

фрезы, метчики, долбяки, детали оборудования для переработки пластмасс, детали машин, работающие на износ в условиях повышенных температур.

Насыщение бором

Борирование – диффузионное насыщение поверхности металла бором с образованием боридов железа Fe_2B и FeB , применяемое для повышения износостойкости изделий, а также изделий, работающих при пониженных температурах, знакопеременных и ударных нагрузках или в агрессивных и абразивных средах. Борированию подвергают любые стали. Процесс проводят в смеси боросодержащих порошков, паст, газов или в расплаве солей (табл. 36). Преимущественное использование – упрочнение металлических поверхностей, работающих на истирание, например: быстрорежущего инструмента, штампового инструмента, пресс-форм, деталей дробильных машин, желобов грохотов, башмаков коксовыталькивателей и деталей, работающих при 500-850 °С. Примеры режимов борирования некоторых инструментов приведены в табл. 37.

Борированные детали из углеродистых сталей подвергают ступенчатой закалке в водных растворах селитр или щелочей; легированные борированные стали (в том числе быстрорежущие) – изотермической закалке. Нагрев борированного инструмента для термической обработки (нормализация, закалка с отпуском) рекомендуется выполнять в соляных ваннах состава, % (мас. доля): $NaCl$ 50; KCl 50 (для сталей ХВГ, 45, 40Х, 9ХС, Х, ШХ15, У8А, У10А, 5ХНВ, 6ХВ2С и др.) или $NaCl$ 22; $BaCl_2$ 78 (для сталей, имеющих температуру закалки 1000 °С и выше). Целесообразен нагрев борированных деталей в вакуумных печах или печах с защитной атмосферой.

При борировании возможно изменение размеров детали. Поэтому обработке точных и высокоточных деталей рекомендуется осуществлять в такой последовательности: предварительная обработка резанием (обдирка); улучшение (закалка и низкий отпуск по режимам, соответствующим маркам сталей); обработка резанием с припуском на финишную обработку и доводку, борирование или хромирование, термическая обработка для создания требуемых свойств основного металла; окончательная доводка размеров упрочненных деталей методами обработки (шлифование, полирование). Если осуществляется последовательное многокомпонентное насыщение поверхности детали, то операцию улучшения выполняют после цементации перед борированием.

Насыщающие смеси (порошки, пасты и т. п.) состоят из боросодержащих соединений (карбида бора, аморфного бора, буры, бориды магния, борного ангидрида, тетрафторбората калия, борфтористого калия, оксида бора и др.), активаторов (фтористый натрий, хлористый натрий, фтористый аммоний, хлористый аммоний, сера, фтористый калий и др.) и восстановителей (оксид алюминия, фтористый алюминий, алюминий и др.) в различных композиционных сочетаниях. Выбор состава смеси определяется условиями работы упрочняемой поверхности (необходимыми глубиной диффузионного слоя, твердостью, рабочей температурой, скоростью изнашивания и т. п.), требованиями защиты окружающей среды (токсичностью, теплопроводностью и т. п.) и экономическими соображениями (трудоемкостью, расходом и стоимостью ресурсов и ингредиентов).

Как правило, насыщающие смеси можно использовать многократно (15-20 раз), без существенного корректирования их состава или с добавлением неболь-

36. Методы борирования стали

Насыщающая среда	Температура среды, °С	τ, ч	δ, мм	Примечание
<i>Борирование в порошковых смесях</i>				
Порошки аморфного бора, карбида бора или ферробора + 30-40% глинозема + 1-3% хлористого аммония	950-1050	3-6	0,1-0,3	Изделия упаковывают в ящики, заполненные боризатором. Применяют борирование в среде водорода и при вакууме
<i>Электролитное борирование</i>				
Расплавленная бура Расплавленная бура + 40-60% борного ангидрида	900-950 900-950	2-6 2-4	0,1-0,4 0,15-0,35	Плотность тока на катоде (изделие) 0,15-0,2 А/см ² ; анод-графитовый стержень; напряжение 6-24 В
<i>Жидкостное борирование</i>				
Расплавленная бура + 30-40% карбида бора или ферробора Расплавленная смесь из 50% хлористого бария и 40% хлористого натрия + 10% карбида бора или 10% ферробора	950-1000 900-1000	3-5 1-3	0,15-0,40 0,05-0,25	Рекомендуется для изделий сложной формы
<i>Газовое борирование</i>				
Диборан, разбавленный водородом (от 1:25 до 1:150) Треххлористый бор	800-850 750-950	2-4 3-6	0,05-0,20 0,05-0,25	Позволяет выполнить процесс при низких температурах (500-550 °С) Недостаток – токсичность и взрывоопасность

