



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

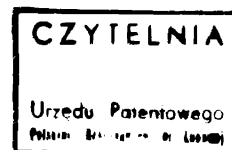
Zgłoszono: 85 12 19 (P. 257003)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 87 10 05

Opis patentowy opublikowano: 89 08 31

Int. Cl.⁴ C23C 8/68
C23C 10/34



Twórcy wynalazku: Bolesław Formanek, Lucjan Swadźba, Maciej Ruda,
Wacław Supernak

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego,
Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania dyfuzyjnych warstw borkowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dyfuzyjnych warstw borkowych w uaktywnionych mieszaninach wielokrotnego stosowania.

Znane są metody wytwarzania dyfuzyjnych warstw borkowych w środowiskach gazowych, ciekłych i mieszaninach proszkowych. Ze względu na prostotę procesu oraz zalety borowania w proszkach, metoda ta znalazła szerokie zastosowanie przemysłowe. Najczęściej stosowanym nośnikiem boru w znanych mieszaninach proszkowych jest węgiel boru lub bor amorficzny. Wysokie ceny tych nośników skłaniają do stosowania mieszanin borujących o niewielkich zawartościach nośnika. Zawartość ta nie może być zbyt niska, ponieważ w takich mieszaninach otrzymuje się warstwy dyfuzyjne o znacznej porowatości w strefie zewnętrznej. Stosowane proszki charakteryzują się szybkim spadkiem aktywności w kolejnych żarzeniach dyfuzyjnych, co znajduje odzwierciedlenie w nieprawidłowej strukturze warstw, a tym samym w ich własnościach użytkowych.

W literaturze brak jest informacji o sposobie wytwarzania proszkowych mieszanin dla dyfuzyjnego borowania, które zapewniłyby im zachowanie stałej aktywności w kolejnych żarzeniach dyfuzyjnych.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 140 888 sposób wytwarzania proszkowych mieszanin borujących zapewnia stałą aktywność jedynie mieszaninom zawierającym węgiel boru. Wysoka cena mieszanin borujących, szybki spadek ich aktywności w kolejnych procesach oraz spiekanie się proszków stanowią wady kontaktowo-gazowej metody borowania.

Znana jest z polskiego opisu patentowego P 205 017 opublikowanego w Biuletynie UP PRL nr 4/1979 mieszanka proszkowa do borowania dyfuzyjnego oraz sposób borowania dyfuzyjnego w proszkach przedmiotów wykonanych ze stopów żelaza, w skład której wchodzi: węgiel boru, węgiel krzemu, boraks i fluoroboran potasu oraz węgiel związany lub wolny w postaci na przykład grafitu lub węgla drzewnego. Stosunek wagowy węgla wolnego do węgla związanego w postaci węglików zawiera się od 1:28 do 1:15,5. Ponadto zawartość węgla krzemu nie przekracza 30% wagowych. Sposób borowania w w/w mieszaninie polega na tym, że proces prowadzi się w skrzynce niehermetycznej, a do komory pieca wprowadza się w sposób ciągły atmosferę zawierającą związki węgla, korzystnie atmosferę endotermiczną lub gaz ziemny. Szczególnie niekorzy-

stnym składnikiem w/w mieszaniny jest boraks, który dodawany w tak znacznej ilości miał za zadanie spełniać następującą rolę: być źródłem boru, aktywatorem procesu, a także powinien ograniczać niekorzystny wpływ węgla na strukturę otrzymanych w niej warstw borkowych.

Stwierdzono, że rola ta została spełniona lecz nie uwzględniono odparowywania boraksu w procesach dyfuzyjnych, co w konsekwencji powodowało przyspieszoną korozję elementów grzejnych i obmurza pieca.

