

5

10

## Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy borowanej na stopach żelaza

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy borowanej na stopach żelaza.

15

Borowanie jest to metoda ciepłno – chemicznego utwardzania powierzchniowego, którą można stosować do materiałów metalicznych, głównie stopów żelaza (stali) a także stopów metali nieżelaznych i cermetali. Proces ten polega na dyfuzyjnym nasyceniu borem warstwy powierzchniowej. Skutkiem dyfuzji boru jest utworzenie w niej związków boru z metalem osnowy, borków. W przypadku stali są to borki żelaza o różnej stechiometrii i właściwościach –  $FeB$  i  $Fe_2B$ . Proces borowania można prowadzić w ośrodkach stałych, ciekłych i gazowych. Źródłem boru są jego związki z chlorem lub wodorem, związki toksyczne i niekorzystnie wpływające na środowisko naturalne.

20

25

Proces dyfuzyjnego borowania stali jest metodą obróbki ciepłno-chemicznej, która zapewnia znaczne podwyższenie trwałości części maszyn i znajduje coraz szersze zastosowanie w przemyśle. Warstwy borowane powstałe w wyniku tego procesu cechują się bardzo dużą odpornością na ścieranie (przy niskim współczynniku tarcia) i są zwykle stosowane, gdy smarowanie jest niewielkie lub gdy nie może być w ogóle stosowane. Duża twardość warstw borowanych do 2000 HV, duża odporność korozyjna w wodnych roztworach kwasów nieorganicznych i organicznych a także w roztworach soli i zasad stanowią ich zalety [1]. Ponadto warstwy borowane charakteryzują się niezmiennością wysokiej twardości w podwyższonych temperaturach, przy jednoczesnym zachowaniu korzystnych ich właściwości. Można je zaliczyć do warstw żaroodpornych i żarowytrzymałych.

30

35

Aktualnie borowanie odbywa się w ośrodkach gazowych, ciekłych (kąpiele solne) oraz w ośrodkach stałych (w proszkach lub pastach).

Borowanie gazowe przeprowadza się w szczelnych retortach w atmosferze złożonej z chlorku boru lub borowodoru oraz gazu nośnego (azot, wodór lub argon) w dość szerokich zakresach temperatur procesu (rzędu 800-1100°C) [2].

40

Ten sposób borowania uważany jest za nowoczesny i energooszczędny, z powodu możliwości sterowania i kontroli procesu, równomierności uzyskiwanych warstw dyfuzyjnych oraz czystości powierzchni obrabianych elementów. Do wad zaliczamy: stosowanie kosztownych urządzeń oraz to, że nie można stosować bezpośredniego hartowania z temperatury borowania, ponieważ gazowe związki boru są wybuchowe, korozyjne i bardzo toksyczne [3].

45

Borowanie w ośrodkach ciekłych, czyli kąpielach solnych, gdzie nagrzewanie przeprowadza się przez zanurzenie elementu na określony czas w kąpeli solnej lub metalowej zawierającej związki boru o odpowiednio wysokiej temperaturze i następne ostudzenie w wodzie. Grubość warstwy borowanej reguluje się czasem zanurzenia przedmiotu stalowego w kąpeli oraz temperaturą kąpeli. Zaletą metod kąpielowych jest 5 wytworzenie dyfuzyjnej warstwy borowanej w trudno dostępnych miejscach elementów o skomplikowanych kształtach, skrócenie czasu obróbki i możliwość bezpośredniego hartowania. Wadą metod kąpielowych jest szkodliwość kąpeli i jej oparów dla zdrowia i środowiska, niszczenie tygli oraz konieczność oczyszczania elementów z resztek soli.

10 Borowanie w ośrodkach stałych, (proszkach i pastach) jest najbardziej rozpowszechnionym i nie skomplikowanym sposobem borowania dyfuzyjnego. Nie wymaga specjalnych urządzeń z wyjątkiem skrzynek żaroodpornych, do których ładuje się do elementy wraz z mieszanką borującą, następnie skrzynki z detalami wygrzewa się w komorze pieca przez kilka godzin w odpowiednio wysokiej temperaturze. 15 Mieszanka borująca składa się zwykle ze sproszkowanych składników: węgliku boru lub żelazo-boru z dodatkiem aktywatorów oraz wypełniacza. Natomiast w skład past do borowania mogą wchodzić mieszaniny węgliku boru i kriolitu, związanych szkłem wodnym lub klejami organicznymi [3]. Zaletą metody borowania w ośrodkach stałych jest 20 łatwość obsługi oraz stosunkowo niska szkodliwość procesu dla zdrowia człowieka i środowiska. Wadą jest trudność wytworzenia dyfuzyjnej warstwy borowanej w trudno dostępnych miejscach elementów o skomplikowanych kształtach, długi czas procesu borowania (rzędu 8-10 godzin). Do wad należy zaliczyć również czasochłonność przygotowania elementów do procesu (układanie i zasypywanie elementów w skrynkach) jak i wyjmowanie elementów po procesie.

