

# ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМЕСИ ДЛЯ БОРИРОВАНИЯ НА ЕЕ НАСЫЩАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ

Л. И. Федоренкова, В.И. Мостовой, Е.С. Скорбященский, Г.П. Федина

*Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара*

Получение смеси для борирования с высокой насыщающей способностью являются важными составляющим звеном в малоотходном процессе химико-термической обработки (ХТО) в порошках, способствующем созданию износостойких покрытий на сталях более экономичным способом. Стабильность свойств вещества в значительной мере определяет длительность использования этого вещества в технологиях, особенно для веществ со сложным составом. Карбид бора считают [1] веществом такого сложного состава. По закону термодинамики, для чистого карбида бора изменение состава может происходить при температурах 2200°C и выше[2]. Однако, как оказалось процесс превращения в карбиде бора происходит и при 900-1000°C [3]. При повторном действии таких температур превращения в карбиде бора, который используют в качестве основного компонента насыщающей среды при борировании, влияют на насыщающую способность смеси для борирования.

С целью экономии дорогостоящего карбида бора в данной работе проведено исследование насыщающей способности боризатора после многократного использования, восстановленного путем декапирования и обогащения активными элементами.

Для исследования насыщающей способности смеси для борирования стальных изделий из стали 45 использовали составы, представленные в табл.1, 3.

*Таблица 1*

*Состав насыщающей смеси для борирования*

№	Состояние боризатора *	Результаты р/а
1	100% В <sub>4</sub> С технического	В <sub>4</sub> С, В <sub>13</sub> С <sub>2</sub> , В <sub>12</sub> С <sub>3</sub>
2	**Отработанный боризатор с добавками активаторов 2% и присыпкой на детали свежего В <sub>4</sub> С	В <sub>4</sub> С, С <sub>8</sub> , В, В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> , В <sub>13</sub> С <sub>2</sub> , С <sub>60</sub>
3	Добавка 10% В <sub>4</sub> С и 1,5% активаторов в отработанный боризатор	В <sub>4</sub> С, С <sub>8</sub> , В, В <sub>13</sub> С <sub>2</sub> , графит, NaF
4	Декапированный 2-хкратно отработанный непросеянный боризатор	графит, В <sub>13</sub> С <sub>2</sub> , В <sub>4</sub> С
5	Декапированный многократно отработанный, спеченный боризатор (стеклоподобные окатышки)	С <sub>8</sub> , В, В <sub>4</sub> С, В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> , В <sub>6</sub> сС
6	Декапированный многократно отработанный, просеянный боризатор (с графитом)	С <sub>8</sub> , В <sub>13</sub> С <sub>2</sub> , В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> , В, В <sub>6</sub> сС, В <sub>4</sub> С, графит
7	Многократно отработанный, просеянный боризатор	С <sub>8</sub> , В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> , В <sub>4</sub> С, В, В <sub>13</sub> С <sub>2</sub> .

\* боризатор – порошковая смесь, состоящая из В<sub>4</sub>С, активаторов (1,5-2%NaF, 1,5-2%NaCO<sub>3</sub>), древоугольного карбюризатора;

\*\*отработанный боризатор – борирующая смесь после ХТО с удаленными остатками древоугольного карбюризатора.

Состав смесей для борирования исследовали с помощью химического и рентгеноструктурного анализов. ХТО стали 45 проводили в составах в указанных в табл. 1, 3 при температуре 950°C в течение 4,5 часа. Полученные покрытия исследовали с помощью оптического микроскопа НЕОРНОТ – 21. Насыщающую способность борирующей смеси определяли по глубине боридного слоя.

Результаты рентгеноструктурного, химического и металлографического анализов приведены в табл. 1, 2, 3, на рис. 1, 2.

Таблица 2

*Результаты металлографического анализа образцов из стали 45 после ХТО в смесях для борирования, указанных в табл. 1*

№	Толщина боридного слоя, мкм	% FeB	Толщина подслоя, мкм
1	125-150,	30-28%,	800-900
2	80-150	30-28%	800-850
3	70-150	30-35%	-
4	150-220,	40%	650-700
5	65 – 120	30-40%,	700-800
6	95-125	30-40%,	700-800
7	75-160	50-60%	700-800

Рассматривали химический и количественный фазовый анализ, где в качестве элементов смеси, определяющих ее насыщающую способность, выступает графит. Метод определения углерода непосредственно по реакции окисления - восстановления между углеродом и хромом путем определения восстановленного хрома дал сходные результаты с количественным фазовым анализом (табл. 3).

Таблица 3

*Химический и фазовый анализы насыщающих смесей для борирования.*

№	Состояние боризатора	Химический анализ	Количественный фазовый анализ	
		графит, %	графит, %	Аморфная составляющая, %
1	2-хкратно отработанный боризатор, непросеянный	37,6	37,5	65
2	Декапированный 2-хкратно отработанный непросеянный боризатор	39,8	39,7	7
3	Многократно отработанный, просеянный боризатор	-	64,2	38
4	Декапированный, многократно отработанный, просеянный боризатор (с графитом)	-	81,78	9
5	Многократно отработанный, спеченный боризатор (стеклоподобные окатыши)	29,4	29,5	31
6	Декапированный многократно отработанный, спеченный боризатор (стеклоподобные окатыши)	32,5	31,3	20

В образце смеси № 3 в табл. 3 преобладает углеродная компонента в смеси (64,2% графита) с кристаллической и аморфной составляющей. Это указывает на то, что здесь кроме графита присутствуют другие структуры углерода (табл. 1) или, например, аморфный углерод. После декапирования данной смеси (табл. 3, №4) наблюдается снижение аморфной составляющей за счет вымывания значительной доли окиси бора и аморфного углерода.

