



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **117770** (13) **U**

(51) МПК (2017.01)

**C23C 8/02** (2006.01)

**C23C 8/26** (2006.01)

**B23H 9/00**

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

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

<p>(21) Номер заявки: <b>u 2017 00086</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>03.01.2017</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>10.07.2017</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.07.2017, Бюл.№ 13</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 ПОВЕРХНЕВОГО ЗМІЦНЕННЯ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ**

**(57) Реферат:**

Спосіб поверхневого зміцнення титанових сплавів включає насичення поверхневих шарів компонентами боровмісного середовища, до складу якого входить боровмісна речовина та активатор, і нагрівання. Насичення поверхневих шарів здійснюють компонентами боровмісного середовища, яке складається з аморфного бору і фториду літію.

**UA 117770 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 титанових сплавів, і може бути використана в багатьох галузях машинобудування, металургійній, авіаційній та хімічній промисловості для виробів, що працюють в умовах дії контактних навантажень, підлягають дії корозійно-механічних навантажень та для підвищення експлуатаційних властивостей (твердості, міцності, зносостійкості, корозійної стійкості та ін.) поверхневих дифузійних шарів. Особливістю способу є інтенсивне борування при насиченні титанових сплавів в боровмісному середовищі для їх поверхневого зміцнення.

Відомий "Спосіб хіміко-термічної обробки для підвищення зносостійкості титанових сплавів" [1], згідно з яким їх насичують компонентами боровмісного середовища (бор, кисень), при тиску залишкових газів вакуумної атмосфери 1 Па, а нагрів проводять при температурах 900-950 °С. Безпосередньо перед насиченням механічно поліровані зразки промивають у бензині чи ацетоні, а згодом висушують. Обробку здійснюють за відомим способом у порошку карбиду бору (аморфного бору). У результаті обробки утворюється покриття, яке складається з поверхневої плівки монобориду титану TiB (4-7 мкм) та перехідного дифузійного шару (твердого розчину кисню в  $\alpha$ -титані) глибиною до 100-120 мкм.

Недоліком відомого способу є довга тривалість технологічного процесу (6-8 годин), що призводить до додаткових витрат, недостатня твердість поверхневого шару (до 23,9 ГПа), що не дозволяє одержати необхідний зносостійкий шар на титанових виробках, також в результаті формування покриттів у засипці при контакті з порошкоподібним складником насичувального середовища має місце припікання мікрочастинок порошку до поверхні покриття, що погіршує її фазову однорідність та підвищує шорсткість, негативно впливаючи на рівень антикорозійних та триботехнічних характеристик.

Відомий "Спосіб хіміко-термічної обробки титанових сплавів" [2], при якому їх обробку здійснюють у вакуумі при тиску залишкових газів вакуумної атмосфери 1 Па без контакту з порошкоподібним складником насичувального середовища. Зразки розміщуються над засипкою порошку карбиду бору (аморфного бору). Насичення титану активним складником середовища, що знаходиться у порошкоподібному стані, відбувається виключно через газозфазну взаємодію за участю газової компоненти середовища. У результаті обробки утворюється покриття, яке складається з поверхневої плівки (3-5 мкм) монобориду титану TiB та перехідного шару твердого розчину кисню в  $\alpha$ -титані (~ 60-100 мкм).

Недоліком відомого способу є те, що формування перехідної дифузійної зони твердого розчину кисню в  $\alpha$ -титані не забезпечує належного градієнта фізико-механічних властивостей між покриттям і матрицею, що при збільшенні питомого навантаження при терті проковує значне адгезійне зношування. Також вакуумне борування потребує спеціального технологічного обладнання і не дозволяє використовувати вироби складної конфігурації.

