CH 635 130 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 23 C 9/10

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11) **635 130**

(21) Gesuchsnummer: 4964/78

(22) Anmeldungsdatum: 08.05.1978

(30) Priorität(en): 09.05.1977 JP 52-52800

(24) Patent erteilt: 15.03.1983

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.03.1983

(73) Inhaber:
Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho, Nagoya-shi/Aichi-ken (JP)

(72) Erfinder:
Noboru Komatsu, Toyoake-shi/Aichi-ken (JP)
Tohru Arai, Toyoake-shi/Aichi-ken (JP)

(74) Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

# (54) Verfahren zur Herstellung einer Carbidschicht auf der Oberfläche eines Gegenstandes aus einer Eisenlegierung.

(57) Ein Verfahren zur Bildung einer Carbidschicht auf der Oberfläche eines Gegenstandes aus einer kohlenstoffhaltigen Eisenlegierung, wobei man den Gegenstand in eine Schmelze bringt, welche Bor enthält. Diese Schmelze wird dadurch erzeugt, dass man ein Oxid eines Elementes der Gruppe Va des Periodensystems oder des Chroms sowie eine borliefernde Substanz in eine Schmelze von Borsäure oder eines Borates einbringt. Das Gewichtsverhältnis von Bor zum genannten Oxid beträgt zwischen 7 und 40 %. Die gebildete Carbidschicht ist sehr hart und besitzt eine gute Widerstandsfähigkeit gegen Oxidation.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Bildung einer Carbidschicht auf einem Gegenstand aus einer kohlenstoffhaltigen Eisenlegierung, wobei man eine Schmelze herstellt, die aus Borsäure oder einem Borat und einem darin gelösten carbidbildenden Element besteht, nämlich ein solches der Gruppe Va des Periodensystems oder Chrom, den Gegenstand in diese Schmelze einbringt und solange darin belässt, bis sich eine oberflächliche Carbidschicht gebildet hat, und ihn dann aus der Schmelze entfernt, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schmelze durch Erhitzen einer Borsäure oder eines Borats bis zum Schmelzen und Zugabe eines Oxids eines Elementes der Gruppe Va oder des Chroms als carbidbildende Substanz sowie einer borliefernden Substanz, worin das Bor nicht an Sauerstoff gebunden ist, herstellt.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand 1 bis 20 Stunden bei einer Temperatur von 850 bis 1100°C in der Schmelze belassen wird.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxide und die borliefernde Substanz als Pulver oder in Schuppenform zugesetzt werden.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge an Oxid und borliefernder Substanz weniger als 60% der Gesamtmenge der Schmelze beträgt.

5. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand aus Kohlenstoffstahl oder einem legierten, kohlenstoffhaltigen Stahl besteht.

6. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Borat Natriumborat, Kaliumborat oder deren Gemische verwendet.

7. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Oxid Vanadiumoxid, Niobiumoxid, Tantaloxid, Chromoxid oder deren Gemische verwendet.

8. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die borliefernde Substanz ein Material ist, welches elementares Bor enthält oder daraus besteht.

9. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die borliefernde Substanz eine Borverbindung ist.

10. Verfahren nach Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Borverbindung Ferrobor, Nickelbor, Borcarbid, Bornitrid oder ein Borhalogenid ist.

11. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Bor zum Oxid zwischen 7 und 40 Gew.-% liegt.

12. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die borliefernde Substanz Borcarbid, das Oxid Niobiumoxid und das Verhältnis von Bor zu Niobiumoxid 7 bis 40 Gew.-% ist.

13. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die borliefernde Substanz Ferrobor, das Oxid Niobiumoxid und das Verhältnis von Bor zu Niobiumoxid 7 bis 38 Gew.-% ist.

14. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die borliefernde Substanz Borcarbid, das Oxid Vanadiumoxid und das Verhältnis von Bor zu Vanadiumoxid zwischen 7 und 25 Gew.-% ist.

15. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die borliefernde Substanz Ferrobor, das Oxid Vanadiumoxid und das Verhältnis von Bor zu Vanadiumoxid 7 bis 35 Gew.-% ist.

16. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die borliefernde Substanz Borcarbid, das Oxid Tantaloxid und das Verhältnis von Bor zu Tantaloxid 7 bis 24 Gew.-% ist.

17. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die borliefernde Substanz Ferrobor, das Oxid Tantaloxid und das Verhältnis von Bor zu Tantaloxid 7 bis 35 Gew.-% ist.

18. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die borliefernde Substanz Borcarbid, das Oxid Chromoxid und das Verhältnis von Bor zu Chromoxid 7 bis 26 Gew.-% ist.

19. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die borliefernde Substanz Ferrobor, das Oxid Chromoxid und das Verhältnis von Bor zu Chromoxid 7 bis 32 Gew.-% ist.