Условные обозначения: τ — продолжительность выдержки; δ — глубина борированного слоя.

37. Режимы порошкового диффузионного борирования деталей технологической оснастки

Борируемые детали	Сталь	Режимы борирования		Глубина слоя, мм	Микротвердость HV
		Температура, °С	Выдержка, ч		
Пуансоны для гибки деталей в холодном состоянии	У8А	900	3	0,04	18000
Резьбонакатные плашки	X12М	1050	6	0,08	19000
Матрицы формовочных штампов	XВГ	900	4	0,08	19500
Зажимные цанги	40Х	900	3	0,05	17500
Слесарный инструмент	9ХС	900	4	0,07	18500
Молотовые штампы	5ХНВ	900	6	0,09	1800

шого количества активаторов. Процесс осуществляют в герметичных металлических контейнерах или с помощью специальных приспособлений, позволяющих провести местное (зональное) борирование крупногабаритных деталей, совмещенное с их нагревом для термической обработки (рис. 24).

На дно контейнера (см. рис. 24, а) из жаростойкой стали насыпают слой строганого парафина, на него слой борсодержащего порошка (толщиной 10-20 мм) и укладывают ряд деталей. Аналогично рядами послойно укладывают остальные детали. Верхний ряд засыпают борсодержащим порошком, толщиной слоя 15-20 мм. Сверху укладывают асбестовый лист, засыпают его слоем в 5-10 мм речного песка и закрывают контейнер крышкой. Зазор заполняют натросиликатным стеклом. Контейнер помещают в печь с температурой 950-1000 °С. При нагреве пары парафина вытесняют из контейнеров воздух. По мере дальнейшего повышения температуры натросиликатное стекло плавится, образуется герметичный жидкий затвор.

В результате борирования стойкость штампового инструмента из углеродистых сталей повышается до 10 раз, из легированных инструментальных сталей –

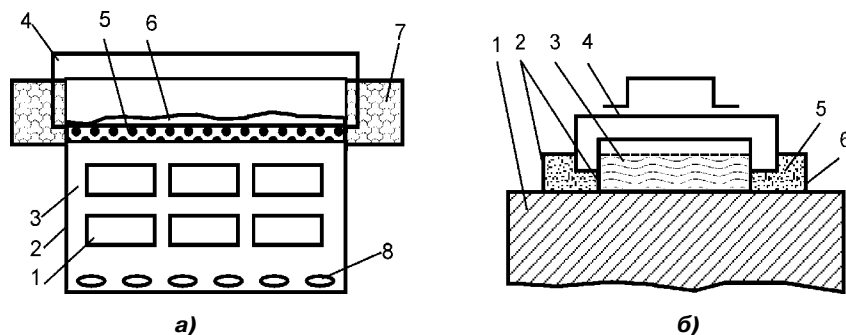


Рис. 24. Схема упаковки деталей при общем или местном борировании в порошке:
 а – общее борирование; б – местное борирование; 1 – деталь;
 2 – контейнер; 3 – борсодержащий порошок; 4 – крышка;
 5 – асбестовый лист; 6 – песок; 7 – нитросиликатное стекло;
 8 – парафин; 9 – стенка внешнего контейнера

в 3-4 раза. Общие недостатки борированных поверхностей – их выкрашивание при эксплуатационных температурах, превышающих 880 °С; продавливание и откалывание боридных слоев высокой твердости, опирающихся на более мягкую основу; твердость восстановления изношенных поверхностей из-за высокой твердости остатков боридных слоев.

