

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89119308.8**

51 Int. Cl.⁵: **C23C 8/70 , C21D 1/76**

22 Anmeldetag: **18.10.89**

30 Priorität: **22.10.88 DE 3836102**
26.05.89 DE 3917071

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.05.90 Patentblatt 90/18

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **Thyssen Edelstahlwerke AG**
Thyssenstrasse 1
D-4000 Düsseldorf(DE)

72 Erfinder: **Brandis, Helmut, Dr.-Ing.**
Forstwaldstrasse 694
D-4150 Krefeld(DE)
Erfinder: **Huchtemann, Bernd, Dr.-Ing.**
Im Benrader Feld 21a
D-4150 Krefeld(DE)
Erfinder: **Schüler, Peter, Dr.-Ing.**
Forstwaldstrasse 707
D-4150 Krefeld(DE)
Erfinder: **Werner, Dietrich, Dr.-Ing.**
Dahlerdyk 73a
D-4150 Krefeld(DE)

54 **Borlegierte Stähle und Verfahren zum Glühen derselben.**

57 Die Erfindung betrifft borlegierte Stähle und ein Verfahren zum Glühen von Erzeugnissen aus Stählen mit Gehalten bis 200 ppm Bor im Temperaturbereich von 850 bis 1.050 °C. Kennzeichen der Erfindung ist, daß die Erzeugnisse in einer nichtoxidierenden Gasatmosphäre mit einem durch eine Quelle aus pulverförmigem Boroxid gelieferten Borpotential einer solchen Größe im Gleichgewichtszustand geglüht werden, daß die Erzeugnisse ihren Borgehalt beibehalten oder aufnehmen. Die Borquelle beträgt mengenmäßig etwa 100 g B₂O₃ pro m³ Glühraum.

In einer hauptsächlich aus Wasserstoff bestehenden Glühgas-atmosphäre bei Atmosphärendruck kann der Wasserdampfpartialdruck in Gegenwart von B₂O₃ auf die gewünschte Boraktivität innerhalb des Bereichs von 10⁻³ bis 10⁻⁵ eingestellt werden.

Die Erzeugnisse können während des Glühens gleichzeitig auch einsatzgehärtet werden. Dabei kann das Einsatzhärtemittel, mit pulverförmigem Boroxid als Borquelle vermischt sein.

EP 0 365 985 A1

Borlegierte Stähle und Verfahren zum Glühen derselben

Die Erfindung betrifft borlegierte Stähle und ein Verfahren zum Glühen von Erzeugnissen aus Stählen mit Borgehalten bis 200 ppm im Temperaturbereich von 850 bis 1.050 °C.

Beim Glühen von Stählen, die Bor in gelöster Form, also bis 100 ppm, enthalten, im Bereich erhöhter Temperatur um 1.000 °C ist immer wieder beobachtet worden, daß die Erzeugnisse zumindest im Oberflächenbereich in unerwünschter Weise an Bor verarmen. So fanden z.B. T. Inoue und Y. Ochida in: Lecture No. S. 1351, presented at the 102nd ISIJ meeting 1981 bei einem niedriglegierten Stahl mit 0,2 % C und 30 ppm B nach einem Glühen bei 900 °C für 2 h in strömendem Argon eine Borverarmung bis zu einer Tiefe von 0,4 mm von der Oberfläche. Das gleiche Ergebnis wurde erzielt, wenn anstelle von Argon in Luft geglüht wurde. Sie empfahlen daher borlegierte Stähle unter Vakuum von 13,3 mPa in Anwesenheit eines Zirkoniumgetters zu glühen. Auch P.E. Busby, M.E. Warga und C. Wells in: Journal of Metals, November 1953, S. 1463/8 beobachteten bei Glühungen im Austenitgebiet, also oberhalb von etwa 900 °C, ein gleichzeitiges Abdampfen von Kohlenstoff und Bor aus einem niedriglegierten Stahl mit 0,43 % C und 38 ppm B in feuchtem Wasserstoff. M.E. Nicholson in: Journal of Metals, February 1954, S. 185/90 stellten eine stärkere Anreicherung von Bor im Kern der Proben fest und führten dies auf die Bildung von Borverbindungen zurück. Sie empfahlen, bei der Borzugabe vor allem den Sauerstoffgehalt zu berücksichtigen, denn ein Teil desselben würde sich mit Bor zu Boroxid verbinden, wodurch der lösliche Anteil von Bor, der härtebarkeitssteigernd wirkt, verringert würde.