Znane są mieszaniny proszkowe, w których nośnik boru otrzymuje się przez aluminotermiczną redukcję trójtlenku boru. Wykorzystanie tego procesu dla otrzymywania mieszanin borujących pozwala znacznie obniżyć ich cenę. Mieszaniny te zawierają trójtlenek boru, glin, tlenek glinu oraz halogenkowe aktywatory. Za zasadniczą wadę tych mieszanin należy uznać ich spiekanie się. Utlenianie się mieszaniny oraz kumulacja aktywatora procesu w kolejnych żarzeniach powoduje powstanie szkieł typu $B_2O_3-Al_2O_3-KF$ lub $B_2O_3-Al_2O_3-NaCl$ o niskich temperaturach mięknięcia, a w konsekwencji spiekanie się mieszanin.

Sposób wytwarzania dyfuzyjnych warstw borkowych według wynalazku jest pozbawiony w/w wad procesu kontaktowo-gazowego.

Sposób wytwarzania dyfuzyjnych warstw borkowych polega na tym, że mieszaniny zawierające w procentach wagowych: $B_2O_3 - 10 \div 40$, $Al - 5 \div 30$, $Al_2O_3 - 22,0 \div 84,9$, $C - 0-5\%$, $0,1 - 3\%$ fluorków lub fluoroboranów metali alkalicznych lub ich mieszaniny w dowolnym stosunku wygrzewa się aktywująco w kontenerach w temperaturze od 700 do 1000°C, korzystnie w 950°C w czasie 0,2-5 h, korzystnie 1 h, po czym z tak przygotowanej mieszaniny wytwarza się uaktywnioną mieszaninę borującą przez zmieszanie 1 - 30% wagowych węgla lub węgliku krzemu lub ich mieszaniny w dowolnym stosunku i 0,1 - 5% wagowych fluorków lub fluoroboranów metali alkalicznych lub amonu, a następnie prowadzi się wygrzewanie w kontenerach wraz z wyrobami w zakresie temperatur od 750 - 1050°C, korzystnie w 950°C w czasie 0,5 - 10 godzin, a uaktywnioną mieszaninę borującą można stosować w następnym procesie po poddaniu jej regeneracji.

Uaktywnioną mieszaninę borującą korzystnie jest dla zapewnienia jej stałej aktywności borującej, w kolejnych żarzeniach regenerować przez jej zmieszanie z 0,1 - 3% wagowych fluorków lub fluoroboranów metali alkalicznych lub amonu lub ich mieszaniny w dowolnym stosunku oraz 1 - 5% wagowych proszku aluminium.

Sposób wytwarzania dyfuzyjnych warstw borkowych według wynalazku pozwala na zapewnienie syropkości oraz na zachowanie stałej aktywności borującej mieszanin podczas kolejnych procesów dyfuzyjnych.

Przykład I. Mieszaninę proszkową zawierającą w procentach wagowych: $B_2O_3 - 30$, $Al - 20$, $Al_2O_3 - 48$, $C - 1$, $NH_4F - 1$, umieszcza się w kontenerze z żaroodpornej stali, a następnie w komorze pieca komorowego nagrzanego do temperatury 800°C przez 1 h. Następnie kontener wyjmuje się z komory pieca i chłodzi na powietrzu. Do uaktywnionej mieszaniny dodaje się 30% wagowych węgliku krzemu i 1% fluoroboranu potasowego, miesza się ją oraz zasypuje do kontenerów, w których umieszczone są nakładki rolek pojazdów gąsienicowych wykonane ze stali o składzie chemicznym w procentach wagowych: $C - 0,20$, $Mn - 0,80$, $Si - 0,30$, $Cr - 0,20$, $Ni - 0,10$, $Cu - 0,05$, $PiS - 0,02$. Kontener wraz z nakładkami wygrzewa się w temperaturze 950°C w czasie 6 godzin. Po procesie dyfuzyjnym kontener wyciąga się z pieca i chłodzi na powietrzu. Ochłodzony do temperatury pokojowej kontener rozpakowuje się. Na nakładkach uzyskuje się dyfuzyjną warstwę borków żelaza o grubości $\sim 160\mu m$ i twardości 1300 - 1600 HV.