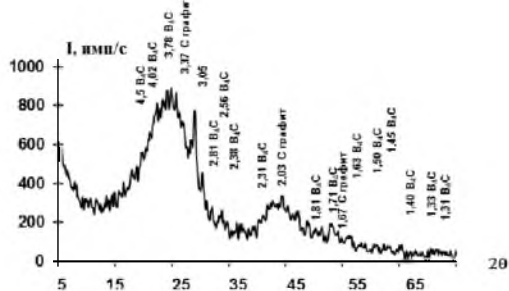


Рис. 1 Дифрактограмма образца борирующей смеси после 2-х кратной отработки до декапирования

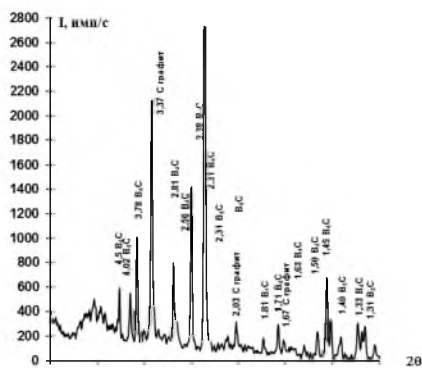


Рис. 2 Дифрактограмма образца борирующей смеси после 2-х кратной отработки после декапирования

Наличие аморфной составляющей, установленное методом количественного фазового анализа для насыщающих смесей (табл. 3), является показателем состояния этих смесей и отражает влияние декапирования на их состояние. После декапирования количество аморфной составляющей в целом снижается. Значительное снижение аморфной составляющей после декапирования наблюдается для двухкратно отработанной смеси и сравнительно небольшое для спеченной многократно отработанной смеси.

Сравнение дифрактограмм, снятых с образцов отработанной борирующей смеси до и после декапирования, показывает наличие аморфной и кри-

сталлической составляющих, изменение фазового состава исследуемых смесей (рис.1, 2). Профиль рентгенограммы на рис. 1 обеспечивается за счет присутствия в исследуемой смеси стекловидной составляющей с  $B_2O_3$ . При этом результаты металлографического анализа показывают, что глубина боридного слоя после ХТО образцов из стали 45 в смеси без декапирования меньше, чем в смеси после декапирования (табл.2). То есть в данном случае декапирование отработанной (не многократно) борирующей смеси способствует увеличению ее насыщающей способности. В случаях же с многократно отработанной спеченной борирующей смесью декапирование не способствует увеличению насыщающей способности (табл. 2), поскольку, как было сказано выше снижение аморфной составляющей сравнительно небольшое.

Насыщающая смесь при повторном использовании обновляется введением порций карбида бора (15%), активаторов (3%), древоугольного карбюризатора (7%). В состав отработанного боризатора входят окислы натрия, окислы бора, бор аморфный, углеродные соединения (графит, сажа,  $C_8$ , возможно фулереноподобные структуры). Свежий карбид бора содержит соединения  $B_{13}C_2$ ,  $B_{12}C_3$ . Оксиды ( $Na_2O_2$ ,  $BaO$ ) щелочных металлов являются поверхностно активными веществами (ПАВ), очищающими поверхность стали от накопления сажи. Обогащенный бором карбид бора  $B_{15}C_2$ ,  $B_{17}C_2$  нестабилен и от него легко отделяется бор, который вступает в реакцию с активаторами:  $Na_2O_2 + B \rightarrow Na_2O + BO$ . Реакция  $3BO \rightarrow B_2O_3 + B$  приводит к образованию на поверхности стали  $B_2O_3$ . Сплошная пленка из  $B_2O_3$  может вообще заблокировать процесс диффузии бора при ХТО, но газ  $CO$  через реакцию  $CO + B_2O_3 \rightarrow B_2O_2 + CO_2$  активирует диффузионный процесс. Кроме того, процесс насыщения активируется при наличии реакций типа:  $6NaF + B_2O_3 \rightarrow 2BF_3 + 3Na_2O$ ;  $2BF_3 \rightarrow 2B + 3F_2$ . Следует заметить, что низкое содержание активаторов (меньше 1%), а также повышение содержания  $Na_2CO_3$  до 10%, а  $NaF$  до 5% не дает желаемого качества поверхности при ХТО. Если количество карбюризатора борирующей смеси больше 20%, то изменяется фазовый состав диффузионного слоя в сторону уменьшения слоя боридов и увеличения подслоя, как при бороцементации.

### Выводы

Результаты, полученные в ходе исследования по регенерации отработанного боризатора, позволяют выбрать оптимальный способ регенерации борирующей смеси, при котором повышается ее насыщающая способность. Применение предлагаемых составов, относящихся к малоотходным производствам возможно на любом термическом участке инструментального производства.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Зубович И.А. Неорганическая химия. М.: Наука. – 1989. – 452 с.
- 2 Кислый П.Л. и др. Карбид бора. К.: Наукова думка. – 1988. – 216 с.
- 3 Химические свойства и методы анализа тугоплавких соединений. К.: Наукова думка. – 1969. – С. 26-31.