

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

295 205

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. :⁷
C 23 C 8/68
C 23 C 8/70

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1999-2439**
(22) Přihlášeno: **08.07.1999**
(30) Právo přednosti: **09.07.1998 DE 1998/19830654**
(40) Zveřejněno: **15.03.2000**
(Věstník č. 03/2000)
(47) Uděleno: **14.04.05**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **15.06.2005**
(Věstník č. 6/2005)

- (73) Majitel patentu:
DURFERRIT GMBH, Mannheim, DE
- (72) Původce:
Baudis Ulrich Dr., Alzenau, DE
Wigger Stefan Dr., Hanau, DE
- (74) Zástupce:
Dr. Karel Čermák, Národní 32, Praha 1, 11000

(54) Název vynálezu:
Boridovací prostředek

- (57) Anotace:
Boridovací prostředek pro výrobu boridových vrstev na kovových součástech, sestávající v podstatě z látek uvolňujících bor, aktivujících látek a žáruvzdorných inertních plniv, který jako aktivující látku obsahuje, vztaženo na celé množství boridovacího prostředku, kombinaci 1 až 5 % hmotn. tetrafluoroboritanu draselného a 5 až 40 % hmotn. fluoridu vápenatého. Pomocí tohoto boridovacího prostředku se vyrábí jednofázové boridové vrstvy obsahující Fe₂B na součástech z železných materiálů.

CZ 295205 B6

Boridovací prostředek

Oblast techniky

5

Vynález se týká boridovacího prostředku pro výrobu boridových vrstev na kovových součástech. Boridovací prostředek je určen zejména k výrobě jednofázových, tvrdých a pevně ulpívajících boridových vrstev na železných součástech pro zvýšení odolnosti proti opotřebení a pro zlepšení korozivzdornosti příslušných součástí.

10

Dosavadní stav techniky

Boridování pro ochranu železa, oceli a žáruvzdorných kovů proti opotřebení je již dlouho známou technikou. Difuzí boru jako prvku do povrchu zpracovávané součásti a reakcí se základním materiálem vznikají hutné rovnoměrné vrstvy příslušného boridu, se železem například boridy FeB, Fe₂B. Boridy mají oproti čistým kovům značně změněné vlastnosti, zejména jsou boridy většinou velmi tvrdé, korozivzdorné a tedy mimořádně odolné proti opotřebení. Na základě jejich výroby difuzí a reakcí v pevné fázi jsou boridové vrstvy pevně spojeny se základním materiálem. Pokud jde o jejich odolnost proti opotřebení, např. boridované oceli částečně předčí nitridací nebo nauhličením zpracované oceli.

20

V minulosti proto byly vyvinuty četné prostředky a varianty způsobů, pomocí nichž je možno vyrobit boridové vrstvy, zejména na oceli.

25

V praxi se používá téměř výlučně boridování v pevných boridovacích prostředcích. Přitom se zpracovávané součásti v železných nádobách obalují práškovými směsmi, které v podstatě sestávají z látek uvolňujících bor, aktivačních látek a zbytek tvoří žáruvzdorná inertní plniva. Uzavřené nádoby se žihají, přičemž přímou reakcí v pevné fázi nebo prostřednictvím transportu boru přes plynnou fázi se na součástech tvoří požadované boridové vrstvy.

30

Boridování se provádí zpravidla při teplotách mezi 800 a 1100 °C a zejména mezi 850 a 950 °C. Dosažitelné tloušťky boridových vrstev leží v oblasti mezi 30 a 300 μm.