Przykład II. Mieszaninę proszkową zawierającą w procentach wagowych: $B_2O_3 - 24$, $Al - 16$, $Al_2O_3 - 58$, $C - 1$, $KBF_4 - 1$ umieszcza się w kontenerze z żaroodpornej stali i wstawia do komory pieca nagrzanego do temperatury 900°C przez 0,5 godziny. Następnie kontener wyjmuje się i chłodzi na powietrzu. Do uaktywnionej mieszaniny dodaje się 10% wagowych węgla i 1% fluoroboranu potasu. Mieszaninę się miesza, a następnie zasypuje nagłowniki do łbów śrub wykonane ze stali o składzie chemicznym w procentach wagowych: $C - 0,48$, $Mn - 0,80$, $Si - 0,30$, $Cr - 1,0$, $Ni - 0,20$. Kontener wraz z nagłownikami wygrzewa się w temperaturze 900°C w czasie 4 godzin. Po procesie dyfuzyjnym kontener wyciąga się z pieca i chłodzi na powietrzu. Ochłodzony do temperatury pokojowej kontener rozpakowuje się. Na nagłownikach uzyskuje się dyfuzyjną warstwę borków żelaza o grubości około $80\mu m$ i twardości 1300 HV.

Przykład III. Postępowano jak w przykładzie I, przy czym w kolejnych procesach dyfuzyjnych do stosowanej mieszaniny dodawano 0,5% wagowych fluoroboranu potasu i 30% wagowych uaktywnionej świeżej mieszaniny. Mieszaniną tą zasypano kolejną partię nakładek umieszczonych w kontenerze. Kontener wraz z nakładkami wygrzewano w temperaturze 950°C w czasie 6 godzin. Po procesie dyfuzyjnym kontener ochłodzono na powietrzu i rozpakowano. Na nakładkach uzyskano warstwę dyfuzyjną borków o grubości i twardości jak w przykładzie I.

Przykład IV. Postępowano jak w przykładzie II, przy czym w kolejnych procesach dyfuzyjnych do stosowanej mieszaniny dodano 1% wagowych fluoroboranu potasu i 3% wagowych proszku aluminium. Mieszaniną tą zasypano kolejną partię nagłowników umieszczonych w kontenerze. Kontener wraz z nagłownikami wygrzewano w temperaturze 900°C w czasie 4 godzin. Po procesie dyfuzyjnym kontener ochłodzono na powietrzu i rozpakowano. Na nagłownikach otrzymano warstwę dyfuzyjną borku o grubości i twardości jak w przykładzie II.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dyfuzyjnych warstw borkowych w uaktywnionych mieszaninach wielokrotnego stosowania, **znamienny tym**, że mieszaninę zawierającą w procentach wagowych: B_2O_3 10÷40, Al 5÷30, Al_2O_3 22,0÷84,9, C 0-5%, 0,1 - 3% fluorków lub fluoroboranów metali alkalicznych lub ich mieszaniny w dowolnym stosunku wygrzewa się aktywująco w kontenerach w temperaturze od 700 - 1000°C, korzystnie w 950°C w czasie 0,2 - 5h, korzystnie 1 h, po czym z tak przygotowanej mieszaniny wytwarza się uaktywnioną mieszaninę borującą przez zmieszanie 1 - 30% wagowych węgla lub węgla krzemu lub ich mieszaniny w dowolnym stosunku i 0,1-5% wagowych fluorków lub fluoroboranów metali alkalicznych lub amonu, a następnie prowadzi się wygrzewanie w kontenerach wraz z wyrobami w zakresie temperatur 750 - 1050°C, korzystnie w 950°C w czasie 0,5-10 godzin, a uaktywnioną mieszaninę borującą można stosować w następnym procesie po poddaniu jej regeneracji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że uaktywnioną mieszaninę borującą stosowaną w kolejnych żarzeniach miesza się z 0,1 - 3% wagowych fluorków lub fluoroboranów metali alkalicznych lub amonu lub ich mieszaniny w dowolnym stosunku oraz 1 - 5% wagowych proszku aluminium.