

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 82109090.9

51 Int. Cl.³: C 23 C 11/08

22 Anmeldetag: 01.10.82

30 Priorität: 03.10.81 DE 3139462

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.04.83 Patentblatt 83/15

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: BROWN, BOVERI & CIE Aktiengesellschaft
Kallstadter Strasse 1
D-6800 Mannheim 31(DE)

72 Erfinder: Hegewald, Fritz, Dipl.-Ing.
Am Hegede 22
D-5804 Herdecke(DE)

72 Erfinder: Schmaderer, Franz, Dipl.-Ing.
Türnergasse 13
D-6900 Heidelberg(DE)

72 Erfinder: Singheiser, Lorenz, Dr.-Ing.
Konrad-Adenauer-Ring 65
D-6904 Eppelheim(DE)

72 Erfinder: Wahl, Georg, Dr., Dipl.-Phys.
Franz-Liszt-Strasse 9
D-6904 Eppelheim(DE)

72 Erfinder: Maag, Günter
Hauptstrasse 19
D-6901 Gaiberg(DE)

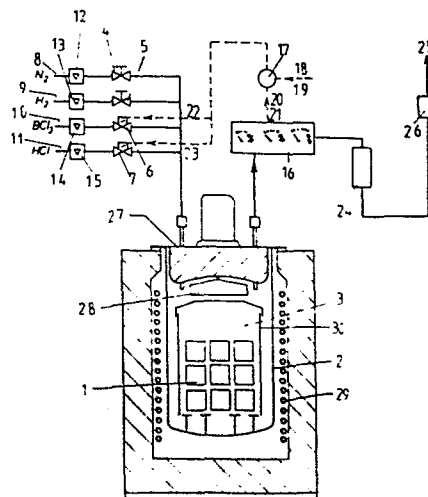
74 Vertreter: Kempe, Wolfgang, Dr. et al,
c/o Brown, Boveri & Cie AG Postfach 351
D-6800 Mannheim 1(DE)

54 **Verfahren zur Herstellung von Fe₂B-Schichten auf Werkstücken aus Eisenbasislegierungen.**

57 Verfahren zur Herstellung von verschleißfesten Fe₂B-Schichten auf Werkstücken aus Eisenbasislegierungen in einem beheizten Reaktionsraum, dem borhaltiges Gas zusammen mit Trägergasen zugeführt wird, um ein gasförmiges Boriervorgang zu schaffen, bei dem eine tiefe Fe₂B-Schicht und nur eine geringe bzw. keine FeB-Schicht erzeugt wird.

Als borhaltiges Gas wird BCl₃-Gas (Bortrichlorid) in einem wählbaren Gemisch aus N₂ und/oder H₂-Gas dem Reaktionsraum unter Atmosphärendruck zugeführt. Es kann auch zweckmäßig sein, diesem Gasgemisch noch zusätzlich HCl-Gas zuzuführen. Der prozentuale Anteil von BCl₃-Gas an dem Gasgemisch soll unter 5%, vorzugsweise unter 2% liegen. Der Anteil von BCl₃-Gas in der Ofenatmosphäre (im Reaktionsraum) wird auf einen Wert zwischen Null und 2% geregelt.

Zweckmäßig wird in einem ersten Behandlungsabschnitt eine hohe Konzentration von BCl₃-Gas in der Ofenatmosphäre gewählt, um einen schnellen Aufbau einer Boridschicht und zwar an der Oberfläche eine Schicht aus FeB und darunterliegend eine Schicht aus Fe₂B zu erreichen und in einem zweiten Behandlungsabschnitt mit einer niedrigeren bzw. gegen Null gehenden Konzentration von BCl₃-Gas in der Ofenatmosphäre die Dicke der Schicht aus FeB zu verringern.



5

B R O W N , B O V E R I & C I E AKTIENGESELLSCHAFT
Mannheim 1. Okt. 1981
Mp.-Nr. 656/81 ZPT/P2-Sz/Br

10

15 Verfahren zur Herstellung von Fe₂B-Schichten auf
Werkstücken aus Eisenbasislegierungen.

Die Erfindung bezieht sich ein Verfahren zur Herstellung
von Fe₂B-Schichten auf Werkstücken aus Eisenbasisle-
- 20 gierungen in einem beheizten Reaktionsraum, dem bor-
haltiges Gas zusammen mit Trägergasen zugeführt wird.