Эффективный состав насыщающей порошкообразной смеси для борирования стальных изделий [а. с. 933801 (СССР)] содержит, %: оксид алюминия Al_2O_3 34-36; салициловую кислоту $C_7H_6O_3$ 4-6; карбид бора B_4C – остальное.

При нагревании смеси салициловая кислота, разлагающаяся при низкой температуре, распадается с образованием активных атомов углерода, водорода и их соединений, которые вытесняют из зоны реакции воздух, отрицательно влияющий на активность смеси, восстанавливают активный атомный бор из его соединений, входящих в состав смеси.

Для приготовления смесей используют обезвоженные порошки солей и кислот, навески которых тщательно перемешивают на противне. Готовую смесь засыпают в контейнер с плавким затвором. В центр контейнера помещают детали, предварительно обезжиренные авиационным бензином или иным способом. Затем контейнер, закрытый крышкой, помещают в электропечь сопротивления, нагретую до 950 °С. Борирование проводят в течение 4 ч. При борировании в описанном составе за 4 ч при 950 °С формируется слой толщиной 90-110 мкм. Состав нетоксичен.

Смесь другого состава готовят на основе карбида бора. Эта смесь содержит, %: карбида бора 50; оксида алюминия 43; хлористого натрия 4; фторобората калия 3.

Благодаря этой смеси на стальных деталях также формируется слой боридов глубиной 90-100 мкм при температуре 950 °С и времени выдержки 4 ч, но она токсична.

Смесь для борирования стальных изделий, повышающая стабильность свойств борированного слоя и увеличивающая скорость процесса [а. с. 802397 (СССР)], содержит, %: B_4C 6-15; $Na_2B_4O_7$ 1-4; AlF_3 0,5-3,5; Al_2O_3 – остальное, но предпочтительнее смесь состава, %: B_4C 8; $Na_2B_4O_7$ 2; AlF_3 2; Al_2O_3 88.

При приготовлении смеси смешивают предварительно прокаленные буру и глинозем с высушенными B_4C и AlF_3 . Компоненты смеси подвергают обезвоживанию следующими способами: Al_2O_3 прокалывают при температуре 1000 °С в течение 1 ч; $Na_2B_4O_7$ при 520 °С в течение 1,5 ч; AlF_3 и B_4C сушат при 300 °С в течение 1 ч. Компоненты смешивают в барабане в течение 3 ч. Борирование проводят при 950-1050 °С в течение 3-4 ч в стальных контейнерах в печах с воздушной атмосферой при герметизации контейнеров плавким затвором.

Режим процесса определяется маркой обрабатываемой стали и толщиной слоя, которую необходимо получить. В результате борирования получают пластичные боридные покрытия, содержащие только фазу Fe_2B толщиной 20-100 мкм без пор и трещин. Смесь используют без регенерации 3-4 раза, после чего в нее добавляют $Na_2B_4O_7$ и AlF_3 соответственно 1 и 0,5% от массы смеси. Применение смеси позволяет реализовать нужную скорость процесса борирования и обеспечить постоянный фазовый состав во всем диапазоне концентраций. При меньшем содержании B_4C , $Na_2B_4O_7$ и AlF_3 скорость процесса борирования и его стабильность снижаются. При большем содержании указанных компонентов в боридном слое появляется фаза FeB , что увеличивает хрупкость созданного покрытия.

Пример. Пуансоны из стали X12M размерами 45 и 50 мм, закаленные до 58-62 HRC, подвергают борированию в смеси, содержащей, %: B_4C 8; $Na_2B_4O_7$ 2; AlF_3 2; Al_2O_3 88 при 1000 °С в течение 4 ч и при 1050 °С в течение 0,5 ч.

Процесс выполняют в контейнерах из стали X18H9T, герметизированных плавким затвором из крупки натрий-силикатного стекла. Нагрев контейнеров осуществляют в печи с воздушной атмосферой. По истечении времени выдержки контейнеры погружают на $\frac{2}{3}$ их высоты в холодную проточную воду и выдерживают в ней 40 мин. Затем контейнеры распаковывают и борированные пуансоны подвергают отпуску при температуре 200 °С в течение 1 ч.

