

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 газофидируемость 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-

чивается примерно в 1,5-1,9 раза по сравнению с борированными деталями. Хрупкость борированного слоя снижается.

Стойкость деталей, в частности штампов, можно повысить, используя для борирования (борохромирования) состав по а. с. 765398 (СССР), содержащий, % (мас. доля): хрома 1,4-3,0; буры 1,5-5,0; карбида бора – остальное. Компоненты смеси прокаливают в сушильном шкафу: хром (Cr) при 300-400 °С в течение 2 ч (масса кристаллизационной воды составляет 0,9%); буру ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) при 300-400 °С в течение 2 ч (масса кристаллизационной воды составляет 44%); карбид бора ( $\text{B}_4\text{C}$ ) при 300-400 °С в течение 2 ч (масса кристаллизационной воды составляет 0,9%). После прокаливания компоненты взвешивают согласно массовому или процентному содержанию в смеси. Перед употреблением смесь измельчают и тщательно перемешивают. Порошок насыпают в контейнер, укладывают детали. Сверху снова насыпают порошок слоем 20-30 мм, после чего контейнер закрывают крышкой и герметизируют.

При введении в борсодержащую смесь 1,4-3% хрома улучшаются механические свойства обрабатываемых поверхностей металлов. Появляется возможность создавать диффузионные покрытия сложного состава, обладающие высокими физико-механическими свойствами, в том числе коррозионной стойкостью поверхностей упрочненных деталей.

**Пример.** Упрочнить пуансон и матрицу из стали У8 в смеси порошков, содержащей, % (мас. доля): технического карбида бора 91; буры технической 6; порошка хрома 3. Борохромирование осуществляют в течение 5-6 ч. Поверхность упрочненных образцов высокого качества, толщина диффузионного слоя 150-170 мкм, слой равномерный, плотный, без пор и трещин, микротвердость 2000-2200 НВ. Насыщающая способность смеси без снижения ее активности – 4-5 циклов. Состав позволяет образовать равномерный и плотный диффузионный слой в структуре металла и устраняет *налипание* смеси к *поверхности* в ходе процесса.

Электролизное диффузионное борохромирование может быть проведено с использованием смеси, содержащей, % (мас. доля): борного *ангидрида* 75-80; *фтористого* натрия 12-22; оксида хрома 3-8 или оксида буры 95-97; оксида хрома 3-5; плотность тока на катоде 0,15-0,2 А/см<sup>2</sup>; рабочая температура 850-900 °С. При этой температуре часто образуется в прикатодной зоне осадок – шлам, загрязняющий электролит, уменьшающий его жидкотекучесть, электрическую проводимость, насыщающую способность. В результате на поверхности металлов формируются неравномерные по глубине покрытия. Для исключения указанного недостатка в насыщенную струю электролита, в состав которой входят бура и оксид хрома, дополнительно вводят фтористый натрий при следующем соотношении компонентов, % (мас. доля): оксид хрома 5-15; фтористый натрий 17-19; бура – остальное [а. с. 608849 (СССР)].

Благодаря введению фтористого натрия изменяется строение расплава смеси. Уменьшаются катионные и анионные группы за счет ионизации и, как следствие, уменьшается вязкость, увеличивается проводимость расплава. При указанном соотношении компонентов бура с фтористым натрием образуют эвтектику, плавящуюся при 694 °С и имеющую максимальную электрическую проводимость (при 900 °С удельная электрическая проводимость равна 80 См/м), минимальную вязкость. Введение в расплав оксида хрома менее 5% нецелесообразно, так как в этом случае процесс химико-термической обработки сдвигается в об-

ласть борирования, т. е. в покрытии формируются лишь бориды железа FeB и Fe<sub>2</sub>B. Введение в эвтектический расплав более 15% оксида хрома в процессе электролиза усиливает скорость и количество образования шлама, затрудняющего процесс химико-термической обработки.

Для подготовки насыщающей смеси используют эвтектическую смесь, состоящую из буры и фтористого натрия, и плавят ее в графитовом тигле. Затем вводят в расплав оксид хрома. Расплав перемешивают до полного растворения оксида хрома. В приготовленной таким образом насыщающей смеси проводят электролизное борохроммирование деталей в течение 2 ч при температуре 900 °С, катодной плотности тока 0,15 А/см<sup>2</sup>, удельной электрической проводимости среды 38-55 См/м. В результате процесса формируется борохромовый слой толщиной 100-130 мкм. Шлам на катоде не образуется.