Borlegierte Stähle zeigen häufig sehr unterschiedliche Härtebarkeit. Da es in dieser Hinsicht an einer systematischen Untersuchung fehlt, ist der Ursachenzusammenhang bislang ungeklärt.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, beim Hochtemperaturglühen von Erzeugnissen aus Stählen mit Bor in gelöster Form zu verhindern, daß Bor entweicht bzw. Bor dem Stahl sogar in definiert vorgegebbarer Menge in gelöster Form zugeführt wird, ohne daß sich an der Oberfläche eine harte Boridschicht bildet.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß ein Stahl nach Anspruch 1 und ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem die Erzeugnisse in einer nichtoxidierenden Gasatmosphäre mit einem durch eine Quelle aus pulverförmigem Boroxid (B_2O_3) gelieferten Borpotential einer solchen Größe im Gleichgewichtszustand geglüht werden, daß die Erzeugnisse ihren Borgehalt beibehalten oder aufnehmen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht mit dem bekannten Borieren von Stählen vergleichbar, bei dem die Boraktivität in der Glühatmosfera in einer ganz anderen Größenordnung um oder über 1 liegt, während sie beim erfindungsgemäßen Verfahren um mehrere Zehnerpotenzen niedriger liegt. Dementsprechend nimmt der Stahl in der borierten Zone beim Borieren unter Bildung von Eisenborid (FeB und Fe_2B) Borgehalte im %-Bereich auf, also Gehalte, die weit oberhalb der Löslichkeitsgrenze (im Gamma-Eisen bei 1000 °C circa 75 ppm B) liegen. Das Borieren ist beschrieben in dem Fachbuch "Borieren" von A. Graf von Matuschka (1977), Carl Hanser Verlag. Borierverfahren sind auch bekannt aus der DE-OS 2 126 379 und GB-PS 1 435 045.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren soll im Gleichgewichtszustand, also unter konstanten Temperatur-, Druck- und Konzentrationsbedingungen, einschließlich konstanter Boraktivität bzw. konstantem Borpartialdruck in der Glühatmosfera geglüht werden. Fig. 1 macht die Abhängigkeit des Borgehalts von der Boraktivität deutlich. Danach steigt der Borgehalt mit temperaturabhängigem Gradienten mit zunehmender Boraktivität und beträgt im Gamma-Eisen bei 1000°C bei einer Boraktivität $a_B = 10^{-3}$ etwa 70 ppm B, entsprechend einem Molenbruch des Bors von $X_B = 3,5 \cdot 10^{-4}$. Im Bereich löslicher Borgehalte im Eisen, d.h. bis etwa 200 ppm B, liegt die Boraktivität nach Fig. 1 also im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-4} , während sie beim Borieren wie vorerwähnt wesentlich größer ist. Das erfindungsgemäße Verfahren zielt also auf das schichtfreie Einstellen eines Gehaltes an gelöstem Bor in der Matrix ab, ohne daß eine dabei entstandene harte Borierschicht entfernt werden muß.

Wie sich bei Versuchen herausgestellt hat, kommt man mit einem Einsatz vom 100 g B_2O_3 pro m^3 Glühraum als Borquelle für die einige Stunden in Anspruch nehmende Glühung unter Gleichgewichtsbedingungen aus. Man stellt dabei die Glühbedingungen (Druck, Temperatur, Zusammensetzung des Glühgasgemischs) ein und glüht dann im Gleichgewichtszustand, so daß reproduzierbare Verhältnisse herrschen.

Wenn die Glühgasatmosphäre hauptsächlich aus Wasserstoff besteht, kann in Gegenwart von B_2O_3 das Borpotential stark verringert werden, weil allenfalls noch Spuren von Sauerstoff in der Glühgasatmosphäre enthalten sind.