35

Jako boridovací prostředek přichází v úvahu jako látky poskytující bor amorfní a krystalický bor, ferobor, karbid boru a borax. Jako aktivující látky jsou vhodné sloučeniny uvolňující chlorid nebo fluorid, jako například chloridy, popř. fluoridy alkalických kovů a alkalických zemin. Zvláště vhodné jako aktivátory jsou fluoroboritany, zejména tetrafluoroboritan draselný. Typická plniva jsou oxid hlinitý, oxid křemičitý a karbid křemíku. Boridovací prostředky tohoto druhu jsou popsány například v DE-PS 17 96 216. Typické složení, které se dosud osvědčilo jako boridovací prostředek, obsahuje asi 5 % hmotn. karbidu boru, 5 % hmotn. tetrafluoroboritanu draselného a 90 % karbidu křemíku. Boridovací prostředky uvedeného druhu se obvykle používají jako práškové směsi. Mohou však být namíchany také jako granuláty (např. DE-OS 21 27 096) nebo jako pasty (např. DE-OS 26 33 137). V případě granulátů a past obsahují směsi ještě příslušná množství pojiv, popř. vody.

45

Dále byly vyvinuty způsoby, které pracují s plynnými boridovacími prostředky, jako je diboran, halogenidy boru, nebo v taveninách solí s karbidem boru a boraxem jako látkami uvolňujícími bor. Posledně uvedené způsoby se nemohly prosadit kvůli jedovatosti sloučenin a provozním nevýhodám, jako například vysokým požadavkům na regulaci pro získání rovnoměrných účinků boridování. Nové pokusy s plazmovým nanášením boridových vrstev nejsou v důsledku vlivu dávkování a komplexních geometrických tvarů vhodné pro všechna použití. Kromě toho jsou vysoké náklady na zařízení. Proto mají pevné boridovací prostředky, které se někdy používají

50

také v pastovité formě, z důvodu jejich výhod spočívajících v jednoduchém použití a dobrých boridových vrstvách, i dnes své výjimečné postavení v oboru boridování povrchů.

5 Obvyklé způsoby boridování známými pevnými boridovacími prostředky mají však tu nevýhodu, že je technologicky velmi obtížné pomocí nich vytvořit na železných součástech jednofázové vrstvy boridu železa (viz např. EP 0 387 536 B1.

Protože boridy Fe_2B a FeB mají rozdílné vlastnosti a vícefázové vrstvy mají většinou horší vlastnosti než jednofázové, je snaha vytvořit při boridování jednofázové vrstvy.

10 Zejména je FeB -fáze bohatší na bor podstatně křehčí než Fe_2B -fáze, což má negativní vliv na odolnost proti opotřebení boridovaných součástí. Při boridových vrstvách přes 50 μm dochází také velmi snadno k tvorbě okrajové vrstvy FeB , čemuž je z uvedených důvodů třeba pokud možno zamezit.

15 Dále dochází u známých boridovacích prostředků v důsledku jejich obsahu fluoru k nezanedbatelné emisi fluoru, jednak ve formě plynného fluoru, jednak ve formě ve vodě rozpustného fluoridu při praní součástí, popř. při odkládání vyčerpaného boridovacího prostředku do odpadu.

20 Podstata vynálezu

Vynález je založen na úkolu vyvinout boridovací prostředek, kterým je možno vytvořit, zejména na železných součástech, prakticky výlučně jednofázovou. Fe_2B obsahující boridovou vrstvu. 25 Dále má být v tomto boridovacím prostředku snížen obsah ve vodě rozpustných fluoridů a, při jeho předpokládaném použití, má mít nižší emisi fluoru.

30 Nyní bylo překvapivě zjištěno, že tyto požadavky splňuje boridovací prostředek, který sestává v podstatě z látek uvolňujících bor, aktivujících látek a žáruvzdorných inertních plniv, a je charakteristický tím, že jako aktivující látku obsahuje, vztaženo na celé množství boridovacího prostředku, kombinaci 1 až 5 % hmotn. tetrafluoroboritanu draselného a 5 až 40 % hmotn. fluoridu vápenatého.

35 Předmětem vynálezu je výše charakterizovaný boridovací prostředek pro výrobu boridových vrstev na kovových součástech, zejména pro výrobu jednofázových boridových vrstev, obsahujících Fe_2B , na součástech ze železného materiálu.