Verschleißfeste Fe₂B-Schichten auf niedrig legierten
Stählen oder anderen Eisenbasislegierungen werden in der
25 Praxis meist nach dem Packverfahren durchgeführt. Die zu
beschichtenden Werkstücke werden in feinkörniges Pulver
eingepackt und bei Temperaturen von ca. 800°C bis 950°C
getempert. Diese Herstellungsverfahren für eine ver-
schleißfeste Fe₂B-Schicht sind sehr arbeitsintensiv, da
30 die zu beschichtenden Werkstücke in dem Werkstück
angepaßte Glühkästen eingebracht, allseitig mit Borier-
pulver umgeben und anschließend verschlossen werden.
Nach dem Prozess müssen die beschichteten Werkstücke
ausgepackt werden. Das Pulver ist nicht mehr weiter
35 verwendbar. Auch die Säuberung der Werkstücke ist sehr
aufwendig, da das Borierpulver je nach Wärmebehandlung

und Borierzeit, u.U. stark in Vertiefungen des Werk-
stückes haftet. die Entfernung des Borierpulvers von den
beschichteten Werkstücken erfolgt sowohl mechanisch als
5 auch durch Waschen mit heißem Wasser.

Nach den Angaben in dem Buch "Borieren" von Graf von Ma-
tuschka, Hanser Verlag München 1977, wurden auch Ver-
suche zum Borieren mit gasförmigen Boriermitteln ge-
10 macht, da für ein gasförmiges Borieren ein gleich-
mäßigeres Angebot an Bor durch Gasumwälzung und eine
bessere Temperaturkonstante innerhalb einer Charge im
Vergleich zu Verfahren mit pulverförmigen Mitteln als
auch eine elegantere Handhabung sprach. Die durchgeführ-
15 ten Versuche zeigten bisher jedoch kein zufriedenstel-
lendes Ergebnis. Bei Arbeiten mit Bortrimetyl $(\text{CH}_3)_3\text{B}$
und Bortriaktyl $(\text{CH}_2\text{H}_2)_3\text{B}$ wurde die Aufkohlung gegenüber
der Borierung zu stark begünstigt. Versuche mit Bortri-
chlorid wurden in einem Reaktionsgefäß aus Quarz, bei
20 denen das Bortrichlorid mit H_2 im Verhältnis 1:15
gemischt wurde, führte in Laborversuchen bei Drücken bis
zu maximal 500 Torr. zu Boridschichten, die keinen
wesentlichen Unterschied zu Schichten aufwiesen, die mit
dem Elektrolyseverfahren erhalten wurden. Das Elektroly-
25 severfahren hat einige Nachteile. Eine Borierung ist
unterhalb von 850°C nicht möglich und auch oberhalb ist
eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Bad schwierig
zu erreichen. Auch kann das Borangebot nicht soweit
reguliert werden, daß kein FeB mehr entstehen würde.
30 Außerdem bildet sich bei diesem Verfahren auf den
Werkstücken eine Salzsicht, deren Entfernung nach dem
Borieren nur mit erheblichen Aufwand möglich ist.

Aufgabe der Erfindung soll es sein, ein gasförmiges
35 Borierv Verfahren zu schaffen, bei dem eine tiefe
 Fe_2B -Schicht und nur eine geringe bzw. keine FeB-Schicht

erzeugt wird. Dies wird gewünscht, da die FeB-Schicht sehr spröde ist und zum Abplatzen neigt.

5 Die gestellte Aufgabe wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß borhaltiges BCl_3 -Gas (Bortriclorid) in einem wählbaren Gemisch aus N_2 und/oder H_2 -Gas dem Reaktionsraum unter Atmosphärendruck zugeführt wird.

10 Nach weiteren Merkmalen wird der Anteil von BCl_3 -Gas zweckmäßig derart gewählt, daß der prozentuale Anteil an dem Gemisch unter 5%, vorzugsweise unter 2% liegt. Der Anteil von BCl_3 -Gas in der Ofenatmosphäre (im Reaktionsraum) wird auf einen Wert zwischen Null und 2% geregelt.

15 Weiterhin kann es zweckmäßig sein, zur Beeinflussung der Borabgabefähigkeit der Ofenatmosphäre dieser HCl-Gas zuzuführen.

20 Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung ist es besonders zweckmäßig, wenn in einem ersten Behandlungsabschnitt eine hohe Konzentration von BCl_3 -Gas in der Ofenatmosphäre zum schnellen Aufbau einer Boridschicht und zwar an der Oberfläche eine Schicht aus FeB und
25 darunterliegend eine Schicht aus Fe_2B gewählt wird und in einem zweiten Behandlungsabschnitt mit einer niedrigeren bzw. gegen Null gehenden Konzentration von BCl_3 -Gas in der Ofenatmosphäre die Dicke der Schicht aus FeB verringert wird.

