

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 85110451.3

⑤① Int. Cl.⁴: **C 23 C 8/68**

⑲ Anmeldetag: 20.08.85

③① Priorität: 23.08.84 DE 3431044

⑦① Anmelder: **Elektroschmelzwerk Kempten GmbH,**
Herzog-Wilhelm-Strasse 16, D-8000 München 2 (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 26.03.86
Patentblatt 86/13

⑥④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL**
SE

⑦② Erfinder: **von Matuschka, Alfred Graf, Dipl.-Ing. (FH),**
Argeter Weg 22, D-8029 Sauerlach (DE)
Erfinder: **Trausner, Norbert, Minderbetzigau 10 b,**
D-8961 Betzigau (DE)

⑥④ **Verfahren zum Borieren von Metallen und Metall-Legierungen mittels fester Boriermittel.**

⑥⑦ Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zum Borieren von Metallen und Metall-Legierungen im Wirbelbett bei einer Temperatur von 580 °C bis 1300 °C. Als Boriermittel wurde ein Granulat von nahezu kugelförmigen Teilchen einer Korngröße von 0,025 bis 5,0 mm eingesetzt, das durch Sprühtrocknen einer bevorzugt wäßrigen Suspension bzw. Dispersion auf der Grundlage von borabgebenden Substanzen, Füllstoffen, Streck- und Bindemitteln hergestellt wurde.

EP 0 175 157 A2

Es 8402

=====

- / -

Verfahren zum Borieren von Metallen und Metall- Legierungen mittels fester Boriermittel

Es ist bekannt, auf Metallen oder Metallegierungen durch Reaktion mit borhaltigen Materialien sehr harte Oberflächen aus Boriden zu erzeugen. Diese Oberflächenhärtung kann mittels gasförmiger Stoffe wie Diboran oder Borhalogenide, flüssiger Medien, wie Boraxschmelzen oder auch fester Borierungsmittel auf Metalloberflächen erreicht werden. Aus toxikologischen, wirtschaftlichen und technologischen Gründen konnten sich in der Praxis nur feste Borierungsmittel durchsetzen, d.h. Pulver und Pasten.

Verfahren zum Borieren von Metallen und Metallegierungen mittels Pulver bzw. Pasten sind in DE-PS 17 96 215 (H. Kunst, Elektroschmelzwerk Kempten GmbH; ausgegeben am 26. Juli 1973), DE-PS 21 46 472 (W. Fichtl et al., Elektroschmelzwerk Kempten GmbH, ausgegeben am 7. September 1978), DE-PS 22 08 734 (G. Wiebke et al. Elektroschmelzwerk Kempten GmbH, ausgegeben am 31. Juli 1980) und DE-AS 23 61 017 (E. Preuschen, Vac-Hyd Processing GmbH, bekanntgemacht am 30. August 1979) eingehend beschrieben.

Beim Pulverborieren werden die zu borierenden Teile in Behälter angeordnet und mit borabgebendem Pulver dicht umgeben. Die Behälter werden dann in einen vorgeheizten Ofen geschoben und bei Temperaturen um 800°C bis 1100°C gehalten, danach abgekühlt und anschließend entleert.

Beim Pastenborieren (DE-AS 23 61 017) wird eine möglichst gleichmäßig dicke Schicht des Borierungsmittels auf das Werkstück aufgetragen, getrocknet und bei Temperaturen von ca. 800°C bis 1100°C mehrere Stunden lang behandelt.

Das Boriermittel enthält üblicherweise kristallines oder amorphes Bor, Borcarbid, Ferrobore, Borax oder Gemische von mindestens zwei dieser Komponenten als borabgebende Substanz, als Füllstoffe beispielsweise Ruß, Siliciumcarbid, Kieselsäure, Aluminium- oder Magnesiumoxid und als Aktivatoren insbesondere komplexe Fluoride wie Kaliumtetrafluoroborat. Die Temperaturbehandlung wird in Kammer-, Topf-, Banddurchlauf-, Kettendurchlauf- oder Vakuumöfen durchgeführt.