Найближчим аналогом є "Расплав для борирования изделий из титана и его сплавов" [3]. Відомий спосіб містить буру, відновник і додатково активатор при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: бура 94,5-96,5, відновник 3,0-5,0, активатор 0,5-1,5. Розплав як відновник містить одну речовину з групи - алюміній, карбід бору, борид кобальту або борид молібдену. Розплав, крім того, містить як активатор нашатир  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і метафосфат натрію  $\text{NaPO}_3$ . Прогріта до 500 °С бура подрібнюється на кульовому млині з подрібненими до такої ж консистенції порошками алюмінію і нашатирю. У ванну завантажують зважену кількість компонентів і захищають деталь таким чином, щоб вся поверхня деталі була покрита сумішшю порошоків. Ванна нагрівається до температури 900 °С. Після ізотермічної витримки протягом однієї години на поверхні сплаву отримують монофазний шар TiB товщиною до 18 мкм без перехідної зони з поверхневою твердістю 23 ГПа, а після двох годин отримують дифузійний шар товщиною до 55 мкм, який складається з дибориду титану  $\text{TiB}_2$  товщиною до 15-18 мкм та монобориду титану TiB, з перехідною зоною 10-12 мкм твердістю 23-25 ГПа. Мікротвердість поверхневих шарів складає 29-33 ГПа.

Основним і суттєвим недоліком способу-прототипу є відсутність або мала товщина перехідної зони (10-12 мкм) від боридів до матриці титанового сплаву, що при збільшенні навантаження при експлуатації виробу призводить до руйнування поверхневих шарів та значного адгезійного зношування і тим самим не забезпечує високі експлуатаційні властивості виробів.

Задача корисної моделі полягає в удосконаленні відомого способу отримання дифузійного борованого шару на робочих поверхнях деталей машин таким чином, щоб, уникнувши деформування виробів, інтенсифікувати процес ХТО, отримати більше зміцнення поверхневого

шару з кращими показниками експлуатаційних властивостей виробів із титанових сплавів, зниження трудомісткості процесу і поліпшення умов праці при насиченні поверхні деталей бором.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі поверхневого зміцнення титанових сплавів, що включає насичення поверхневих шарів компонентами боровмісного середовища, до складу якого входить боровмісна речовина та активатор, і нагрівання, згідно з корисною моделлю, насичення поверхневих шарів здійснюють компонентами боровмісного середовища, яке складається з аморфного бору і фториду літію, при такому співвідношенні компонентів (мас. %):

аморфний бор	75-95,
фторид літію	5-25,

а нагрівання проводять при температурі 800-1100 °С впродовж 0,25-2 годин.

Інтенсифікувати процес борування при зниженні температури 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 бури на більш термодинамічно активний аморфний бор та введення активатора фтористого літію, які відрізняються підвищеною насичуючою здатністю. Застосування активатора фтористого літію 5-25 % дозволяє отримати поверхневу твердість дифузійного шару до 29-33 ГПа зі збільшенням боридної зони до 30-110 мкм і збільшити глибину (до 30-190 мкм) та мікротвердість (до 26-27 ГПа) перехідного шару у порівнянні з використанням нашатирю  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і метафосфат натрію  $\text{NaPO}_3$  лише 0,5-1,5 % за рахунок прискорення отримання атомарного бору для насичення поверхні виробу.

Пропонований спосіб дозволяє проводити 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 °С до 1100 °С залежно від марки титанового сплаву. Температура борування вибиралася відповідно температури гартування титанового сплаву для поєднання двох технологічних процесів, що скорочує час хіміко-термічної обробки і тим самим дозволяє суттєво зменшити витрати на технологічний процес.

Від прототипу спосіб поверхневого зміцнення титанових сплавів, що заявляється, відрізняється тим, що в боровмісному середовищі як боровмісна речовина використовується аморфний бор 75-95 % і активатор фторид літію 5-25 %, а процес борування проводять нагріванням при температурі 800-1100 °С впродовж 0,25-2 годин.

Позитивний ефект пояснюється наступним призначенням компонентів, що вводяться. Заміна бури на більш термодинамічно активний аморфний бор приводить до інтенсифікації процесу борування. Цей компонент боровмісного середовища (аморфний бор) має мінімальний розмір частинки до 10 нм, що становлять основу порошку. Це дозволяє інтенсифікувати хімічні і дифузійні процеси за рахунок великої активної площі зіткнення частинки між компонентами порошку і поверхнею виробу. В порівнянні з іншими боровмісними речовинами аморфний бор є найбільш дешевою сировиною з високим вмістом бору.

Введення фтористого літію при нагріванні до температур насичення приводить до його взаємодії з бором і киснем, що утворює захисну оболонку типу  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , яка не дозволяє розтікатися суміші і забезпечує захист від кисню. Літій є лужним металом, який виступає енергійним відновником, що легко згорає ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) при нагріві по формулі:  $4\text{LiF} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O} + 2\text{F}_2$ .