В результате на пуансонах создается слой фазы, содержащей Fe_2B толщиной 95 мкм. Твердость основы 56-58 HRC. Средняя стойкость борированных пуансонов – 120 000 ударов; серийных, не подвергнутых борированию, – 20 000 ударов.

Безэлектролизное жидкостное борирование выполняют в расплавленной буре с добавлением 30-40% (мас. доля) карбида бора или 20% хлористого натрия и 30% силикомарганца. Процесс осуществляется в тигельных печах-ваннах при температуре 900 °С. За 5 ч глубина боридного слоя достигает 0,2 мм. В отличие от электролизного борирования этим способом можно создать достаточно равномерный борированный слой на деталях любой формы. Однако состав таких ванн быстро истощается. Добавлять карбид бора в ванну для корректирования состава нецелесообразно, так как это приводит к снижению жидкотекучести расплава. Повысить жидкотекучесть можно путем добавления в ванну нейтральной соли, но при этом снижается активность смеси в ванне. Поэтому до полного истощения состав смеси и ее активность следует регулировать комплексными, добавляя одновременно и борсодержащие компоненты и нейтральные соли.

Пропорциональность количества компонентов и их соотношений по массе должны определяться методами химического анализа или опытным путем, по качеству борированного слоя, образуемого за единицу времени в образце-свидетеле, обработанном в данной конкретной ванне. Метод позволяет получить однофазный твердый боридный слой, преимущественно насыщенный боридом Fe_2B .

Жидкостное электролизное борирование. В металлическом тигле расплавляют буру, постепенно загружаемую порциями по 8-10 кг. В расплав помещают обрабатываемую деталь и графитовый стержень. Деталь подключают к отрицательному полюсу (катоде) источника постоянного тока, графитовый стержень – к положительному полюсу (аноду). Электроды устанавливают после того, как уровень расплава в ванне достигнет $\frac{1}{4}$ высоты тигля. Концы электродов должны находиться на расстоянии не менее 100 мм от дна тигля и не менее 30 мм от его стенок. В электрододержатель подается охлаждающая вода, включается ток защиты тигля. Процесс обычно осуществляют при плотности тока 0,15-0,20 А/см² борлируемой поверхности и напряжении 10-14 В. По мере заполнения ванны силу тока повышают до установленного предела.

По достижении расплавом рабочей температуры (930-950 °С) в ванну плавно загружают детали и выдерживают в ней 2,5-3 ч. После такой выдержки глубина борированного слоя на детали достигает 0,15-0,20 мм. При выдержке до 6 ч можно получить слой толщиной до 0,35 мм. Дальнейшее увеличение времени выдержки, повышение температуры свыше 980 °С и плотности тока свыше 0,25 А/см² незначительно увеличивают глубину слоя, повышая его хрупкость. По окончании процесса ток выключают. Деталь извлекают из ванны, охлаждают (закачивают) на воздухе или в масле, промывают в кипящей воде 1-2 ч и подвергают отпуску по

режиму, принятому для данной стали. Перед борированием поверхность детали необходимо очистить от следов масла, окислы и других загрязнений.

Для защиты отдельных участков детали от борирования проводят гальваническое меднение или хромирование. Неполное погружение детали в ванну, как метод местного борирования, непригодно из-за сильного разъедания (эрозии) металла детали на границе раздела поверхности ванны и воздуха. Недостатки процесса жидкостного электролитного борирования – низкая стойкость тиглей и повышенный расход буры. С течением времени не весь выделяющийся бор участвует в формировании покрытия. Часть бора образует аморфный слой. Он «приваривается» к поверхности, ухудшает ее качество и препятствует адсорбции активного бора. Аморфный слой бора уносится из электролита вместе с изделием, но частично остается и в электролите, загрязняя его.

В результате при многократном использовании насыщающей среды в ней накапливается аморфный бор, который внедряется в слой боридов, создает пористость и ухудшает свойства боридного слоя.