Bei Pulverborierverfahren müssen die zu behandelnden Teile ein- und ausgepackt werden, was jeweils mit Staubbelastung verbunden ist. Die Aufwärm- und Abkühlperioden sind auf Grund des schlechten Wärmedurchgangs durch das Borierpulver relativ lang. Es wird meist ein Überschuß des verhältnismäßig teuren Boriermediums verwandt. Das Pastenborieren erfordert ein sehr gleichmäßig dickes Auftragen der Paste. Zeitaufwendig ist auch das Trocknen der Paste.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Borierverfahren zu entwickeln, das gegenüber den bisher bekannten Verfahren wesentlich weniger zeit- und arbeitsaufwendig ist. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, an der Oberfläche von Metallen oder Metallegierungen eine geschlossene Boridschicht zu erzeugen. Ebenso ist es Aufgabe der Erfindung, an der Oberfläche von Eisen und eisenhaltigen Legierungen durch Borieren im Wirbelbett boridhaltige Schichten herzustellen, deren Eisen-

boridanteil im wesentlichen aus Fe_2B besteht. Diese Aufgaben werden durch die vorliegende Erfindung dadurch gelöst, daß das Borieren in einem Wirbelbett unter Verwendung eines Granulats von nahezu kugelförmigen Teilchen einer Korngröße von 0,025 mm bis 5,0 mm als festes Boriermittel durchgeführt wird.

Ein Boriermittel in granulierter Form ist aus DE-DS 05 21 27 093 (H. Krzyminski, Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, offengelegt am 14. Dezember 1972) bekannt. Auf Grund seines zylindrischen Kornes ist es jedoch für ein Wirbelschichtverfahren ungeeignet. Die bekannten Borierpulver können wegen ihrer Korngröße und Kornverteilung nicht in diesem Verfahren eingesetzt werden. Im erfindungsgemäßen Verfahren können prinzipiell alle festen Formulierungen von Boriermitteln verwandt werden, deren Korn bei der Reaktionstemperatur im strömenden gasförmigen Medium in einem fluidisierten Zustand gehalten werden kann. Bevorzugt werden nahezu kugelförmige Teilchen mit einer Korngröße von 0,025 mm bis 5,0 mm, besonders bevorzugt werden Korngrößen von 0,05 bis 2,0 mm.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Granulat kann beispielsweise aus allen Pulvern formuliert werden, die bisher mit Erfolg beim Borieren von Metallen eingesetzt wurden. Als borabgebende Substanzen können sie amorphes oder kristallines Bor, Borcarbid, Borax oder Metallboride enthalten, oder Mischungen aus mindestens zwei dieser Stoffe. Besonders bevorzugt ist Borcarbid. Als Füllstoffe, die gleichzeitig Streckmittel sind, können Ruß, Siliciumcarbid, Aluminium-, Magnesium- und Siliciumoxide, Silikate, nicht borierbare Metalle, deren Mischungen bzw. ähnliche Substanzen dienen. Als Aktivatoren

können die Boriermittel alle Stoffe einzeln oder im Gemisch enthalten, die bisher als Aktivatoren beim Borieren von Metallen und deren Legierungen eingesetzt wurden. Bevorzugt sind komplexe Fluoride, insbesondere Kaliumtetrafluoroborat.

Zum Granulieren bzw. Pelletisieren des Boriermittels können prinzipiell alle Verfahren herangezogen werden mit denen man Teilchen der gewünschten Geometrie und Korngröße erzeugen kann, wie z.B. Aufbaugranulation auf dem Granulierteller und Wirbelschichtgranulation. Beim Granulieren bzw. Pelletisieren können der Mischung ein oder mehrere anorganische oder organische Binde- und Hilfsmittel zugegeben werden.