---

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Bildung einer Carbidschicht eines Elementes der Gruppe Va des Periodensystems oder des Chroms auf der Oberfläche eines Gegenstandes aus einer kohlenstoffhaltigen Eisenlegierung, insbesondere auf die Bildung einer borhaltigen Carbidschicht auf der Oberfläche des genannten Gegenstandes, der in eine Schmelze getaucht wird. Durch diese Behandlung erhält der Gegenstand aus der kohlenstoffhaltigen Eisenlegierung an seiner Oberfläche eine bedeutend verbesserte Härte und Widerstandsfähigkeit gegen Oxidation, und die Oberfläche wird sehr glatt.

Es ist bereits bekannt geworden, dass man zur Beschichtung oder zur Bildung von Metallcarbidschichten auf der Oberfläche metallischer Gegenstände mehrere Verfahren anwenden kann. Die Anmelderin hat schon früher ein Verfahren zur Bildung von Carbidschichten von Elementen der Gruppe Va oder des Chroms auf der Oberfläche von Gegenständen aus Eisenlegierungen entwickelt, wobei man diese Gegenstände in eine Behandlungsschmelze bringt, die im wesentlichen aus Borsäure oder einem Borat und einem carbidbildenden Element besteht, beispielsweise einem Element der Gruppe Va des Periodensystems oder Chrom (siehe US-PS 935 074 und US-PS 3 671 297). Durch dieses Verfahren ist es möglich, eine feine und gleichmässige Carbidschicht mit grosser Produktionsgeschwindigkeit zu erzeugen. Die Carbide der Elemente der Gruppe Va des periodischen Systems der Elemente, insbesondere Vanadiumcarbid (VC), Niobiumcarbid (NbC), Tantalcarbid (TaC) sowie Chromcarbid (CrC) haben eine ausserordentlich grosse Härte. Aus diesem Grunde ergeben die gebildeten Carbidschichten einen sehr harten Überzug und verleihen dem Gegenstand eine bedeutend verbesserte Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung, und das genannte Verfahren eignet sich daher besonders gut zur Oberflächenbehandlung von Formwerkzeugen wie Pressstempeln, Stanzstempeln, Locheisen, Kneifzangen, Schraubenzieher usw., Teile für viele Werkzeugmaschinen sowie für Automobilteile, die einer Abnutzung unterworfen sind.

Das oben genannte übliche Verfahren hat jedoch einen Nachteil. Beim Verfahren wird eine Behandlungsschmelze verwendet, welche Metallteilchen enthält. Diese Metallteilchen brauchen relativ lange Zeit, um sich in der Schmelze aufzulösen, und es kann vorkommen, dass ungelöste Metallteilchen sich in der gebildeten Carbidschicht einlagern und die Oberfläche des behandelten Gegenstandes rauh machen.

Aufgabe der Erfindung war demgemäss ein verbessertes Verfahren zur Herstellung einer Schicht aus einem Carbid eines Elementes der Gruppe Va oder des Chroms auf der Oberfläche eines Gegenstandes aus einer Eisenlegierung in

einer Behandlungsschmelze. Weiterhin sollte die gebildete Carbidschicht sehr hart sein und einen grossen Oxidationswiderstand bieten. Die Carbidschicht sollte möglichst dicht und gleichmässig sein und keine ungelösten Teilchen des Behandlungsmetalls enthalten oder auf seiner Oberfläche abgelagert zeigen. Schliesslich war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung der Behandlungsschmelze zu schaffen, durch die es möglich ist, auf einem Gegenstand aus einer Eisenlegierung eine Carbidschicht mit einer glatten Oberfläche abzuscheiden.

Weitere Aufgaben der Erfindung gehen aus der folgenden Beschreibung hervor.

Die charakteristischen Merkmale der Erfindung sind im unabhängigen Patentanspruch 1 aufgeführt. Einzelheiten der Erfindung, der Ausführungsweise des Verfahrens sowie zusätzliche Aufgaben und Vorteile gehen aus der folgenden Beschreibung von Ausführungsformen hervor, wobei auf die Zeichnung Bezug genommen wird.

In der Zeichnung stellen dar:

Fig. 1 bis 8 Diagramme, aus denen die Auswirkungen der verschiedenen Arten und Konzentratioen an Oxiden der carbidbildenden Elemente und der borliefernden Substanzen hervorgehen, welche man dem Boraxbad zusetzt, und zwar in bezug auf die Bildung einer Carbidschicht.

Fig. 1 und 2 zeigen die Fälle, in denen $Nb_2O_5$ als das oben genannte Oxid verwendet wurde. In Fig. 1 ist der Fall dargestellt, bei dem man als borliefernde Substanz $B_4C$ verwendete, und Fig. 2 bezieht sich auf die Verwendung von Fe-B.

Fig. 3 und 4 zeigen die Fälle, in denen man $V_2O_5$ als das oben genannte Oxid einsetzte, und zwar bezieht sich Fig. 3 auf den Fall der Verwendung von $B_4C$ als borliefernde Substanz und Fig. 4 auf den Fall der Verwendung von Fe-B.

Fig. 5 und 6 stellen die Fälle dar, bei denen man als oben genanntes Oxid $Ta_2O_5$ verwendete, wobei Fig. 5 sich auf den Fall der Verwendung von $B_4C$ als borliefernde Substanz und Fig. 6 auf den Fall der Verwendung von FeB bezieht.