Außerdem schützt die neutrale Atmosphäre den Stahl vor einer Verzunderung und Borverarmung. In bevorzugter Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dabei empfohlen,

den Wasserdampfpartialdruck in der H₂-Glühgasatmosphäre auf die gewünschte Boraktivität einzustellen, sorgfältig zu messen und beim Auftreten von Änderungen des Wasserdampfpartialdrucks diesen auf den Sollwert im Bereich von 10⁻³ bis 10⁻⁵ einzuregulieren. Über die von der Bildungs-
gleichung von Boroxid abgeleitete Partialdruckbeziehung

$$a_B = \sqrt[3]{K \cdot P_{H_2O}}$$

ist die Boraktivität a_B in einer reinen Wasserstoffatmosphäre nämlich nur noch vom Wasserdampfpartialdruck P_{H_2O} abhängig (K = Konstante).

Damit ergibt sich die Möglichkeit, die Boraktivität in der Glühgasatmosphäre über eine Änderung des Wasserdampfpartialdrucks zu beeinflussen.

Bevorzugt erfolgt das Glühen in der borhaltigen Gasatmosphäre im Kasten ohne Umwälzen der Gasatmosphäre, denn dann kann ein Verarmen der Glühgasatmosphäre an Bor durch Auskondensieren des Boroxids verhindert werden. Stattdessen kann das Borpotential auch über Stunden in der Glühgasatmosphäre erhalten bleiben.

Entgegen herrschender Meinung (Nicholson a.a.O. und Grabke/Paju in: Steel Research 8/88 S. 336) gelingt es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren borhaltige Erzeugnisse auch einsatzzuhärten und sogar Erzeugnisse aus einem Stahl, der kein Bor enthält, einsatzzuhärten und gleichzeitig mit löslichem Bor in einer Menge bis etwa 200 ppm B zu legieren.

Nicholson war es nur dann gelungen, Eisen aus einer Eisenboridüberzugsschicht mit Bor aufzulegenieren, wenn die Probe beim Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre vollständig mit Borpulver umgeben war. In Vakuum oder unter Helium als Schutzgas gelang das Eindiffundieren von Bor in eine Eisenprobe dagegen nicht. Grabke/Paju (a.a.O.) hielten erst kürzlich das gleichzeitige Aufkohlen von Stahl und Auflegieren mit Bor nicht für möglich.

Die aus preiswertem pulverförmigen Boroxid bestehende Borquelle kann beim Glühen mit gleichzeitigem Aufkohlen mit dem Einsatzhärtemittel vermischt werden.

Ansprüche

1. Borlegierte Stähle, dadurch gekennzeichnet, daß sie im geglühten Zustand einen definierten (gelösten) Borgehalt im Bereich bis 200 ppm besitzen.

2. Verfahren zum Glühen von Erzeugnissen

aus Stählen mit Gehalten bis 200 ppm Bor im Temperaturbereich von 850 bis 1.050 °C, dadurch gekennzeichnet, daß die Erzeugnisse in einer nicht-oxidierenden Gasatmosphäre mit einem durch eine Quelle aus pulverförmigem Boroxid (B₂O₃) gelieferten Borpotential einer solchen Größe im Gleichgewichtszustand geglüht werden, daß die Erzeugnisse ihren gelösten Borgehalt beibehalten oder aufnehmen.