Bevorzugt wird eine für diesen Zweck untypische Methode; das Sprühtrocknen. Dieses Verfahren wird im Allgemeinen zur Herstellung von hochdispersen und redispersierbaren Teilchen, d.h. Partikel von geringer mechanischer Stabilität, eingesetzt. Durch das ebenfalls erfindungsgemäße Sprühtrocknen der Boriermischung werden jedoch Teilchen gebildet, die mechanisch stabil sind und auf Grund ihrer fast kugelförmigen Geometrie, ihrer Korngröße, ihrer engen Korngrößenverteilung und ihrer Dimensionsstabilität unter Reaktionsbedingungen für die Anwendung in einem Wirbelbettverfahren besonders geeignet sind. Vor dem Sprühtrocknen werden dem zu granulierenden Pulver Bindemittel, ein Dispersionsmittel, das sich den Pulverbestandteilen gegenüber inert verhält und Emulgatoren, zugegeben. Als Bindemittel werden Saccharide, Disaccharide, Polysaccharide und Gemische von mindestens zwei dieser Stoffe bevorzugt. Als Dispersionsmittel, das sich den Pulverbestandteilen gegenüber inert verhält ist aus Umwelt- und Kostengründen Wasser bevorzugt. Bezogen auf Gewicht von zu granulierendem Boriermittel und Stabilisator werden 10 bis 100 Gewichtsprozent, vorzugsweise 20 bis 70 Gewichtsprozent Dispersionsmittel, zugegeben. Das Einsetzen von mehr Dispersionsmittel ist möglich, er

fordert aber höheren Energieverbrauch bzw. geringeren Durchsatz beim Sprühtrocknen. Dem zu granulierenden Gemisch können Emulgatoren zugegeben werden. Obwohl für das erfindungsgemäße Verfahren nicht unbedingt erforderlich, können Hilfsstoffe wie Schutzkolloide, Antischaummittel und Verdüsungshilfen zugesetzt werden. Bindemittel wird bevorzugterweise in Mengen von 2 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf die Summe des Gewichts trockenen Granulats, d.h. borabgebende Substanz, Füllstoffe und Aktivatoren, Emulgatoren, Hilfsstoffe und Bindemittel eingesetzt; besonders bevorzugt sind Mengen zwischen 5 und 20 Gewichtsprozent. Die Mengen an borgebender Substanz können je nach den Affinitäten der zu borierenden Oberflächen zwischen 2 und 90 Gewichtsprozent bezogen auf das trockene Granulat, betragen. Der Aktivator wird in Mengen von 1 bis 15, vorzugsweise 3 bis 8 Gewichtsprozent eingesetzt. Größere Mengen an Aktivator bringen keine Vorteile.

Im erfindungsgemäßen Borierverfahren in der Wirbelschicht kann das Bori granulat als einziges Schüttgut, es kann aber auch in Mischung mit einem gegen die borabgebende Substanz inertem Granulat eingesetzt werden. Solch inertes Granulat kann beispielsweise aus oben genannten Füllstoffen bestehen.

Das erfindungsgemäße Borierverfahren im Wirbelbett wird in einer Retorte aus einem gasdichten, und bei der Reaktionstemperatur stabilem Werkstoff durchgeführt, vorzugsweise in Keramik- oder mit Keramik innenbeschichteten Retorten.

Als Wirbelgase werden vorzugsweise inerte Gase und Gasgemische, oder reduzierende Gase und Gasgemische eingesetzt. Beispiele für inerte Gase bzw. Gasgemische sind Stickstoff, Argon und deren Gemische. Beispiele für reduzierende Gase bzw. Gasgemische

sind Wasserstoff, Ammoniakspaltgas, Formiergas (5-30% Wasserstoff, 70-95% Stickstoff), Kohlenwasserstoffe, Gemische von mindestens zwei dieser reduzierenden Gase und Gemische von mindestens einem reduzierendem Gas mit mindestens einem Inertgas.

Das erfindungsgemäße Borierverfahren wird bei Temperaturen von 580°C bis 1300°C, vorzugsweise bei 580°C bis 1100°C, besonders vorzugsweise bei 800°C bis 1100°C durchgeführt.