Fig. 7 und Fig. 8 zeigen die Fälle, in denen man als oben genanntes Oxid $Cr_2O_3$ einsetzte, wobei Fig. 7 sich auf den Fall der Verwendung von $B_4C$ als borliefernde Substanz und Fig. 8 auf den Fall der Verwendung von Fe-B bezieht.

Im allgemeinen befasst sich die vorliegende Erfindung mit einer Verbesserung eines Verfahrens zur Bildung einer Schicht aus einem Carbid eines Elementes der Gruppe Va oder des Chroms auf der Oberfläche eines Gegenstandes aus einer Eisenlegierung in einer Behandlungsschmelze, und die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlungsschmelze durch Zugabe eines Oxids eines Elementes der Gruppe Va oder des Chroms sowie einer borliefernden Substanz zur Schmelze von Borsäure oder eines Borates herstellt. Dabei erhitzt man nach dem erfindungsgemässen Verfahren eine Borsäure oder ein Borat soweit, dass man eine Schmelze erhält, und in diese Schmelze bringt man ein Oxid eines Elementes der Gruppe Va oder des Chroms sowie eine borliefernde Substanz ein, bei der das Bor nicht an Sauerstoff gebunden ist. Nach Auflösung dieser Zusätze erhält man die Behandlungsschmelze, in die man den zu überziehenden Gegenstand einbringt. Auf der Oberfläche dieses Gegenstandes bildet sich nun eine Schicht eines Carbids eines Elementes der Gruppe Va oder des Chroms. Solche Carbidschichten haben eine verbesserte Widerstandsfähigkeit gegenüber Oxidation und eine sehr glatte Oberfläche.

Bei einer ausgedehnten und umfassenden Untersuchung des Mechanismus der Bildung von Schichten auf der Oberfläche eines Gegenstandes durch Diffusion eines Elementes der Gruppe Va oder des Chroms (diese Elemente werden in dieser Beschreibung als carbidbildende Elemente bezeichnet), ausgehend von der Behandlungsschmelze, die hauptsächlich aus einer Borsäure oder einem Borat, einem Oxid des carbidbildenden Elementes und einer borliefernden Substanz besteht, wurde gefunden, dass die carbidbildenden Elemente hauptsächlich aus der Lösung dieser Elemente in der Behandlungsschmelze geliefert wurden und nicht unmittelbar aus den ungelösten festen Metallteilchen.

Zur Auflösung von carbidbildenden Elementen in der Behandlungsschmelze, die zur Bildung der Carbidschicht mit einer glatten Oberfläche dient, schlägt die Erfindung Zugabe von Oxiden der carbidbildenden Elemente zur Schmelze anstelle von Metallpulver vor. Die Oxide der carbidbildenden Elemente lösen sich schnell in der Schmelze aus Borsäure oder Borat auf. Beim Einbringen des zu behandelnden Gegenstandes in die Schmelze, in der nur die genannten Oxide aufgelöst sind, bildet sich jedoch keine Carbidschicht. Es ist erforderlich, zusammen mit den oben genannten Oxiden zusätzlich eine borliefernde Substanz in die Schmelze einzubringen, in der das Bor nicht an Sauerstoff gebunden ist, damit die genannten Oxide durch die borliefernde Substanz reduziert werden, so dass nun die Schmelze in der Lage ist, eine Carbidschicht auszubilden und die carbidbildenden Elemente leicht aufzulösen.

Was nun das Verhältnis der borliefernden Substanz zu den genannten Oxiden betrifft, so wurde gefunden, dass ein zu hoher Gehalt an borliefernder Substanz wegen des Überschusses an aufgelöstem Bor eine Boridschicht bildet, die aus FeB oder $Fe_2B$ besteht. Andererseits bildet sich bei der Zugabe zu geringer Mengen an borliefernder Substanz keine Schicht. Der geeignete Bereich dieses genannten Verhältnisses hängt sehr stark von der Art und der Teilchengrösse der borliefernden Substanz ab. Beispielsweise ist der geeignete Bereich von $B_4C$ niedriger als derjenige von Fe-B, und der Bereich sollte verringert werden, wenn die Teilchengrösse der borliefernden Substanz abnimmt. Im allgemeinen beträgt der geeignete Bereich des Verhältnisses aus borliefernder Substanz zu den Oxiden 7 bis 40%. Dabei ist das genannte Verhältnis folgendermassen definiert:

$$\text{Verh.}(\%) = \frac{\text{Gew. des Bors in der borliefernden Subst.}}{\text{Gewicht des Oxids}} \times 100$$

Wenn man als borliefernde Substanz $B_4C$ verwendet, verringert sich die Obergrenze des Verhältnisses auf 20%. Was die Untergrenze dieses Verhältnisses betrifft, so ist ein Wert von 10% oder darüber bevorzugt, damit man kontinuierlich die Bildung einer Carbidschicht erhält.