Фтористий літій є активатором дифузійного процесу борування. Крім цього фтористий літій є постачальником фтору  $\text{F}_2$ , який взаємодіє з аморфним бором, утворюючи сполуку  $\text{BF}_3$ . Утворена хімічна сполука  $\text{BF}_3$  частково дисоціює з утворенням атомарного бору, а також частково взаємодіє з нагрітою поверхнею титанового сплаву з утворенням атомарного бору. Ці реакції носять замкнутий цикл і діють безперервно весь період насичення, що забезпечує доставку на поверхню виробу все нових і нових порцій атомарного бору. Таким чином, транспортером атомів бору від боровмісних сполук до поверхні насичення є вільний фтор в сполуці  $\text{BF}_3$ .

Зміцнення поверхневих шарів титанових сплавів при боруванні відбувається за рахунок формування борованого шару з добре розвиненими боридною і дифузійною перехідними зонами.

При збільшенні тривалості борування від 0,25 до 2 годин боридна і дифузійна зони зростають за рахунок більшого проникнення атомарного бору вглиб сплаву, а також утворення і зростання все більшої кількості боридів і збільшення дифузійної зони. Товщина перехідної зони, хімічний склад і структура визначають характер розподілу залишкових напружень, міцність зв'язку боридного шару з основним металом, схильність його до сколювання, умови утворення й

розвитку утомлених втомних тріщин, можливість протиснення шару. Тому вплив структури перехідної зони, яка складається з суміші фаз  $\alpha + \text{TiB}$ , на зазначені властивості враховують при виборі сплаву і призначенні режиму насичення.

5 Дифузійні шари на титанових сплавах отримували за допомогою нагріву в камерній печі при температурі 800-1100 °С. При цьому відбувається активна адсорбція атомів насичувального елемента, а розташований нижче шар досягає температури фазового перетворення, що приводить до переміщення адсорбованих атомів з поверхневої зони углиб. За цей час утворюється дифузійний шар значної товщини. Швидкість дифузії бору по границях зерен більша, ніж по тілу зерна. Тому саме границі в першу чергу збагачуються бором і там починається процес утворення боридів.

10 Борування титанових сплавів при пічному нагріванні дозволяє отримати на поверхні структури, які складаються з боридів титану  $\text{Ti}_2\text{B}$ ,  $\text{TiB}$ ,  $\text{TiB}_2$  та окислу  $\text{Ti}_2\text{O}$ , а в перехідній зоні - твердого розчину бору в  $\alpha\text{-Ti}$  та залишків  $\text{TiB}$ ,  $\text{TiB}_2$  і  $\text{TiO}_2$ , що підтверджено рентгеноструктурним фазовим аналізом.

15 Згідно з корисною моделлю, нагрівання проводять при температурі 800-1100 °С впродовж 0,25-2 годин. Проведення ХТО поза вказаним температурно-часовим інтервалом є неефективним нижче 800 °С з огляду на зменшення товщини боридного шару та перехідної дифузійної зони при зниженні поверхневої твердості і опору зносу. Борування вище 1100 °С призводить до значного росту зерен титанової матриці, що викликає різке зниження її механічних характеристик.

Приклад реалізації способу.

25 На попередньо очищену, знежирену та поліровану поверхню зразків наносили шар пасти, до складу якої входить (мас. %): аморфний бор 75-95 % і фторид літію 5-25 %, товщиною до 2-3 мм з підсушуванням при температурі 90-140 °С впродовж 30-40 хв до повного висихання пасти. Складові перемішували в сухому стані, потім додавали зв'язувальні компоненти розчин клею БФ-2 в ацетоні і 96-% спирт для досягнення необхідної консистенції пасти. Зразки, пересипані сумішшю таким чином, щоб вся поверхня їх була покрита, розташовували в тигель та нагрівали в камерній печі при 800-1100 °С впродовж 0,25-2 годин.

30 Було досліджено процес борування на структуру, товщину, фазовий склад, мікротвердість поверхневих шарів зразків на титанових сплавах ВТ1-0 (технічно чистий титан) та ВТ3-1 ( $\alpha+\beta$ -сплав) методами металографічного аналізу, ДРОН-3, ПМТ-3.