30 Zweckmäßig wird der zweite Behandlungsabschnitt solange fortgesetzt, bis die FeB-Schicht ganz verschwunden ist.

Die Anordnungen zur Durchführung des Verfahrens sind
35 zweckmäßig derartig ausgebildet, daß die den Behandlungsraum umschließenden Flächen überwiegend aus Metall

bestehen und daß die Gasatmosphäre im Behandlungsraum mehrfach umgewälzt wird, bevor sie den Raum verläßt.

- 5 In der Fig. ist schematisch eine Anordnung zum Herstellen von FeB-freien Boridschichten aus der Gasphase auf Eisenbasislegierungen dargestellt.

Die zu beschichtende Werkstücke 1 werden in einem
10 Reaktionsgefäß 2, ^{aus} dessen Innenflächen ganz oder
überwiegend Metall bestehen, unter Einwirkung eines
Gasgemisches auf die gewünschte Beschichtungstemperatur
erwärmt. Die Gaszusammensetzung wird so gewählt, daß die
äußere Schicht der Teile 1 im wesentlichen aus Fe₂B
15 besteht und der Anteil an FeB möglichst gering ist. Dem
Ofenraum 3 wird ein Gasgemisch aus H₂-N₂-BCl₃-Gasen ggf.
unter Beimischung von HCl-Gas zugeführt. An Hand des
beschriebenen Ausführungsbeispiels wird die Verwendung
aller 4 Gase erläutert. Falls erforderlich kann das
20 HCl-Gas wegfallen, d.h. sein Anteil wird zu Null. Die
Gasmenge wird über den Gasdurchfluß steuernde Ventile 4,
5, 6 und 7 beeinflusst. Für die N₂- und H₂-Gase sind von
Hand einstellbare Stellventile 4, 5 und für die BCl₃-
und HCl-Gase über Steuerleitungen beeinflussbare Steuer-
25 ventile 6, 7 vorgesehen. In den jeweiligen Zuleitungen
8, 9, 10 und 11 sind Durchflußmeßgeräte 12, 13, 14 und
15 angeordnet. Die BCl₃- und HCl-Gase werden über die
Steuerventile 6 und 7 in Abhängigkeit von den in dem
Gasanalysegerät 16 ermittelten BCl₃- und HCl-Gasanteilen
30 beeinflusst. In einer Vergleichsanordnung 17 werden die
Sollwerte 18, 19 mit den in dem Gasanalysegerät 16
ermittelten Istwerten 20, 21 der Gasanteile verglichen.
Die ermittelten Differenzwerte wirken als Steuerwerte
22, 23 auf die Steuerventile 6 und 7 ein und verstellen
35 diese derart, daß der Istwert sich dem vorgegebenen
Sollwert nähert. Das Gas wird nach Verlassen des Ana-

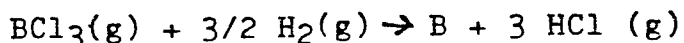
lysegerätes 16 einer Gaswascheinrichtung 24 zugeführt, in der HCl und BCl₃-Anteile aus dem Abgas 25 ausgefällt werden. Dies kann z.B. durch Neutralisation erfolgen.

5 Vor dem Austritt des Gases ins Freie wird der H₂ - Anteil in einer entsprechenden Kammer 26 verbrannt. Der Ofenraum 3 ist durch einen Topfdeckel 27, der den Ventilator 28 trägt, gegen die Außenatmosphäre wärmeisolierend abgeschlossen.

10

Der Ofenraum 3 wird durch eine das Reaktionsgefäß 2 umgebende Heizwicklung 29 auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Weiterhin ist, wie sich der Figur entnehmen läßt, in dem Ofenraum ein Ventilator 28 o.dgl. zur
15 Umwälzung der Gasatmosphäre innerhalb des Ofenraumes vorgesehen. Zur optimalen Führung der Gasatmosphäre ist der Behandlungsraum 3 innerhalb des Reaktionsgefäßes 2 mit einem Gasführungszylinder 30 versehen.

20 Die Reaktion des gasförmigen Boriermittels BCl₃ mit dem zu beschichtenden Werkstück kann durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:



25

Das frei werdende Bor wird von der Metalloberfläche adsorbiert und diffundiert in das metallische Werkstück unter Bildung von FeB bzw. Fe₂B.

30 Der Anteil des BCl₃-Gases an dem Trägergas, das aus N₂-Gas und/oder H₂-Gas besteht, soll 5% oder weniger, vorzugsweise weniger als 2% betragen. Der Gehalt von BCl₃-Gas in der Ofenatmosphäre wird so geregelt, daß sich Werte einstellen, die zwischen Null und 2% BCl₃-Gas
35 liegen.