40 Ukázalo se, že u boridovacího prostředku o sobě známého složení, k němuž je vedle obvyklých aktivujících látek přidán jako další aktivující látka chlorid vápenatý, je možno dosáhnout cíleného ovlivnění a řízení vzniku boridové vrstvy na povrchu výrobku. Přitom je možno zejména u výrobků ze železných materiálů vyrobit bez zvláštních náročných technologických opatření jednofázové vrstvy Fe_2B prakticky bez FeB .

45 Boridovací prostředek podle vynálezu obsahuje tedy jako aktivující látku kombinaci 1 až 5 % hmotn. tetrafluoroboritanu draselného KBF_4 a 5 až 40 % hmotn. fluoridu vápenatého CaF_2 , přičemž množstevní údaje jsou vztaženy na celkové množství boridovacího prostředku. Boridovací prostředek podle vynálezu s výhodou obsahuje jako aktivující sloučeninu kombinaci 2 až 4 % hmotn., zejména asi 2,5 % hmotn. tetrafluoroboritanu draselného a 10 až 30 % hmotn., zejména asi 25 % hmotn. fluoridu vápenatého.

50 Zkoušky ukázaly, že při úplné náhradě tetrafluoroboritanu draselného KBF_4 fluoridem vápenatým CaF_2 v obvyklém boridovacím prostředku podle stavu techniky se na površích součástí netvoří při normálních technologických podmínkách nijak vynikající boridové vrstvy. Totéž

platí, když se za účelem redukce emise fluoru pouze zmenší obsah KBF_4 v boridovacím prostředku.

5 V boridovacím prostředku podle vynálezu mohou být obsaženy obvyklé látky uvolňující bor, jako amorfni nebo krystalický ferobor a zejména karbid boru B_4C . S výhodou obsahuje 2 až 10 % hmotn. karbidu boru.

Boridovací prostředek podle vynálezu dále obsahuje běžné plnivo, zejména karbid křemíku SiC .

10 S výhodou obsahuje boridovací prostředek podle vynálezu jako látku uvolňující bor 2 až 10 % hmotn. karbidu boru, jako aktivující látku 1 až 5 % hmotn. tetrafluoroboritanu draselného a 5 až 40 % hmotn. fluoridu vápenatého, a zbytek je, jako plnivo, karbid křemíku.

15 Zvláště výhodná kompozice sestává z 3 až 5 % hmotn. karbidu boru, 2 až 4 % hmotn. tetrafluoroboritanu draselného, 10 až 30 % hmotn. fluoridu vápenatého a 61 až 85 % hmotn. karbidu křemíku.

Typická kompozice sestává ze 4 % hmotn. B_4C , 2,5 % hmotn. KBF_4 , 25 % hmotn. CaF_2 a 68,5 % hmotn. SiC .

20 Boridovací prostředek podle vynálezu se zpravidla používá ve formě práškové směsi. Při výrobě takovéto práškové směsi se pouze důkladně smísí práškovité výchozí látky, v případě potřeby po umletí. Velikost částic takovýchto práškových směsí leží zpravidla v rozmezí 10 až 250 μm .
25 Může být také účelné připravit boridovací prostředek podle vynálezu ve formě granulátu. K tomu se příslušná prášková směs zpracuje s vodou a popřípadě s pojivem, načež se známým způsobem vyrobí granulát. Velikost částic granulátu leží typicky v rozmezí 0,1 až 2,5 mm. Dále může být pro praktické použití výhodné, namíchat boridovací prostředek jako pastu. Ta se může vyrobit přidáním vody a popřípadě příslušných množství pomocných látek, jako např. pojiv, z příslušné práškové směsi.