Для повышения качества и стойкости боридного слоя к разрушению под действием динамических нагрузок электролиз расплавленных борсодержащих сред проводят в две стадии [а. с. 637462 (СССР)]. На первой стадии электролиз осуществляется при плотности тока на катоде 0,07-0,09 А/см² в течение 8-10 мин. За это время в поверхностном слое борлируемого металла образуются центры кристаллизации боридов, которые, сталкиваясь при росте, постепенно сливаются, соединяются в сплошной слой. На второй стадии плавно снижают плотность тока до нуля в течение 1,5-2 ч в зависимости от химического состава сплава. За это время происходит частичное “рассасывание” высокоборидной фазы, что способствует уменьшению внутренних напряжений и повышает сопротивляемость борированного слоя разрушению под действием динамических нагрузок.

Пример. В предварительно расплавленную в графитовом электролизере борсодержащую смесь (бура Na₂B₄O₇ + 20% NaF) помещают детали или инструмент, подключив положительный полюс источника тока к электролизеру, а отрицательный – к насыщаемым изделиям. Электролиз ведут при температуре 700-950 °С (в зависимости от состава среды и насыщаемого сплава) при катодной плотности тока 0,07-0,09 А/см² в течение 8-10 мин (первая стадия). По истечении этого времени плавно снижают ток в цепи электролиза в течение 1,5-2 ч до нуля (вторая стадия).

В результате борирования стали марки 45 этим способом в течение 2 ч толщина боридного слоя достигает 120-125 мкм. Количество фазы Fe₂B в структуре слоя достигает 90%, фазы FeB – 10%. Улучшается качество поверхности за счет уменьшения содержания высокобористой фазы, возрастает сопротивляемость разрушению под действием динамических нагрузок.

Увеличить толщину боридного слоя и его износостойкость можно следующим способом [а. с. 773140 (СССР)]. Через 8-10 мин после начала процесса электролиза при 900 °С в расплавленную среду вводят дополнительный электрод, подключенный к отрицательному полюсу дополнительного источника тока. Положительный полюс этого дополнительного источника тока присоединяют к насыщенным изделиям. Аноды поляризуют деталь и плавно повышают плотность тока на детали до 0,4-0,07 А/см².

В электролитах, содержащих в своем составе только буру и фтористый натрий, можно вести процесс борирования при температуре 700-800 °С. Сниже-

ние температуры борирования при улучшении качества диффузионного слоя обеспечивается при использовании электролита, содержащего, %: фтористого натрия 5-10, буры 30-40, фторбората натрия – остальное. При введении в электролит фторбората натрия изменяется химическое строение расплавленной смеси. За счет ионизации расплава уменьшается концентрация громоздких катионных и анионных группировок. Вследствие этого снижается температура плавления электролита для борирования с 694 до 400 °С. что позволяет проводить процесс диффузионного насыщения бором при температурах 500-600 °С. Такой электролит готовят следующим образом. Готовят компоненты смеси: 10% фтористого натрия, 40% буры и 50% фторбората натрия. Фтористый натрий и буру плавят в графитовом тигле. Затем в расплав вводят фторборат натрия. При борировании в этом электролите, например, быстрорежущей стали Р18 при температуре 560 °С, плотности катодного тока 0,1 А/см² в течение 1 ч на поверхности формируются качественные покрытия глубиной до 20 мкм и микротвердостью 1600-1800 НV.

Газовое борирование проводят в диборане В₂О₆. При нагреве до температуры более 500 °С диборан разлагается и выделяет атомарный бор, который диффундирует в поверхность детали. Процесс ведут при температуре 850 °С в газовой смеси, состоящей из 2-4% диборана и 98-96% водорода. В течение 4-5 ч можно создать боридный слой глубиной до 0,2 мм. Метод взрывоопасен. Его безопасность обеспечивается при использовании в качестве насыщающей среды смеси треххлористого бора (BCl₃) и аммиака или азота.

Борирование пастами. Составы паст, применяемых для борирования, приведены в табл. 38.

Активность борсодержащей пасты можно увеличить [а. с. 404903 (СССР)]. В целях активизации насыщающих свойств обмазки, повышения качества диффузионного слоя, проведения процесса борирования без применения высокотемпературного нагрева применяют пасту, содержащую, % (мас. доля): карбида бора 40-60; фтористого натрия 40-60.