Der geeignete Verhältnisbereich wird auch durch andere Behandlungsbedingungen beeinflusst, beispielsweise die Art des carbidbildenden Elementes und die Behandlungstemperatur. Durch einfache Versuche kann man von Fall zu Fall das Gewichtsverhältnis auf die Verfahrensbedingungen abstimmen.

Die gebildete Carbidschicht weist eine Struktur auf, in der Bor eine feste Lösung im Carbid bildet. Wenn die Konzentration an Bor vergrössert wird, bildet sich unter der Carbidschicht eine Schicht aus FeB oder $Fe_2B$. Wenn das Verhältnis von Bor zu Oxiden der carbidbildenden Metalle über den oben definierten Grenzwert erhöht wird, stellt sich der Erfolg der vorliegenden Erfindung nicht mehr ein, weil sich eine Schicht aussschliesslich aus FeB oder $Fe_2B$ bildet.

Bevorzugt gibt man die Oxide und die borliefernde Substanz in Form von Pulver oder Schuppen in die Schmelze und nicht als Metallteilchen, damit sich die Stoffe schnell und leicht in der Schmelze auflösen können.

Die Gesamtmenge aus Oxid und borliefernder Substanz beträgt bevorzugt 60% oder weniger, bezogen auf die Gesamtmenge des Bades, damit die Viskosität der Schmelze nicht zu hoch wird. Mit steigendem Gehalt an Oxiden und borliefernder Substanz steigt die Viskosität der Schmelze an. Dann besteht die Gefahr, dass die Schmelze zu stark am Gegenstand haftet und zusammen mit diesem bei seiner Herausnahme aus der Schmelze verloren geht. Weiterhin nimmt natürlich in diesem Falle auch die Fluidität der Schmelze ab, wodurch es schwieriger wird, die Temperatur der Schmelze überall gleichmässig aufrechtzuerhalten.

Als schmelzenbildende Substanzen können Borsäure ($B_2O_3$) oder Borate wie Natriumborat (Borax, $Na_2B_4O_7$), Kaliumborat ($K_2B_4O_7$), andere Borate sowie Mischungen dieser Stubstanzen verwendet werden. Die Borsäure und die Borate haben die Eigenschaft, die Oxide der carbidbildenden Elemente aufzulösen und die Oberfläche des zu überziehenden Gegenstandes sauber zu halten, und schliesslich sind Borsäure und Borate nicht giftig und verdampfen fast überhaupt nicht. Das erfindungsgemässe Verfahren kann demgemäss offen an der Luft ausgeführt werden.

Als Elemente der Gruppe Va, die in der Behandlungsschmelze aufgelöst sind, können eines oder mehrere der Elemente Vanadium (V), Niob (Nb) und Tantal (Ta) verwendet werden.

Als Oxide dieser carbidbildenden Elemente kommen die Oxide des Niobium, des Tantals, des Chroms und deren Mischungen in Betracht.

Als borliefernde Substanz können Bor selbst oder Borverbindungen wie Ferrobor, Nickelbor, Borcarbid, Bornitrid oder Borhalogenide verwendet werden.

Die zu behandelnde Eisenlegierung muss mindestens 0,1% Kohlenstoff enthalten.

Der Kohlenstoff im zu behandelnden Gegenstand geht bei der Behandlung in ein Carbidmaterial über. Man nimmt insbesondere an, dass der im Gegenstand enthaltene Kohlenstoff in Richtung der Oberfläche diffundiert und dort mit den in der Behandlungsschmelze befindlichen carbidbildenden Elementen unter Bildung einer oberflächlichen Carbidschicht reagiert. Je höher der Kohlenstoffgehalt des Gegenstandes ist, desto mehr ist er geeignet, die Carbidschicht auszubilden. Gegenstand aus Eisenlegierungen, die weniger als 0,1% Kohlenstoff enthalten, bilden bei der erfindungsgemässen Behandlung keine gleichmässige und dicke Carbidschicht aus.

Als Eisenlegierung können demgemäss Kohlenstoffstähle und legierte Stähle verwendet werden.

Vor Beginn der Behandlung ist es wichtig, die Oberfläche des Gegenstandes zur Bildung einer guten Carbidschicht vorzubereiten, indem man Rost und Öl von der Oberfläche des Gegenstandes entfernt, beispielsweise durch Behandlung mit wässrigen Säuren oder anderen Flüssigkeiten.

Die Behandlungstemperatur kann in weiten Grenzen geändert werden, beginnend mit dem Schmelzpunkt der Borsäure oder des Borates und endend mit dem Schmelzpunkt des zu behandelnden Gegenstandes. Vorzugsweise liegt die Behandlungstemperatur im Gebiet von 850 bis 1100°C. Bei einer Temperatur unterhalb 850°C ist die Viskosität der Schmelze so gross, dass es schwierig ist, eine gleichmässige Carbidschicht auszubilden. Liegt andererseits die Behandlungstemperatur oberhalb 1100°C, so können die Werkstoffeigenschaften des Gegenstandes verschlechtert werden.