30 Boridovací prostředek podle vynálezu se může velmi výhodně použít pro vytváření boridových vrstev na kovových součástech. Tím, že oproti známým kompozicím se může snížit obsah KBF_4 jeho částečnou náhradou ve vodě nerozpustným CaF_2 , není emise fluoridů u prostředku podle vynálezu kritická, což se týká zejména odstraňování odpadních vod po praní boridovaných
35 součástí a vyčerpaného boridovacího prostředku. Snížený obsah KBF_4 je dále výhodný při předpokládaném použití prostředku, neboť nastávají příslušně menší emise plynného fluoru.

40 Zvláštní technologickou výhodou boridovacího prostředku podle vynálezu je, že bez dalšího umožňuje vytvářet na součástech ze železných materiálů jednofázové boridové vrstvy, obsahující Fe_2B .

45 Při způsobu podle vynálezu, pro výrobu jednofázových boridových vrstev obsahujících Fe_2B na součástech z železných materiálů, se povrchy součástí pokryjí boridovacím prostředkem a zpracují se pak při teplotách mezi 800 a 1100 $^\circ\text{C}$, až se vytvoří boridová vrstva požadované tloušťky. K tomu se součásti obalují známým způsobem v železné nádobě v prášku nebo granulátu boridovacího prostředku podle vynálezu, takže jsou povrchy součástí zcela pokryty. Povrch součástí se může také natřít pastou boridovacího prostředku. To je výhodné tehdy, jestliže je požadován částečně boridovaný povrch.

50 Boridování se provádí s výhodou při teplotách mezi 850 a 950 $^\circ\text{C}$ po dobu 20 minut až 2 hodin. Přitom je možné získat jednofázové vrstvy Fe_2B o tloušťce 30 až 150 μm .

Příklady provedení

5 Příklad 1(srovnávací příklad)

Součást ze slitiny 42CrMo4 byla boridována po dobu 30 minut při 920 °C v boridovacím prostředí podle stavu techniky s následujícím složením

- 10 4 % hmotn. B₄C
 5 % hmotn. KBF₄
 91 % hmotn. SiC.

15 Součást bylo možno z boridovacího prostředí snadno vyjmout, boridovací prostředek bylo možno jen obtížně rozetřít mezi prsty na prášek. Boridová vrstva měla tloušťku vrstvy 45 až 50 μm, přičemž bylo možno rozeznat špičky FeB až 16 μm hloubky. Byly naměřeny emise plynného fluoru asi 4 g/kg boridovacího prostředí.

20 Příklad 2 (podle vynálezu)

Součást ze slitiny 42CrMo4 byla boridována po dobu 30 minut při 920 °C v boridovacím prostředí podle vynálezu s následujícím složením

- 25 4 % hmotn. B₄C
 5 % hmotn. KBF₄
 10 % hmotn. CaF₂
 81 % hmotn. SiC.

30 Součást bylo možno z boridovacího prostředí snadno vyjmout, boridovací prostředek bylo možno poměrně snadno rozetřít mezi prsty na prášek. Boridová vrstva měla tloušťku asi 50 μm a byla zcela bez FeB. Vrstva byla zřetelně rovnoměrnější než v příkladu 1. Byly naměřeny emise plynného fluoru asi 4 g/kg boridovacího prostředí.

35

Příklad 3 (podle vynálezu)

Součást ze slitiny 42CrMo4 byla boridována po dobu 30 minut při 920 °C v boridovacím prostředí podle vynálezu s následujícím složením

40

- 4 % hmotn. B₄C
 2 % hmotn. KBF₄
 30 % hmotn. CaF₂
 64 % hmotn. SiC.

45

Součást bylo možno z boridovacího prostředí snadno vyjmout, boridovací prostředek bylo možno snadno rozetřít mezi prsty na prášek. Boridová vrstva měla tloušťku asi 50 až 55 μm, byla zcela bez FeB a měla velmi rovnoměrnou kompaktní stavbu. Byly naměřeny emise plynného fluoru asi 2 g/kg boridovacího prostředí.