Der Wirbelbettborierprozeß erlaubt eine kontinuierliche bzw. halbkontinuierliche Fahrweise zum Borieren von Einzel- und Serienteilen, auch in Verbindung mit Folgebehandlungen. Im Allgemeinen ist es ratsam, die zu borierenden Werkstücke vor dem eigentlichen Borierungsschritt

vorzuwärmen. Während des Prozesses kann weitgehend verbrauchtes Boriergranulat aus der Wirbelschicht entfernt werden, beispielsweise durch Absaugen oder pneumatische Förderung; unverbrauchtes Boriermittel kann dem Reaktor jederzeit zugegeben werden. Vollkontinuierliche Fahrweise kann beispielsweise durch Führung des Boriermittelstoffstroms ^{im Wanderbett} erreicht werden. Dem Borierverfahren können sich weitere in der Metallbehandlung bewährte Verfahrensschritte anschließen. Dem Borieren von Stählen kann beispielsweise das Diffusionsglühen, Austenitisieren, Abschrecken und/oder Anlassen folgen.

Im Vergleich mit den Pulverborierverfahren, bei denen meist ein großer Überschuß an Boriermittel eingesetzt wird, erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren eine wirtschaftlichere Ausnutzung des relativ teuren Boriermediums. Das Wirbelbettborieren erzeugt eine geschlossene Boridschicht von gleichmäßiger Dicke. Durch das erfindungsgemäße Verfahren können alle Metalle und Metallegierungen boriert werden, die auch in den bisher bekannten Verfahren boriert werden konnten. Beispiele für diese

Metalle bzw. Metallegierungen sind Eisen, Kobalt, Nickel, Titan, Stähle, Hartmetall und Legierungen, die Eisen, Kobalt, Nickel und/oder Titan enthalten. An der Oberfläche von eisenhaltigen Legierungen bzw. von Eisen wird eine einphasige Eisenboridschicht erzielt, d.h. das gebildete Eisenborid besteht im wesentlichen aus Fe_2B . Durch die meisten anderen Verfahren werden zweiphasige Schichten erzeugt, deren eine Phase Fe_2B und deren andere FeB enthält. In solchen zweiphasigen, Eisenborid enthaltenden Schichten können Spannungen auftreten, die letztlich zu Rissen führen.

Beispiele

A. Herstellung des Boriergranulats

Eine Suspension von

20 950 g Siliziumcarbid

810 g Borcarbid (unter der geschützten Bezeichnung
"Tetrabor" der Firma Elektroschmelzwerk
Kempten GmbH, München, BRD, handelsüblich)

1 160 g Kaliumtetrafluoroborat

2 000 g einer 50 Gew. %-igen wäßrigen Saccharose-Lösung

13 000 g Wasser und

02g Emulgator (unter der geschützten Bezeichnung
"Targo 1128 X" der Firma Benckiser
und Knapsack, Ladenburg, BRD, handels-
üblich)

wird bei 30°C aufgerührt und dem Sprühturm, der auf ca. 350°C vorgeheizt ist, von oben langsam zugeführt. Ein trockenes Granulat fällt mit ca. 60°C an. Es besteht aus nahezu kugelförmigen Partikeln einer Korngröße zwischen 0,080 mm und 0,220 mm.

B. Wirbelbettborieren

Zum Borieren wurden die Werkstücke auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt. Die Reaktion wird in einem von außen beheizten Wirbelbett durchgeführt, dessen innere Wandung aus Keramik besteht.

Eine bevorzugte Ausführungsform einer im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren Apparatur ist in Fig. 1 dargestellt. Hierin bedeuten

- ① den Absaugstutzen,
- ② ein feines Maschensieb,
- ③ ein Thermoelement,
- ④ und ⑤ Tragstangen bzw. Aufhängung für das Werkstück,
- ⑥ die Ausmauerung,
- ⑦ Heizelemente,
- ⑧ die Behälterwand,
- ⑨ das Wirbelbett,
- ⑩ das zu borierende Werkstück,
- ⑪ ein Thermoelement,
- ⑫ grobkörniges $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (zur besseren Verteilung des
Wirbelgases)
- ⑬ eine Lochplatte,
- ⑭ die Gas-Ausgleichs- und Mischkammer und
- ⑮ die Gaszuführung.