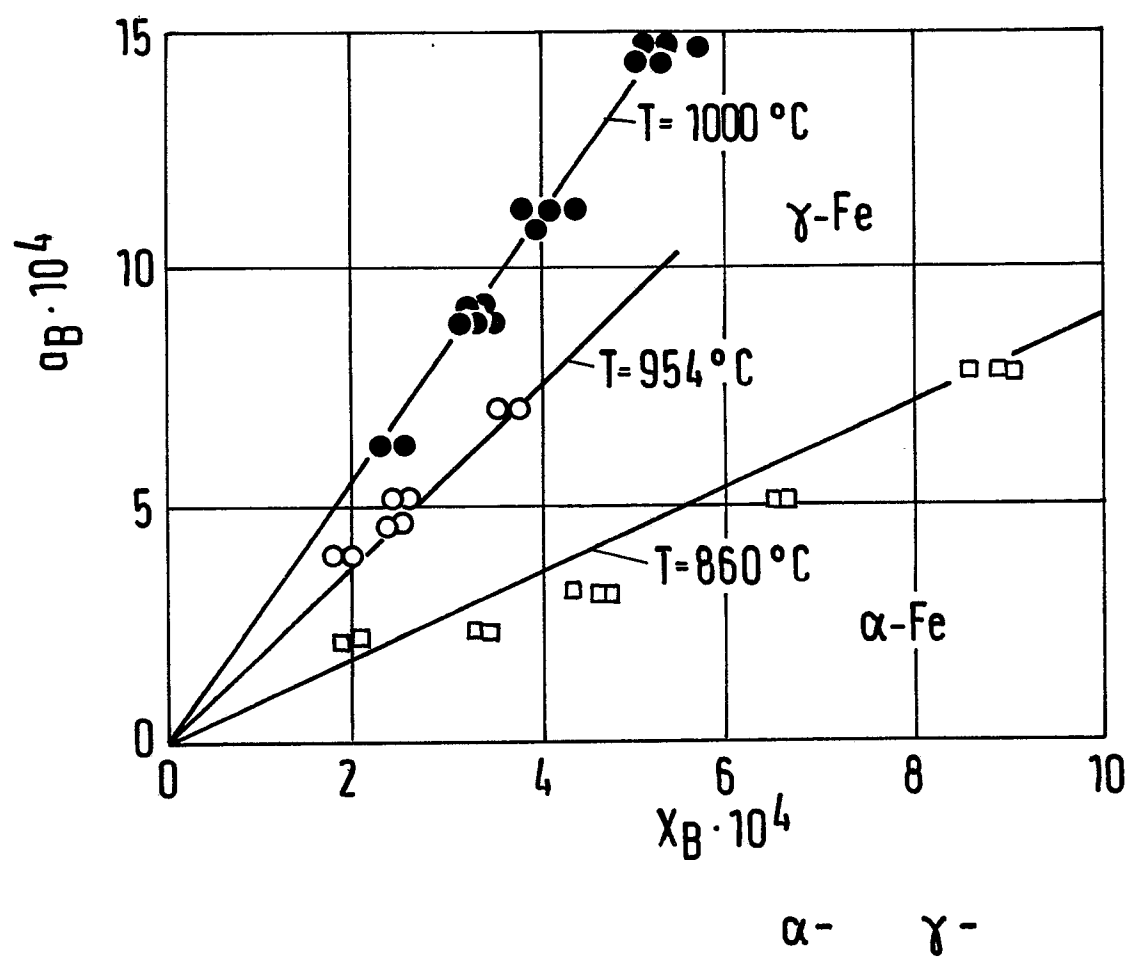
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß 100 g B₂O₃ pro m³ Glühraum eingesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß in einer hauptsächlich aus Wasserstoff bestehenden Glühgasatmosphäre bei Atmosphärendruck der Wasserdampfpartialdruck in Gegenwart von B₂O₃ auf die gewünschte Boraktivität innerhalb des Bereichs von 10⁻³ bis 10⁻⁵ eingestellt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Erzeugnisse während des Glühens einsatzgehärtet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Einsatzhärtemittel, mit pulverförmigem Boroxid vermischt, verwendet wird.

Fig.1





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 242 032 (ALLEGHENY LUDLUM CORP.) * Seite 5, Zeilen 13-15; Beispiele 1,2 *	1	C 23 C 8/70 C 21 D 1/76
A	* Patentanspruch 1; Beispiele 1,2; Seite 6, Zeilen 5-7 * ---	2	
A	METAL SCIENCE AND HEAT TREATMENT, Band 24, Nr. 3/4, März-April 1982, Seiten 260-263, Plenum Publishing Corp., New York, US; L.S. LYAKHOVICH: "Boriding of steels in gaseous media" * Seite 261 * ---	4	
A	US-A-1 671 870 (VAN CORTRIGHT MEKEEL) * Seite 1, Zeilen 23-43 * ---	5,6	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 10, Nr. 199 (C-359)[2255], 11. Juli 1986, Seite 80 C 359; & JP-A-61 41 718 (ORIENTAL ENG. K.K.) 28-02-1986 -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C 23 C C 21 D
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25-01-1990	Prüfer ELSEN D.B.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			