50

Příklad 4 (srovnávací příklad)

5 Součást ze slitiny 42CrMo4 byla boridována po dobu 30 minut při 920 °C v boridovacím prostředku s následujícím složením

4 % hmotn. B₄C
2 % hmotn. KBF₄
94 % hmotn. SiC.

10

Součást bylo možno z boridovacího prostředku poměrně snadno vyjmout, boridovací prostředek bylo možno celkem snadno rozetřít mezi prsty na prášek. Boridová vrstva měla tloušťku vrstvy 40 až 50 μm. Bylo možno zjistit vrstvu FeB s tloušťkou až 20 μm. Při prostém snížení množství KBF₄ tedy nebylo dosaženo vyhovující kvality.

15

Příklad 5(srovnávací příklad)

20 Součást ze slitiny 42CrMo4 byla boridována po dobu 30 minut při 920 °C ve směsi s následujícím složením

10 % hmotn. B₄C
30 % hmotn. CaF₂
60 % hmotn. SiC.

25

Součást bylo možno z boridovacího prostředku poměrně snadno vyjmout, vykazovala však jen jednotlivé boridové vrcholy max. 16 μm, nebyla však přítomna žádná boridová vrstva. Fluorid vápenatý sice vykazuje aktivační účinek, avšak nedostatečný.

30

PATENTOVÉ NÁROKY

35

1. Boridovací prostředek pro výrobu boridových vrstev na kovových součástech, sestávající v podstatě z látek uvolňujících bor, aktivujících látek a žáruvzdorných inertních plniv, **vyznačující se tím**, že jako aktivující látku obsahuje, vztaženo na celé množství boridovacího prostředku, kombinaci 1 až 5 % hmotn. tetrafluoroboritanu draselného a 5 až 40 % hmotn. fluoridu vápenatého.

40

2. Boridovací prostředek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jako látku uvolňující bor obsahuje 2 až 10 % hmotn. karbidu boru.

45

3. Boridovací prostředek podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že jako plnivo obsahuje karbid křemíku.

50

4. Boridovací prostředek podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že jako látku uvolňující bor obsahuje 2 až 10 % hmotn. karbidu boru, jako aktivující látku 1 až 5 % hmotn. tetrafluoroboritanu draselného a 5 až 40 % hmotn. fluoridu vápenatého, a zbytek je, jako plnivo, karbid křemíku.

5. Boridovací prostředek podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že obsahuje 3 až 5 % hmotn. karbidu boru, 2 až 4 % hmotn. tetrafluoroboritanu draselného, 10 až 30 % hmotn. fluoridu vápenatého a 61 až 85 % hmotn. karbidu křemíku.
- 5 6. Boridovací prostředek podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že sestává ze 4 % hmotn. karbidu boru, 2,5 % hmotn. tetrafluoroboritanu draselného, 25 % hmotn. fluoridu vápenatého a 68,5 % hmotn. karbidu křemíku.
7. Boridovací prostředek podle některého z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že je
10 ve formě prášku, granulátu nebo pasty.
8. Použití boridovacího prostředku podle některého z nároků 1 až 7 pro výrobu jednofázových boridových vrstev, obsahujících Fe_2B na součástech z železných materiálů.
- 15 9. Způsob výroby jednofázových boridových vrstev, obsahujících Fe_2B na součástech z železných materiálů, **vyznačující se tím**, že se povrchy součástí pokryjí boridovacím prostředkem podle některého z nároků 1 až 7 a zpracují se pak při teplotách mezi 800 a 1100 °C, až se vytvoří boridová vrstva požadované tloušťky.
- 20 10. Způsob podle nároku 9, **vyznačující se tím**, že se pro vytvoření jednofázové vrstvy Fe_2B o tloušťce 30 až 150 μm zpracování provádí při teplotách mezi 850 a 950 °C po dobu 20 minut až 2 hodin.

25

Konec dokumentu