В качестве связующего используют сульфитно-спиртовую барду. Толщина обмазки детали пастой 3-5 мм. Детали, покрытые пастой, сушат в течение 2 ч при 50 °С. Борирование проводят при 1000-1100 °С в течение 5-10 мин. Время выдержки при температуре борирования назначают в зависимости от требуемой глубины диффузионного слоя.

Нагрев борлируемых изделий осуществляют на установках ТВЧ и в обычных газопламенных или электрических печах.

В процессе борирования в металле формируется диффузионный слой, состоящий из боридов железа с микротвердостью 1600-2000 НV.

38. Составы паст, применяемых для борирования стали

Номер состава	Содержание компонентов, % (мас. доля)			Связывающий материал
	Карбида	Криолита	Буры	
1	50	50	-	Гидролизированный этилсиликат
2	55	45	-	20%-ный раствор жидкого стекла в воде
3	84	-	16	20%-ный раствор клея БФ-4 в ацетоне

Интенсифицировать процесс борирования стали в порошках и пастах можно применив состав, отличающийся повышенной насыщающей способностью [а. с. 685715 (СССР)]. Смесь содержит, % (мас. доля): аморфного бора 75-85; буры 10-20; тетрагидроборатов щелочных металлов 1-10. При использовании этой смеси в виде порошков или паст в металле возникают глубокие борированные слои. Борирование выполняют в течение 4-6 ч при 900-1000 °С. Толщина борированного слоя 0,06-0,25 мм, микротвердость 2000-2300 НВ.

Насыщение бором и серой

Боросульфидирование применяют для повышения стойкости инструмента и технологической оснастки из быстрорежущих, штампованных и других сталей.

Смесь, используемая для боросульфидирования, содержит, % (мас. доля): борного ангидрида 38-42; алюминия 24-31; борфтористого калия 28-33; фтористого аммония 0,5-1,5; серы 0,5-1,5 [а. с. 885343 (СССР)]. Процесс одновременного насыщения бором и серой в газах ведут в герметизированных контейнерах при 550-700 °С. Газы выделяются в результате взаимодействия компонентов. В качестве связующего используют сульфитно-спиртовую барду, гидролизированный этилсиликат, жидкое стекло, раствор клея БФ-2 в ацетоне или другие связующие, крепители, клеи или лаки. При приготовлении смеси используют способ, при котором предварительно восстанавливают борный ангидрид алюминием. В полученную смесь вводят остальные компоненты, готовят обмазку, наносят ее на стенки контейнера и сушат.

Введение в состав обмазки фтористого аммония и серы обеспечивает ее газофицируемость и создает необходимую газовую среду для протекания процесса газового боросульфидирования в интервале температур 550-700 °С. При низкотемпературном насыщении на обрабатываемой поверхности формируется диффузионный слой, состоящий из боридов Fe_2B , легированного серой. Присутствие серы снижает хрупкость слоя и коэффициент трения, повышает износостойкость и задиростойкость поверхностей упрочненных изделий. Пасту наносят на стенки контейнера и сушат при 70 °С. После загрузки деталей контейнер герметизируют плавким затвором на основе борного ангидрида.

Газовое низкотемпературное боросульфидирование стали У8 при 600 °С в течение 2 ч в контейнере, футерованном приведенным составом, обеспечивает образование диффузионного слоя толщиной до 10 мкм, преимущественно состоящего из боридов Fe_2B , легированных серой, и отличающегося пониженной (до двух баллов) хрупкостью.

Насыщение бором и хромом

Борохромирование осуществляют с целью повышения износостойкости деталей, работающих в тяжелых условиях при знакопеременных нагрузках и подвергающихся абразивному изнашиванию, а также для увеличения стойкости режущего инструмента. Для проведения процесса борохромирования предлагается состав, содержащий, % (мас. доля): хрома 15-20; фтористого калия 4-5; титана 3-8; карбида бора – остальное [а. с. 783359 (СССР)].

Борохромирование проводят либо в вакуумной печи, либо в герметично закрытом контейнере. Износостойкость деталей после борохромирования увели-