Die Behandlungszeit hängt von der gewünschten Dicke der Carbidschicht ab. Üblicherweise liegt die bevorzugte Behandlungszeit zwischen 1 und 20 Stunden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter verdeutlichen. Es sei daran erinnert, dass die Patentansprüche und nicht die Beispiele allein für den Schutzumfang massgebend sind.

*Beispiel 1*

In einen Tiegel aus wärmefestem Stahl wurde entwässerter Borax eingebracht und in einem elektrischen Ofen aufgeschmolzen, bis man eine Schmelze mit 950°C erhielt. Zu dieser Schmelze wurden gekörntes $Nb_2O_5$ und danach $B_4C$-Pulver portionsweise unter Rühren zugegeben. Auf diese Weise wurden viele verschiedene Schmelzen hergestellt, wobei man die Mengenverhältnisse von $Nb_2O_5$ zu $B_4C$ veränderte. In jede dieser Behandlungsschmelzen wurden Versuchsteile aus JIS SK 4 (Werkzeug-Kohlenstoffstahl) mit einem Durchmesser von 7 mm eingebracht, zwei Stunden darin belassen, herausgenommen und in einem Ölbad abgekühlt. Das an der Oberfläche der Versuchsteile anhaftende Behandlungsmaterial wurde durch Abwaschen mit heissem Wasser entfernt. Die Versuchsteile wurden dann zerschnitten und jeder so erhaltene Querschnitt mikrographisch untersucht.

Die Ergebnisse sind in Fig. 1 gezeigt. In diesem Bild gibt die Ordinate den Gehalt der Schmelze an $Nb_2O_5$, die obere Abszisse den Gehalt der Schmelze an $B_4C$ und die untere Abszisse den daraus berechneten Gehalt an Bor (B) an. Durch Kreise dargestellte Punkte entsprechen einem Versuchsteil, auf dem sich eine Schicht aus NbC gebildet hatte, dreieckförmige Punkte ein Versuchsteil mit einer Schicht aus FeB oder $Fe_2B$, und die Punkte X entsprechen einem Versuchsstück, auf dem sich keinerlei Schicht gebildet hatte. Die gleiche Bezeichnung gilt auch für alle anderen Diagramme.

Beispielsweise bildete sich in einer Schmelze, welche 10% $Nb_2O_5$ und 3% $B_4C$ enthielt (entspricht 2,4% B) eine Schicht aus NbC mit einer Dicke von 0,7 µ, und mit einer Schmelze enthaltend 10% $Nb_2O_5$ und 5% $B_4C$ (3,9% B) eine Schicht mit einer Dicke von 0,6 µ, die aus zwei Schichten bestand, wobei die oberste Schicht eine solche aus NbC und die darunter liegende Schicht eine solche aus $Fe_2B$ war. Mit Schmelzen, welche 10% $B_4C$ (7,8% B) oder 20% $B_4C$ (15,6% B) enthielten, wurde der erfindungsgemäss angestrebte Erfolg jedoch nicht erreicht, weil diese Schmelzen lediglich eine Schicht aus $Fe_2B$ ergaben, die eine Dicke von 40 bzw. 63 µ aufwies. Die Schichten aus NbC, auf welche in dieser Beschreibung Bezug genommen wird, bestehen in der Regel nicht aus ganz reinem NbC, sondern einem solchen, worin ein Teil des Kohlenstoffes durch Bor ersetzt ist; die genaue Formel wäre daher Nb(C,B). In diesen Schichten zeigt der Borgehalt an, wenn man in der Schmelze die Menge an $B_4C$ erhöht. Die Oberflächen sämtlicher Versuchsteile waren glatt, und es konnte kein anhaftendes Pulver beobachtet werden. Die in den Diagrammen durch strichpunktierte Linien eingegrenzten Flächen geben den Bereich von Zusammensetzungen wieder, in welchem sich eine Schicht aus NbC bildet, und aus diesen Angaben lässt sich ableiten, dass das Verhältnis von Bor zu $Nb_2O_5$ ungefähr 40% oder weniger betragen muss.

Die Versuchsstücke, die nach der oben angegebenen Arbeitsweise mit einer Schicht aus NbC überzogen waren, wurden in einem elektrischen Ofen an der Luft zehn Minuten lang auf 550°C erhitzt und dann in Luft abgekühlt, während die Oberfläche der Teile beobachtet wurde. Diese Behandlung wurde wiederholt. Bei einem Vergleichsversuch wurde ein Versuchsteil aus JIS SK4 zur Bildung einer Schicht aus NbC mit einer Dicke von 9 µ in eine Behandlungsschmelze eingetaucht, die aus geschmolzenem Borat bestand, welches als Zusatz 20% pulverförmiges Fe-Nb enthielt. Dieses Versuchsteil wurde der gleichen Untersuchung wie oben beschrieben unterworfen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

| Zusammensetzung der Schmelze Anzahl Cyclen | FeNb-Pulver 20% | $Nb_2O_5$-Pulver $B_4C$ 3% | 10% $B_4C$ 5% |
|---|---|---|---|
| 40 | kein Abblättern | kein Abblättern | kein Abblättern |
| 60 | stellenweises Abblättern | stellenweises Abblättern | kein Abblättern |
| 100 | vollständiges Abblättern | stellenweises Abblättern | kein Abblättern |

Wie aus der Tabelle hervorgeht, entfärbte sich das Vergleichsteil nach und nach durch die Oxidation des NbC im Verlaufe der Testcyclen, und es trat vor dem sechzigsten Cyclus Abblättern ein. Bis zum hundertsten Cyclus war die Schicht vollständig abgeblättert.