25 Wyżej wymienione klasyczne metody dotyczące nasycania warstwy powierzchniowej borem elementów stalowych znajdują się obecnie w grupie technologii, które wykazują najłabsze perspektywy rozwojowe. Ze względu na ograniczoną efektywność procesu, wysokie koszty lub niekorzystny wpływ na środowisko tych klasycznych technologii, należy liczyć się z ich całkowitym wycofaniem z zastosowań 30 przemysłowych [3].

Celem wynalazku jest opracowanie nowej bezpiecznej dla obsługi i środowiska oraz łatwej metody uzyskania dyfuzyjnej warstwy borowanej o dobrych właściwościach mechanicznych i chemicznych.

35 Przedmiotem wynalazku jest nowy sposób wytwarzania warstwy borowanej na stopach żelaza, w którym jako źródło boru wykorzystuje się chemicznie lub elektrochemicznie na nich wytworzoną powłokę Ni-B.

40 Korzystnie sposób wg wynalazku zawiera następujące etapy:

- 1) wytworzenie powłoki stopowej Ni-B elektrochemicznie lub metodą redukcji chemicznej z wodnego roztworu kąpeli o składzie: chlorek niklu  $\text{NiCl}_2$ , borowodórek sodu  $\text{NaBH}_4$ , etylenodiamina  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  wodorotlenek sodu  $\text{NaOH}$  oraz azotan ołowiu  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  i nałożenie tej powłoki na powierzchnię 45 elementu ze stopu żelaza,
- 2) nagrzanie metalowego elementu ze stopu żelaza z nałożoną chemicznie lub elektrochemicznie powłoką Ni-B do temperatury  $850-1100^\circ\text{C}$  w próżni lub atmosferze ochronnej i wygrzewanie w tych warunkach przez co najmniej 2

godziny celem uruchomienia dyfuzji boru z powłoki w głąb materiału i utworzenia w nim warstwy dyfuzyjnej borowanej.

5 Zastosowanie etylenodiaminy ma na celu spowolnienie reakcji redukcji, chlorek niklu jest źródłem jonów Ni, borowodorek sodu jest stosowany jako reduktor zaś azotan ołowiu pełni rolę stabilizatora reakcji.

10 Obróbka cieplna w atmosferze ochronnej lub w próżni elementów z wcześniej utworzoną chemicznie powłoką Ni-B oraz procesy wygrzewania w zadanych temperaturach, uruchamiające dyfuzję boru do podłoża, spowodują utworzenie w nim dyfuzyjnej warstwy borowanej. Proponowana nowa metoda borowania stopów żelaza umożliwi dodatkowo przeprowadzenie zabiegów obróbki cieplnej kształujących mikrostrukturę i właściwości podłoża np. hartowania, wykorzystując parametry czasowo-temperaturowe nasycania dyfuzyjnego borem.

15 Wykonywanie nasycania warstwy powierzchniowej elementów stalowych borem ze stałego źródła boru, które znajduje się w powłoce galwanicznej nałożonej chemicznie, przynosi szereg korzyści w porównaniu do stosowanych obecnie rozwiązań, zwłaszcza w zakresie ekonomiki procesu, łatwości obsługi oraz ochrony środowiska. Proces 20 wytworzenia warstwy borowanej przebiega w warunkach nieszkodliwych dla środowiska i jest nieskomplikowany pod względem technologicznym. Warstwa borowana tworzy się niezależnie od geometrii obrabianego elementu, dzięki czemu uzyskuje się równomierną warstwę dyfuzyjną borowaną we wszystkich miejscach, także na elementach ze stopów 25 żelaza o skomplikowanych kształtach.

#### 26 PRZYKŁAD WYKONANIA WYNAŁAZKU

Proces nasycania warstwy powierzchniowej elementów stalowych borem został przeprowadzony na prostopadłościennych próbkach o wymiarach 25x20x5mm 30 wykonanych z żelaza Armco oraz ze stali konstrukcyjnej stopowej. Na wyżej wymienione próbki naniesiono powłokę stopową Ni-B metodą redukcji chemicznej. Przed procesem próbki były odtłuszczane oraz aktywowane palladem. Na powierzchni próbek naniesiono metodą redukcji chemicznej powłokę stopową Ni-B. Powłoki stopowe nikiel-bor wytwarzano w wieloskładnikowym roztworze ciekłym, gdzie podstawowymi składnikami kąpieli były: wodorotlenek sodu NaOH, chlorek niklu NiCl<sub>2</sub> oraz reduktor 35 borowodorek sodu NaBH<sub>4</sub>. Aby spowolnić reakcję pomiędzy chlorkiem niklu i borowodorkiem sodu zastosowano środek kompleksujący w postaci etylenodiaminy C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Jako stabilizator reakcji zastosowano azotan ołowiu Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Proces osadzania powłok Ni-B prowadzony był w kąpieli o temperaturze 90°C, w czasie 2 h.