Durch die Änderung der prozentualen Anteile der Gase an der Ofenatmosphäre kann die Ablagerung von FeB und Fe₂B in der äußeren Schicht beeinflusst werden. Am zweck-
5 mäßigsten wird die Zufuhr von HCl-Gas oder BCl₃ beeinflusst.

Bei einer Erhöhung der HCl-Konzentration wird die FeB-Bildung zugunsten der Fe₂B-Bildung erniedrigt, da
10 bei konstanter Temperatur die Aktivität des Bors an der Metalloberfläche durch die Erhöhung der HCl-Konzentration in der Gasphase erniedrigt wird.

Zur Vermeidung von örtlichen Unterschieden der Konzentration von BCl₃ im Reaktionsraum, insbesondere von
15 örtlicher Verarmung, sollte die Gasatmosphäre bei kontinuierlicher Zufuhr von Reaktionsgasen umgewälzt werden, so daß überall im Ofenraum eine homogene Gaszusammensetzung sichergestellt ist.

20 Die Dicke der FeB- bzw. Fe₂B-Schicht kann weiterhin durch die Glühzeit und die Borier Temperatur beeinflusst werden. Das Wachstum der Boridschichten läuft nach einem parabolischen Zeitgesetz mit geschwindigkeitsbestimmender Bordiffusion in die Legierung ab.
25

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß man Schichten von FeB, die sich bei nicht optimaler Gas- und Temperaturführung beim Borieren an der Oberfläche der
30 Werkstücke bilden, durch eine gezielte ausschließende Diffusionsglühung in sehr BCl₃ armer oder BCl₃ freier Atmosphäre zu dem gewünschten Fe₂B umwandeln kann.

Damit wird als Möglichkeit, die Borierbehandlungsdauer abzukürzen vorgeschlagen, nach forciertem Borieren, d.h.
35 nach Borieren mit einer höheren BCl₃-Konzentration, mit

Bildung von FeB-Schichten diese letzteren mit einer anschließenden Diffusionsglühung der beschichteten Werkstücke in inerter oder reduzierender Atmosphäre
5 wieder abzubauen. Dies kann vorzugsweise dadurch erfolgen, daß das oben angegebene Gemisch von N_2 und H_2 Gasen dem Ofenraum als Behandlungsgas zugeführt wird, wobei der BCl_3 -Anteil auf sehr kleine Werte bzw. auf Null zurückgenommen wird.

10 Die Herstellung derartiger Boridschichten war nach dem bisherigen Verfahren wesentlich arbeitsintensiver und kostspieliger.

15

20

25

30

35

A n s p r ü c h e

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Fe_2B -Schichten auf
Werkstücken aus Eisenbasislegierungen in einem beheizten
Reaktionsraum, dem borhaltiges Gas zusammen mit Träger-
gasen zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß als
borhaltiges Gas BCl_3 (Bortriclorid) in einem wählbaren
-40 Gemisch aus N_2 - und/oder H_2 -Gasen dem Reaktionsraum
unter Atomsphärendruck zugeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-
net, daß der Anteil von BCl_3 -Gas unter 5%, vorzugsweise
15 unter 2% an dem Gasgemisch beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeich-
net, daß der Anteil von BCl_3 -Gas in der Ofenatmosphäre
(im Reaktionsraum) auf einen Wert zwischen Null und 2%
20 geregelt wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der An-
sprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Beein-
flußung der Borabgabefähigkeit der Ofenatmosphäre dieser
25 HCl -Gas zugeführt wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der An-
sprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in einem
ersten Behandlungsabschnitt eine hohe Konzentration von
30 BCl_3 in der Ofenatmosphäre zum schnellen Aufbau einer
Eisenboridschicht und zwar an der Oberfläche eine
Schicht aus FeB und darunterliegend eine Schicht aus
 Fe_2B gewählt wird und in einem zweiten Behandlungsab-
schnitt mit einer niedrigeren bzw. gegen Null gehenden
35 Konzentration von BCl_3 in der Ofenatmosphäre die Dicke
der Schicht aus FeB verringert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die FeB-Schicht bis auf Null reziert wird.

5

7. Anordnung zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die den Ofenraum umschließenden Flächen überwiegend metallisch sind.

10

8. Anordnung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Ofenteile im Ofenraum mit einer Schutzschicht versehen sind, die eine Aufnahme von Bor durch diese Teile verbindet.

15

9. Anordnung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasatmosphäre im Behandlungsraum mehrfach umgewälzt wird, bevor sie den Raum wieder verläßt.

20

10. Anordnung nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Ofenraum (3) ein Gasführungszylinder (2) vorgesehen ist.

25

30

35