Verglichen mit diesen Ergebnissen zeigten die erfindungsgemäss behandelten Versuchsteile, bei deren Behandlung die Schmelze 10% $Nb_2O_5$ und 3% $B_4C$ enthielt, nur ein leichtes Abblättern der Oberflächenschicht, und selbst nach dem einhundertsten Cyclus der Untersuchungsbehandlung trat kein vollständiges Abblättern ein. Daraus geht hervor, dass die Versuchsteile eine höhere Widerstandsfähigkeit gegen Oxidation aufweisen. Wenn insbesondere ein Versuchsteil erfindungsgemäss in einer Schmelze behandelt wird, welche 10% $Nb_2O_5$ und 5% $B_4C$ enthält, konnte kein Abblättern selbst nach dem einhundertsten Cyclus festgestellt werden.

Andere Untersuchungsteile wurden nach dem gleichen Verfahren behandelt und untersucht, wobei anstelle $B_4C$ Ferrobor (Fe-B) als borliefernde Substanz anwesend war. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 dargestellt. Die obere Konzentrationsgrenze für Bor in bezug auf $Nb_2O_5$ beträgt etwa 38%. Oberhalb dieser Grenze bildet sich nur eine Schicht aus $Fe_2B$.

*Beispiel 2*

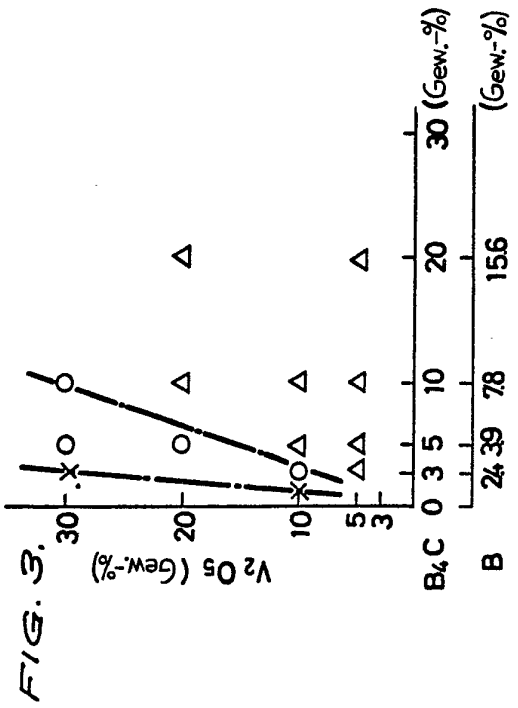
Wie in Beispiel 1 wurden aus Borax als Hauptbestandteil mehrere Behandlungsschmelzen hergestellt, welche verschiedene Oxide eines carbidbildenden Elements in verschiedenen Mengen sowie eine borliefernde Substanz enthielten. Auf Untersuchungsteilen aus JIS SK 4 wurde eine Deckschicht gebildet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 3 bis 8 dargestellt.

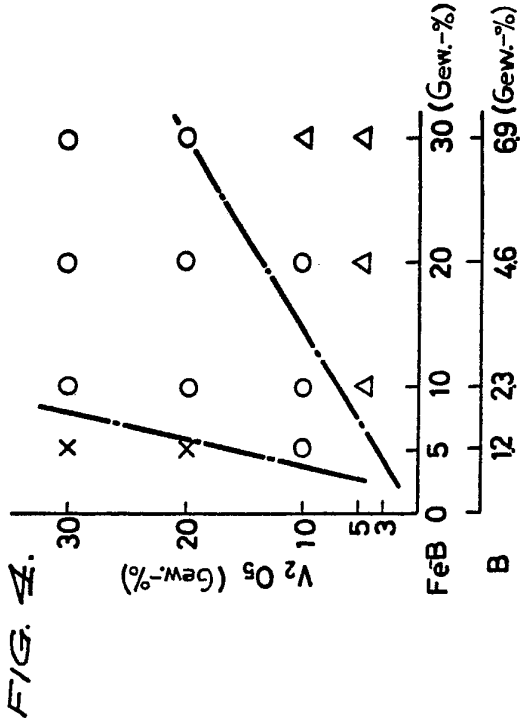
In Fig. 3 und 4 sind die Ergebnisse aufgezeichnet, die man unter Verwendung von $V_2O_5$ als Oxid eines carbidbildenden Elementes erhält. Fig. 3 bezieht sich auf die mit $B_4C$ als borliefernder Substanz erhaltenen Ergebnisse, und Fig. 4 zeigt die Ergebnisse, die man mit Fe-B erzielt. Wie aus Fig. 3 hervorgeht (Verwendung von $V_2O_5$ und $B_4C$), bildete sich eine Schicht aus NbC, wenn die Menge an Bor im Bereich von 7 bis 25% der Menge an $V_2O_5$ liegt. Keine Schicht wird gebildet, wenn das Mengenverhältnis von Bor zu $V_2O_5$ unter 7% fällt, und es bildet sich eine Schicht aus $Fe_2B$ oder FeB, wenn der Borgehalt mehr als 38% des Gehaltes an $V_2O_5$ ausmacht. Auf ähnliche Weise sieht man, dass im Falle der Verwendung von $V_2O_5$ und Fe-B der Gehalt an Bor dann gute Resultate ergibt, wenn er im Gebiet von 7 bis 35% des Gehaltes an $V_2O_5$ liegt.