Beispiel 1:

Eine Platte aus dem Stahl Ck 45 wurde in einem gemäß A hergestellten Boriermittel im Wirbelbett bei 920°C eingehängt und in diesem 2 Stunden lang auf Temperatur gehalten. Nach dieser Zeit kühlte die Probe im hochgezogenen Schacht des Wirbelbettofens in der Gasatmosphäre ab. Als Wirbelgas wurde Formiergas (95 % Stickstoff, 5 % Wasserstoff) verwendet. Die Probe war oberflächlich frei von Boriermittel. Unter diesen Borierbedingungen entstand eine einphasige Boridschicht einer Dicke von ca. $100\ \mu\text{m}$.

Beispiel 2:

Klinken und Schaltnocken aus Stahl St 37 K wurden gemäß Beispiel 1, jedoch 3 Stunden, bei 920°C im Wirbelbett boriert. Als Wirbelgas wurde Formiergas (90 % Stickstoff, 10 % Wasserstoff) verwendet.

Die Schliffuntersuchung ergab eine einphasige Boridschichtdicke von ca. 140 µm.

Beispiel 3:

Zahnräder aus 42 CrMo 4- Stahl wurden 45 min. lang bei 860°C mit gemäß A hergestelltem Boriermittel unter Verwendung von Formiergas (90% Stickstoff, 10% Wasserstoff) als Wirbelgas boriert.

Dann wurden die Zahnräder dem Wirbelbett entnommen

und anschließend im Ölbad abgeschreckt. Die Zahnräder wiesen eine einphasige Boridschicht von 30 µm Dicke auf. Die Dauer der Behandlung vom Vorbereiten bis zum Ende der Härtung betrug ca. 2 Stunden. Nach den bisher bekannten Verfahren waren zum Erzielen eines äquivalenten Ergebnisses ein Behandlungszyklus von mindestens zwei Tagen Dauer notwendig.

Es 8402

=====

Verfahren zum Borieren von Metallen und Metall-
Legierungen mittels fester Boriermittel

P A T E N T A N S P R Ü C H E:

1. Verfahren zum Borieren von Metallen und Metall-
Legierungen mit einem festen Boriermittel auf der
Grundlage von borabgebenden Substanzen, Aktivatoren,
Füllstoffen, Streck- und Bindemitteln
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß das Borieren von Metallen und Metall-Legierungen
in einem Wirbelbett bei einer Temperatur von 580
bis 1300°C unter Verwendung eines Granulats von nahe-
zukugelförmigen Teilchen einer Korngröße von 0,025
bis 5,0 mm als festes Boriermittel durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß als Boriermittel ein Granulat eingesetzt wird,
dessen nahezu kugelförmige Teilchen eine Korngröße
von 0,05 mm bis 2,0 mm besitzen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß als Boriermittel auf der Grundlage von borab-
gebenden Substanzen, Aktivatoren, Füllstoffen, Streck-
und Bindemitteln ein Granulat eingesetzt wird, das
durch Sprühtrocknen einer wässrigen Suspension oder

Dispersion unter Verwendung von

Mono-, Di- und / oder Polysacchariden als Bindemitteln hergestellt wurde.

4. Boriergranulat aus nahezu kugelförmigen Teilchen einer Korngröße von 0,025 mm bis 5,0 mm auf der Grundlage von borabgebenden Substanzen, Aktivatoren, Füllstoffen, Streck- und Bindemitteln,
h e r s t e l l b a r d u r c h
Sprühtrocknen einer wässrigen Suspension unter Verwendung von Emulgatoren, Hilfstoffen, und Mono-, Di- und/oder Polysacchariden als Bindemittel bei Temperaturen zwischen 120°C und 750°C.

Fig. 1