бору, що веде до підвищення температури перетворення в поверхневій зоні за рахунок адсорбованих атомів. Таким чином, активна адсорбція продовжується ще якийсь час. У цей момент розташований нижче шар досягає температури фазового перетворення, що приводить до переміщення адсорбованих атомів з поверхневої зони углиб. За короткий час утворюється дифузійний шар значної товщини.

Борування при циклічному індукційному нагріві дозволяє отримати на поверхні структури, які складаються з боридів  $FeB$ ,  $Fe_2B$ , карбоборидів  $FeC_nB_m$ , карбиду бору та  $\alpha$ -Fe. що підтверджено рентгеноструктурним фазовим аналізом.

30 Приклад реалізації способу.

На попередньо очищену та знежирену поверхню зразків наносили шар обмазки товщиною до 2-3 мм, до складу якої входить поліборид магнію або аморфний бор 76-90 %, фторид літію 5-12 % і фторид натрію 5-12 %. Обмазку на зразках підсушували при температурі 80-90 °С впродовж 30-35 хвилин до повного висихання. Борування здійснювали циклічним нагріванням струмами високої частоти при температурі 750-1200 °С впродовж 1-5 хвилин з числом циклів обробки 6-30 при тривалості одного циклу 10 секунд. Цикл складається з 1 секунди нагрівання до температури борування і 9 секунд повільного охолодження до 750 °С. Таким чином, обробка ХТО відповідає загальному часу нагрівання струмами високої частоти від 6 до 30 секунд при загальній витримки обробки впродовж 1-5 хвилин з числом циклів 6-30 залежно від марки сталі і необхідних експлуатаційних властивостей сталевих виробів.

40 Було досліджено вплив процесу борування СВЧ з циклічним нагріванням на структуру, товщину, фазовий склад, мікротвердість поверхневих шарів зразків зі сталей 45, У8, У12, 40Х, 5ХНМ, Р6М5, Р18 методами металографічного аналізу з використанням мікроскопа МИМ-8 при різних збільшеннях, ДРОН-3, ПМТ-3.

45 Аналіз отриманих результатів показав, що після борування сталевих виробів струмами високої частоти з циклічним нагріванням утворюються боридні шари більшої товщини (до 250 мкм) і більшої мікротвердості (до 23 ГПа) у порівнянні зі способом-прототипом. Зі збільшенням часу боридний шар росте. Швидкість росту боридного шару при циклічному нагріванні СВЧ значно вища, і після 1-5 хвилин розміри шарів більші, ніж при нагріванні по способу-прототипу. Це пояснюється створенням додаткових дефектів кристалічної будови внаслідок багаторазового фазового перетворення, що обумовлює підвищення дифузійних процесів насичення атомарним бором. При цьому зберігається закономірність - найвища швидкість росту реєструється у вуглецевій сталі 45 і вона зменшується зі збільшенням вмісту вуглецю (У8, У12) і легувальних елементів (40Х, 5ХНМ, Р6М5 та Р18). Менше 1 хв обробки ХТО товщина дифузійного шару недостатня на всіх зразках. Тривалість борування при індукційному нагріві більше 5 хв призводить до зниження твердості поверхні покриття до 13 ГПа за рахунок утворення евтектичних структур боридного шару.

З приведених результатів витікає, що запропонований спосіб дифузійного борування сталевих виробів забезпечує у порівнянні з відомими такі переваги:

60 - збільшує швидкість отримання дифузійних шарів в 1,2-4,2 разу;

- підвищує поверхневу мікротвердість сталевих виробів в 2,5 разу;
- підвищує експлуатаційні властивості сталевих виробів;
- суттєво знижує трудомісткість процесу при значній економії електроенергії за рахунок скорочення компонентів в обмазці та зменшення часу обробки в порівнянні з прототипом;

5 - підвищує технологічність і поліпшення умов праці.

Застосування способу дифузійного 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 заявлюваного способу дифузійного борування сталевих виробів забезпечують значний екологічний, соціальний та економічний ефекти.

Джерела інформації:

15 1. Пат. 76654 Україна, МПК С23С 8/00. Спосіб обробки сталевих деталей / Лопатько К.Г., Зазимко О.В., Котречко О.О., Афтанділянц Є.Г.; заявник патентовласник Національний аграрний університет. - № а200502242; заяв. 14.03.2005; опубл. 15.08.2006, Бюл. № 8.

20 2. Пат. 81434 Україна, МПК С23С 10/00, С23С 10/02, С23С 12/02. Спосіб одержання дифузійного борованого покриття на залізовуглецевих сплавах / Стецьків О.П., Стецько А.Є.; заявник патентовласник Українська академія друкарства. - № а200503151; заяв. 05.04.2005; опубл. 10.01.2008.

3. Пат. 109096 Україна, МПК С23С 8/68, С23С 20/08. Спосіб дифузійного борування деталей / Стецько А.Є., Дацій О.І., Стецько Ю.Б.; заявник патентовласник Стецько А.Є. - № а201410403; заяв. 22.09.2014; опубл. 10.07.2015, Бюл. № 13.

25 **ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ**

Спосіб дифузійного борування сталевих виробів, що включає попереднє нанесення на поверхню обмазки, в склад якої входить боровмісна речовина, активатор фторид натрію і зв'язуюча речовина розчину клею БФ в ацетоні, і нагрівання струмами високої частоти, який **відрізняється** тим, що в обмазці як боровмісну речовину використовують поліборид магнію або аморфний бор і додатково введено активатор фторид літію, при такому співвідношенні (мас. %):

поліборид магнію або аморфний бор	76-90
фторид літію	5-12
фторид натрію	5-12,

а нагрівання проводять циклічно при температурі 750-1200 °С впродовж 1-5 хвилин з числом циклів обробки від 6 до 30.

35

---

Комп'ютерна верстка О. Гергіль

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

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