In Fig. 5 und 6 sind die Ergebnisse niedergelegt, die man erhält, wenn man $Ta_2O_5$ als Oxid eines carbidbildenden Elementes anwendet. In Fig. 5 sind die Ergebnisse aufgezeichnet, wenn als borliefernde Substanz $B_4C$ eingesetzt wird, und Fig. 6 zeigt die Ergebnisse mit Fe-B. Daraus geht hervor, dass das geeignete Konzentrationsverhältnis von Bor zu $Ta_2O_5$ etwa 24% oder weniger im ersten Falle und etwa 7 bis 35% im zweiten Falle beträgt.

Auf gleiche Weise zeigen Fig. 7 und 8 die Ergebnisse, die man mit $Cr_2O_3$ als Oxid eines carbidbildenden Elementes erzielt, wobei in Fig. 7 diejenigen Resultate festgehalten sind, die man mit $B_4C$ als borliefernder Substanz erhält, wohingegen Fig. 8 die Ergebnisse wiedergibt, die man unter Verwendung von Fe-B erhalten hat. Daraus geht hervor, dass das geeignete Konzentrationsverhältnis von Bor zu $Cr_2O_3$ bei etwa 26% oder darunter liegt, was den ersten Fall betrifft, und etwa 32% oder weniger beträgt, wenn man den zweiten Fall betrachtet.

Wie schon oben erwähnt wurde, betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren unter Verwendung einer Schmelze aus Borsäure oder Borat, der man ein Oxid eines carbidbildenden Elementes und eine borliefernde Substanz einverbleibt hat. Es wird festgestellt, dass die Bildung einer Carbidschicht auf der Oberfläche eines Gegenstandes aus einer kohlenstoffhaltigen Eisenlegierung auf der Reduktion des Oxids durch Bor beruht sowie auf der Bildung von Atomen eines carbidbildenden Elementes in der Schmelze. Die Tatsache, ob eine Reduktion eintritt oder nicht, wird im allgemeinen durch den Unterschied der freien Energie angezeigt, die bei der Reaktion auftritt. Es ist jedoch nicht immer möglich, nur auf der Änderung der freien Energie eine Reaktion zu beweisen. Im Falle der vorliegenden Erfindung ist es schwierig, die genaue Zusammensetzung der Oxide anzugeben, die in der Schmelze vorliegen, weil diese Oxidzusammensetzung in der Schmelze nach der Zugabe der Oxide grundsätzlich einer starken Änderung unterworfen sein kann. Die Erfindung gründet sich daher in erster Linie auf umfangreiche Laboratoriumsarbeiten.


FIG. 3.
V2 O5 (Gew.-%)
30
20
10
5
3
0 3 5 10 20 30 (Gew.-%)
B4C
2,4 3,9 7,8 15,6 (Gew.-%)
B


FIG. 4.
V2 O5 (Gew.-%)
30
20
10
5
3
0 5 10 20 30 (Gew.-%)
FeB
1,2 2,3 4,6 6,9 (Gew.-%)
B

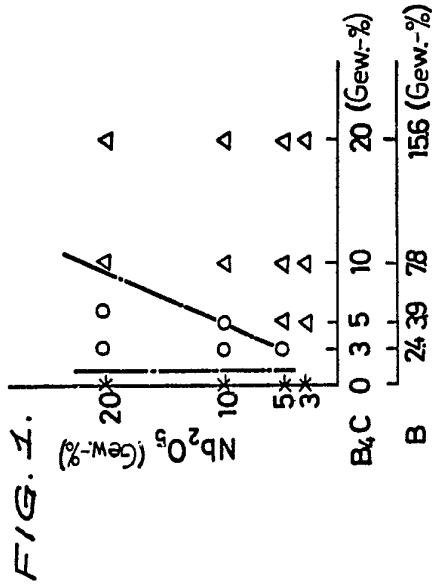

FIG. 1.
Nb2O5 (Gew.-%)
20*
10*
5*
3*
0 3 5 10 20 (Gew.-%)
B4C
2,4 3,9 7,8 15,6 (Gew.-%)
B


FIG. 2.
Nb2 O5 (Gew.-%)
20*
10*
5*
3*
0 3 5 10 20 (Gew.-%)
FeB
0,7 1,2 2,3 4,6 (Gew.-%)
B