35 Аналіз отриманих результатів показав, що після борування титанових сплавів отримали боридні шари з поверхневою мікротвердістю 29-33 ГПа більшої товщини (до 110 мкм і перехідної зони до 190 мкм) і більшої мікротвердості перехідної зони (до 27 ГПа) у порівнянні зі способом-прототипом. Рентгеноструктурний фазовий аналіз досліджуваних сплавів виявив наявність боридів титану  $\text{Ti}_2\text{B}$ ,  $\text{TiB}$ ,  $\text{TiB}_2$  та окислу  $\text{Ti}_2\text{O}$ , а в перехідній зоні - твердого розчину бору в  $\alpha\text{-Ti}$  та залишків  $\text{TiB}$ ,  $\text{TiB}_2$  і  $\text{TiO}_2$ . Зі збільшенням часу боридний шар росте.

40 Менше 15 хвилин борування при температурі нижче 900 °С товщина дифузійного шару недостатня на всіх зразках. Тривалість борування при нагріванні вище 1100 °С більше 2 годин призводить до значного росту зерен титанової матриці, що викликає різке зниження її механічних характеристик.

З приведених результатів витікає, що запропонований спосіб поверхневого зміцнення титанових сплавів забезпечує у порівнянні з відомими такі переваги:

45 - збільшує швидкість отримання дифузійних шарів в 2-3 рази, що дозволить зекономити час та електроенергію;

- збільшує товщину боридного шару в 2-6 рази і перехідної зони в 3-15,8 рази;

- забезпечує високу поверхневу мікротвердість (до 33 ГПа) виробів з титанових сплавів, а мікротвердість перехідної зони підвищує в 1,2-1,5 рази;

50 - підвищує експлуатаційні властивості (твердість, міцність, зносостійкість, корозійну стійкість та ін.) виробів з титанових сплавів;

- 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;

55 - підвищує технологічність і поліпшення умов праці.

Застосування способу поверхневого зміцнення титанових сплавів, що пропонується, дозволить суміщати хіміко-термічну обробку (борування) з операцією термообробки (гартування), що підвищить термін служби деталей оснащення, експлуатаційних властивостей дифузійних шарів виробів, що працюють в умовах дії контактних навантажень, підлягають дії корозійно-механічних навантажень.

60

У сукупності ці переваги заявляемого способу поверхневого зміцнення титанових сплавів забезпечують значний екологічний, соціальний та економічний ефекти.

Джерела інформації:

- 5 1. Пат. 21791 Україна, МПК С23С 8/00. Спосіб хіміко-термічної обробки для підвищення зносостійкості титанових сплавів /Федірко В.М., Погрелюк І.М., Притула А.О., Довгунік В.М.; заявник патентовласник Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України. - № U200603013; заяв. 21.03.2006; опубл. 10.04.2007, Бюл. № 4.
- 10 2. Пат. 53075 Україна, МПК С23С 8/00. Спосіб хіміко-термічної обробки титанових сплавів /Федірко В.М., Яськів О.І., Погрелюк І.М., Проскурняк Р.В., Самборський О.В.; заявник патентовласник Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України. - № u201002634; заяв. 09.03.2010; опубл. 27.09.2010, Бюл. № 18.
- 15 3. Пат. 2031972 Российская Федерация, МПК С23С 8/68. Расплав для борирования изделий из титана и его сплавов /Жабрев В.А., Свиридов С.И., Лапис Н.Д., Сулейманова Н.А., Лопатина Н.П.; заявитель патентообладатель Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН. - № 4932682/02; заявл. 04.04.1991; опубл. 27.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 20 Спосіб поверхневого зміцнення титанових сплавів, що включає насичення поверхневих шарів компонентами боровмісного середовища, до складу якого входить боровмісна речовина та активатор, і нагрівання, який **відрізняється** тим, що насичення поверхневих шарів здійснюють компонентами боровмісного середовища, яке складається з аморфного бору і фториду літію, при такому співвідношенні компонентів (мас. %):
- |              |       |
|--------------|-------|
| аморфний бор | 75-95 |
| фторид літію | 5-25, |
- 25 а нагрівання проводять при температурі 800-1100 °С впродовж 0,25-2 годин.

---

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

---

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