40 Następnie na próbkach z osadzoną chemicznie powłoką Ni-B przeprowadzono procesy obróbki cieplnej w piecu próżniowym w temperaturze 1000°C.

W celu potwierdzenia obecności warstwy dyfuzyjnej borowanej powstałej ze stałego źródła boru w powłoce galwanicznej na próbkach wykonanych z żelaza Armco oraz ze stali konstrukcyjnej stopowej przeprowadzono badania mikrotwardości oraz 45 mikrostruktury.

## OBJAŚNIENIE ILUSTRACJI

Fig. 1 Mikrostruktura warstwy dyfuzyjnej borowanej na próbce z żelaza Armco poddanej obróbce sposobem wg według Etapu 1 i 2.

5

Fig. 2. Mikrostruktura żelaza Armco z wynikami mikrotwardosci poszczególnych strefach dyfuzyjnych próbki obróbce sposobem według wynalazku. STREFA 1- powłoka niklowa, STREFA 2 – warstwa przypowierzchniowa, STREFA 3 – dyfuzyjna warstwa borków, STREFA 4 – rdzeń.

10

Fig. 3 Mikrostruktura warstwy dyfuzyjnej borowanej na próbce ze stali stopowej 40H poddanej obróbce sposobem wg według Etapu 1 i 2.

Fig. 4. Mikrostruktura próbki ze stali stopowej 40H z wynikami mikrotwardosci poszczególnych strefach dyfuzyjnych próbki obróbce sposobem wg wynalazku. STREFA 1- powłoka niklowa, STREFA 2 – warstwa przypowierzchniowa, STREFA 3 – dyfuzyjna warstwa borków, STREFA 4 – rdzeń.

15

## BADANIA MIKROSTRUKTURY WARSTWY DYFUZYJNEJ

20

### BADANIE I - żelazo Armco

Badania mikrostruktury warstwy dyfuzyjnej borowanej na próbce wykonanej z żelaza Armco przeprowadzono za pomocą mikroskopu stereoskopowego KEYENCE INTERNATIONAL NV/SA. Obserwacje metalograficzne mikrostruktury powłoki Ni-B oraz warstw dyfuzyjnych wykonano na zglądach metalograficznych polerowanych i trawionych 2% kwasem azotowym. Obraz mikrostruktury warstwy dyfuzyjnej borowanej próbki żelaza Armco przedstawiono na Fig.1.

25

Mikrotwardość określano przy obciążeniu 0,01 kG za pomocą twardościomierza DuraScan 70. Wyniki pomiarów mikrotwardości (średnia z 5 pomiarów) metodą Vickersa w powłoce niklowe i dyfuzyjnej warstwie borowanej otrzymanej po obróbce sposobem według Przykładu 1 na żelazie Armco przedstawiono na rysunku 2.

30

### BADANIE II - stal stopowa 40H

Badania mikrostruktury dyfuzyjnej warstwy borowanej na stali stopowej 40H przeprowadzono za pomocą mikroskopu stereoskopowego KEYENCE INTERNATIONAL NV/SA. Obserwacje metalograficzne mikrostruktury powłoki Ni-B oraz warstw dyfuzyjnych wykonano na zglądach metalograficznych polerowanych i trawionych 2% kwasem azotowym. Obraz mikrostruktury warstwy dyfuzyjnej borowanej próbki ze stali 40H przedstawiono na Fig.3.

40

Mikrotwardość określano przy obciążeniu 0,01 kG za pomocą twardościomierza DuraScan 70. Wyniki pomiarów mikrotwardości (średnia z 5 pomiarów) metodą Vickersa w powłoce niklowej i dyfuzyjnej warstwie borowanej otrzymanej po obróbce według Schematu1 na stali stopowej 40H przedstawiono na Fig. 4.

45

Tabela1:

- 5 Wyniki mikrotwardosci poszczególnych stref dyfuzyjnych próbek z żelaza Armco oraz ze stali stopowej 40H po obróbce sposobem według wynalazku.

Strefy dyfuzyjne	Mikrotwardość w poszczególnych strefach próbek [HV 0,01]	
	Próbka z żelaza Armco	Próbka ze stali stopowej 40H
Strefa 1	79	80
Strefa 2	111	268
Strefa 3	966	975
Strefa 4	55	133

- 10 Literatura cytowana w opisie:

- [1] A. Pertek, A. Bartkowska: Warstwy Borowane modyfikowane chrome, niklem oraz obróbką laserową. Inżynieria Materiałowa nr 4 2010 s. 1162- 1165.
- 15 [2] A. Pertek D. Kapcińska-Popowska, A. Bartkowska: Wpływ borowania dyfuzyjnego na mikrostrukturę i wybrane właściwości stali konstrukcyjnej. „Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering” 2013, Vol. 58 (1).
- [3] L. A. Dobrzański, A. D. Dobrzańska-Danikiewicz: Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich. Open Access Library Volume 5 2011.

20

PEŁNOMOCNIK

**Rzecznik Patentowy**

**mgr inż. Aleksander Suszek**