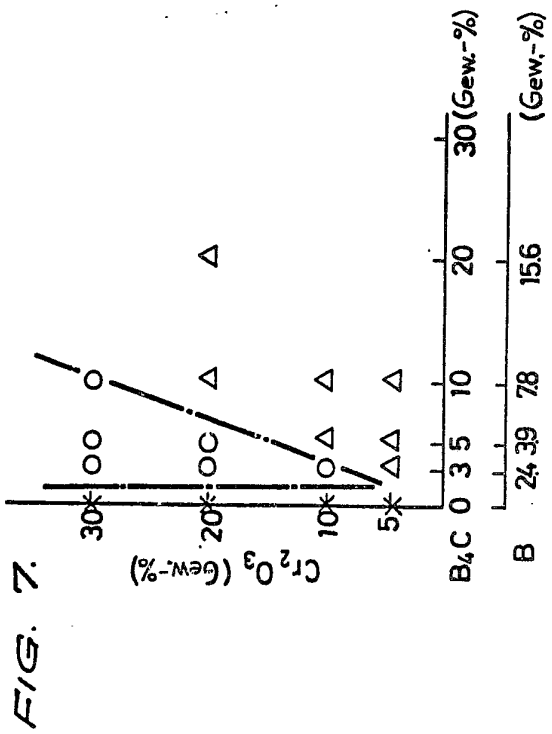



FIG. 7.

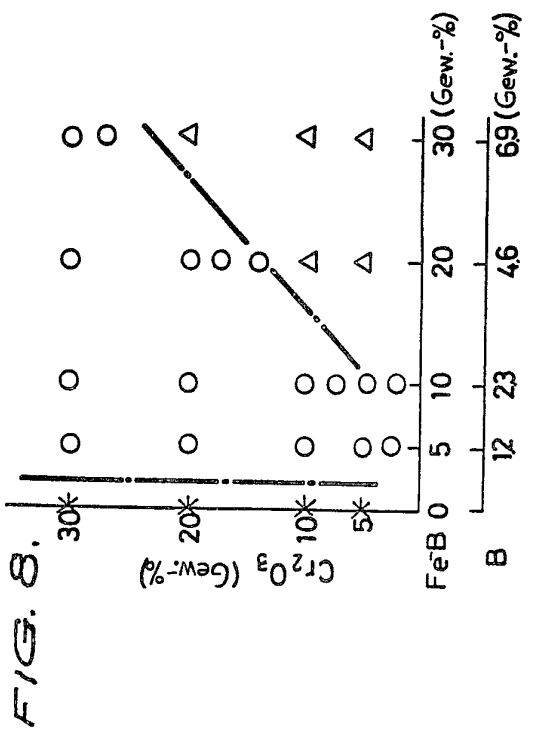



FIG. 8.

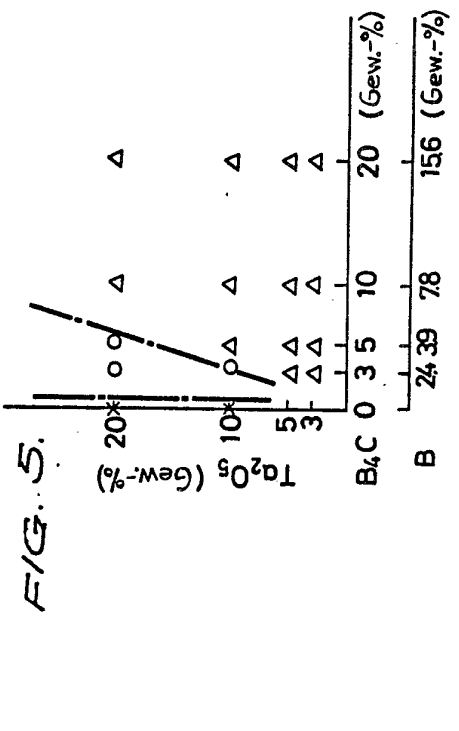



FIG. 5.

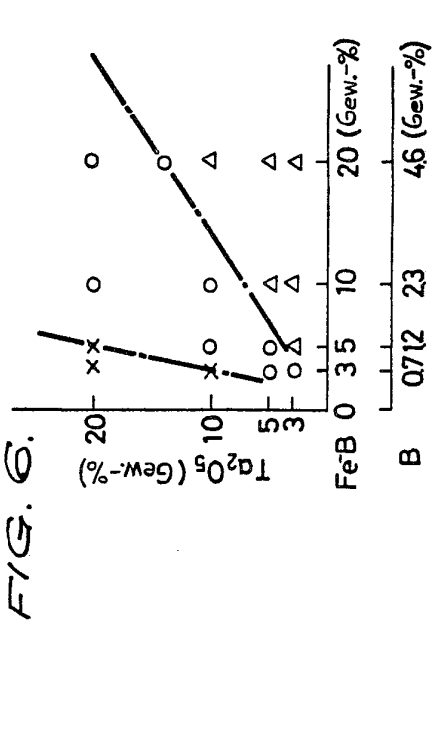



FIG. 6.