**Борохроммирование мартенситостареющих сталей.** Прочностные характеристики деталей машин, элементов пресс-форм для литья под давлением, изготавливаемых из мартенситостареющих сталей, повышают борированием и последующим хромированием при температуре 1050-1100 °С в составе, содержащем, % (мас. доля): хрома 25-75; оксида алюминия 70-20; хлористого аммония 5. Борохроммирование в этом составе придает поверхностному слою жаропрочность и износостойкость. Однако слой охрупчивается и в нем появляются трещины из-за различия термических коэффициентов линейного расширения слоя и основного металла (матрицы).

Активность состава и жаростойкость диффузионного слоя могут быть увеличены при использовании насыщающей смеси, содержащей, % (мас. доля): хрома 35-45; ниобия 10-20; цинка 1-3; оксида алюминия 30-50; хлористого аммония 1-5 [а. с. 668974 (СССР)].

Введение порошка цинка в насыщающую смесь позволяет снизить температуру диффузионного насыщения металла хромом до 900-950 °С, уменьшить продолжительность процесса до 1-2 ч, способствует диффузии хрома в боридный слой. Такой режим насыщения снижает возможность образования карбонитридной сетки по границам аустенитных зерен и одновременно не вызывает их роста.

Введение ниобия в смесь приводит к образованию в поверхностном упрочняемом слое металла не только боридов хрома, но и боридов ниобия и практически устраняет возможность возникновения в слое трещин после охлаждения. Значение коэффициента термического линейного расширения диффузионного слоя приближается к значению этого коэффициента для мартенситостареющей стали; так, образующиеся бориды ниобия и хрома имеют температурные коэффициенты линейного расширения, соответственно равные  $7,9-8,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и  $11,1-12,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

**Пример.** После борирования мартенситостареющей стали в смеси карбида бора и буры при 830 °С в течение 2 ч проводят хромирование в контейнере с плавким затвором при 930 °С в течение 1 ч.

Диффузионному борированию можно подвергать не только стальные детали, но и детали из других металлов, в том числе из цветных, если существует необходимость повысить их износостойкость. Смесь для борирования титана и его сплавов [а. с. 602602 (СССР)] содержит, % (мас. доля): порошка титана 30-40; фторида натрия 2-3; оксида бора 30-40; оксида алюминия – остальное. Процесс насыщения

бором титана и его сплавов длится 2- 6 ч при температуре 750-1000 °С. Образующийся боридный слой имеет хорошую структурную связь с основным металлом и состоит преимущественно из боридов титана TiB, TiB<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>B<sub>5</sub>. Микротвердость борированной поверхности 2500-2800 HV.

Приведенные способы позволяют в поверхностном слое металла довести концентрацию дополнительно легирующих элементов до количества, составляющего не более 4-20% от концентрации боридов, содержащихся в поверхностном слое.

Такое содержание легирующего элемента в поверхностном слое часто недостаточно для изделий, работающих в особо жестких условиях эксплуатации (при повышенных температуре и давлении, высоком содержании абразива в среде и т. д.). Повысить износостойкость борлируемых поверхностей изделий благодаря увеличению концентрации легирующих элементов в поверхностном слое, а также толщины слоя можно, используя высокотемпературный нагрев и выдержку в порошковой среде, содержащей в качестве насыщающего агента диборид легирующего элемента, а также активатор и инертный разбавитель. Процесс диффузионного насыщения в таких средах осуществляют двухступенчато, с выдержкой при 800-900 °С в течение 1 ч и при 1000-1050 °С в течение 2 ч. Двухступенчатый нагрев способствует активации атомов бора уже на первой ступени нагрева. На этой стадии бор почти полностью диффундирует в поверхностный слой металла обрабатываемого изделия.

Нагрев до температуры второй ступени активизирует атомы легирующих элементов, например, титана, циркония и др., проявляющих свою диффузионную активность при более высокой температуре, чем атомы бора. При этом атомы бора не препятствуют проникновению атомов легирующего элемента в поверхностный слой металла, так как они уже почти полностью диффундировали в него на первой ступени нагрева. Концентрация легирующего элемента и глубина его проникновения в поверхностный слой зависят от времени выдержки на второй ступени нагрева.

**Пример.** Детали, изготовленные из сталей 45X и ШХ15, обрабатывают в порошковой среде, содержащей 10% диборида хрома, титана или циркония, 3% активатора и 87% инертного разбавителя. Нагрев осуществляют в контейнере по двухступенчатому режиму с выдержкой, каждой партии деталей при температуре 800-900 °С в течение 1 ч, а на второй ступени нагрева – при температуре 1000-1050 °С в течение 2 ч. В результате такой обработки повышается концентрация легирующего элемента в поверхностном слое на 15-20%, толщина слоя увеличивается примерно в 1,5 раза.

Для интенсивного местного диффузионного борирования поверхностей крупных деталей, работающих в условиях истирания и ударных нагрузок при 500-850 °С, без разборки изделия, непосредственно в период его эксплуатации (например, на деталях дробильных машин, башмаках коксовыткатывателей, желобах грохотов и др.) может быть использован способ [а. с. 784698 (СССР)], при котором на поверхность упрочняемого металла наносят энерговыделяющую пасту, состоящую из оксида железа и алюминия в смеси с диффузионно активной борсодержащей составляющей. Паста воспламеняется (поджигается). В процессе горения из борсодержащего вещества пасты выделяется диффузионно активный бор, насыщающий обрабатываемую поверхность, в результате чего происходит борирование. В качестве борсодержащей составляющей используют бор, ферробор или оксид бора.

На металлическую поверхность наносят слой пасты, содержащей ферробор или оксид бора, из расчета 0,9-4,8% бора в смеси с оксидом железа и алюминия. При горении пасты образуется ферроборное покрытие, металлургически связанное с основой. Поверхность, на которую наносят покрытие, может быть из черного металла и иметь любую конфигурацию. По периметру обрабатываемой поверхности устанавливают экран из огнеупорного материала.

В ряде случаев сверху экрана помещают графитовые пластины, в одной из которых оставлено отверстие для введения заряда. Пластины служат для предотвращения выплескивания вещества заряда, удержания теплоты реакции заряда и более полного ее использования для образования покрытия. Заряд воспламеняют обычными способами.

Кроме алюминия в таких пастах топливом могут служить магний, кальций, кремний или сплав кальция с кремнием. Топливо можно частично заменять на алюминиевый порошок. Заряд состоит приблизительно из трех частей оксида железа, предпочтительно  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (может быть взят другой оксид железа –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Ферробор вводят в виде дробинки. Покрываемую поверхность металла целесообразно предварительно нагреть до 780-1100 °С. В результате экзотермической реакции образуется плотный металлический слой покрытия, металлургически связанный с основанием. Менее плотный слой шлака собирается сверху металлического слоя.

После завершения реакции графитовые пластины удаляют с огнеупорного экрана. На корку шлака помещают слой песка, шамотного порошка или другого подобного материала. Расплав покрытия начинает затвердевать со дна. Это способствует образованию прочного беспористого слоя. Поверхность изделия может быть охлаждена до того, как твердый поверхностный слой затвердеет. Разбив шлак, его удаляют с поверхности.

Ферроборное покрытие в основном содержит 20-90%  $\text{Fe}_2\text{B}$ , предпочтительно 45-80%  $\text{Fe}_2\text{B}$ , но лучше 60-80%  $\text{Fe}_2\text{B}$  и имеет толщину 2,5-6,2 мм.

Покрытие может быть получено не только на стальной поверхности, но и на меди, олове, никеле, хrome, кобальте, молибдене, латуни, бронзе, различных ферросплавах и легированных сталях.

### Насыщение бором и медью

Комплексное диффузионное насыщение поверхности металла соединениями бора и меди, выполняемое для увеличения толщины диффузионного слоя и повышения его пластичности в условиях эксплуатации при температуре до 850-900 °С, называют *боромеднением*. Процесс используют при упрочнении штампового инструмента для горячей штамповки. Боромеднение проводят до основной термической обработки. Стойкость боромедненных штампов, например, изготовленных из стали 7ХЗ, в сравнении со стойкостью закаленных штампов из этой же стали повышается до 4 раз.

Смесь для боромеднения содержит 96-98%  $\text{B}_4\text{C}$  и 2-4%  $\text{Cu}$ . Перед приготовлением смеси карбид бора прокаливают при температуре 400-450 °С в течение 1 – 1,5 ч. Режим боромеднения: температура 910-920 °С, время выдержки с момента достижения рабочей температуры в контейнере 6 ч, охлаждение в печи до 400-450 °С, затем – на воздухе до температуры не ниже 50-80 °С. После выгрузки из контейнера детали очищают от следов карбида бора сухой ветошью. Для повышения