

(19)



(11)

EP 3 560 627 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
08.06.2022 Patentblatt 2022/23

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
B22C 3/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18168986.0**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
B22C 3/00

(22) Anmeldetag: **24.04.2018**

(54) VERFAHREN ZUR VERARBEITUNG VON FLÜSSIGEM ALUMINIUM ODER EINER FLÜSSIGEN ALUMINIUMLEGIERUNG

METHODS FOR TREATING LIQUID ALUMINIUM OR A LIQUID ALUMINIUM ALLOY

PROCÉDÉ DE TRAVAIL D'ALUMINIUM FONDU OU D'ALLIAGE D'ALUMINIUM FONDU

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

- **Herzog, Manuel**
66440 Blieskastel (DE)
- **Hofmann, Volker**
66809 Nalbach (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.10.2019 Patentblatt 2019/44

(74) Vertreter: **Ostertag & Partner Patentanwälte mbB**
Azenbergstraße 35
70174 Stuttgart (DE)

(73) Patentinhaber: **CeraNovis GmbH**
66117 Saarbrücken (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 486 473 CN-A- 107 309 388
DE-A1-102010 017 000 JP-A- H05 318 020
US-A- 4 787 439 US-A1- 2011 203 760

(72) Erfinder:
• **Faber, Stefan**
66133 Saarbrücken (DE)

EP 3 560 627 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verarbeitung von flüssigem Aluminium oder einer flüssigen Aluminiumlegierung.

[0002] Bei der Verarbeitung von Schmelzen anorganischer Werkstoffe, insbesondere von Metall- und Glasschmelzen, ist es üblich, die Oberflächen von Werkzeugen, Hilfsmitteln und insbesondere von Formen, die mit den flüssigen Werkstoffen unmittelbar in Kontakt kommen, mit einem Trennmittel zu versehen. Ein solches Trennmittel, das in der vorliegenden Anmeldung als Trennschicht bezeichnet wird, hat die Aufgabe, die Reaktion einer Schmelze mit den genannten Oberflächen zu verhindern. Die Haftung der Schmelze an diesen Oberflächen soll sowohl im flüssigen als auch im festen (abgekühlten) Zustand möglichst gering sein. So lässt sich beispielsweise ein Metall- oder Glasgussteil leichter aus einer Form herauslösen, die mit einer Trennschicht versehen ist. Eine Trennschicht reduziert den Verschleiß der Form und wirkt sich entsprechend positiv auch auf deren Haltbarkeit aus.

[0003] Die Trennschichten sollten an den Oberflächen von Gussteilen nicht anhaften und, sofern sie als Verschleißschichten aufgetragen werden, sich auch mit den Oberflächen der Formen, Werkzeuge oder Hilfsmittel nicht allzu fest verbinden. Darüber hinaus sollte eine Trennschicht nicht brennbar und zudem umweltverträglich sein, was insbesondere heißt, dass unter hohen Temperaturen keine toxischen Substanzen ausgasen sollten. In der Regel stellt man Trennschichten in möglichst gleichmäßigen Schichtdicken durch Aufstreichen oder Aufsprühen einer streich- bzw. sprühbaren Zusammensetzung her. Eine solche Zusammensetzung zur Herstellung von Trennschichten bezeichnet man auch als Schlichte.

[0004] Aus dem Stand der Technik sind sowohl rein organische als auch anorganische Trennschichten bekannt. Anorganische Trennschichten sind in Gießereien in der Regel bevorzugt, da sie sich im Kontakt mit flüssigem Metall nicht thermisch zersetzen. Kommerziell erhältliche anorganische Trennschichten basieren meist auf den Verbindungen Graphit (C), Molybdändisulfid (MoS₂) und hexagonales Bornitrid (BN), die gegenüber Metallschmelzen Antihafteigenschaften aufweisen. Auf diesen Werkstoffen basierende Trennschichten zeichnen sich durch ihre außerordentlich geringe Benetzbarkeit durch flüssiges Metall aus. Besonders geringe Benetzbarkeit weisen sie gegenüber Aluminium- und Magnesium-Schmelzen sowie gegenüber Schmelzen aus Aluminium-Magnesium-Legierungen auf. Während allerdings Graphit an der Luft bereits bei Temperaturen um 500 °C, Molybdändisulfid sogar bereits ab 400 °C oxidiert wird, ist Bornitrid unter gleichen Bedingungen bis etwa 900 °C stabil. Entsprechend eignet sich Bornitrid insbesondere als Bestandteil von Trennschichten für den Hochtemperatureinsatz.

[0005] Aus Beispiel 4 der WO 2007/031224 A2 ist eine Schlichte bekannt, die neben den oxidischen Komponenten Aluminiumtitanat, Zirkondioxid und Aluminiumoxid ein Organosiloxan und Bornitrid enthält. Mit der Schlichte hergestellte Trennschichten eignen sich hervorragend insbesondere für den Leichtmetallguss. Nachteilhaft ist allerdings die Präsenz des Organosiloxans. Unter Einsatz eines Organosiloxans hergestellte Trennschichten enthalten in der Regel SiO₂, das von aggressiven Leichtmetallschmelzen (Mg, Ca oder Sr haltig) zu unerwünschtem Si reduziert werden kann. Darüber hinaus wird zunehmend auch die Rolle des Bornitrids kritisch gesehen. Beim Applizieren einer Schlichte kommt regelmäßig auch die Umgebung einer Gussform mit der Schlichte in Kontakt. Aufgrund seinen schmierenden Eigenschaften verursacht das in der Schlichte enthaltene Bornitrid einen glitschigen Boden und erhöht damit die Wahrscheinlichkeit von Arbeitsunfällen.

[0006] Ebenfalls hohe Anteile an Bornitrid enthalten die aus der CN 107 309 388 A bekannten Schichten.

[0007] Aus der US 4787439 A, der US 2011/0203760 A1 und der DE 10 2010 017 000 A1 sind Trennschichten für den Guss besonders reaktiver Metalle wie Titan bekannt. In der US 4787439 A wird als Binder ein Yttriumoxid-Sol verwendet. In der US 2011/0203760 A1 kommt im Gegensatz hierzu ein hydraulischer Binder zum Einsatz, während gemäß der DE 10 2010 017 000 A1 ein thixotroper organischer Binder, insbesondere eine Styrol-Butadien-Polymerdispersion, verwendet wird.

[0008] Aus der JP H05-318020 A ist eine Zusammensetzung beschrieben, die neben Yttriumoxidpartikeln als keramischen Füllstoff ein Aluminiumoxidpulver und als anorganische Binder ein Zirkoniumoxid-Sol umfasst. Die Zusammensetzung findet als Schlichte Verwendung.

[0009] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verarbeitung von Aluminium oder einer flüssigen Aluminiumlegierung bereitzustellen, bei dem eine Schlichte verwendet wird, die im Idealfall gänzlich frei von Bornitrid und dem Organosiloxan sein kann.

[0010] Zur Lösung dieser Aufgabe schlägt die Erfindung das Verfahren gemäß Anspruch 1 vor. Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand von Unteransprüchen.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren dient der Verarbeitung von flüssigem Aluminium und flüssigen Aluminiumlegierungen aus der Gruppe mit Aluminium-Silizium-, Aluminium-Calcium-, Aluminium-Strontium- und Aluminium-Magnesium-Legierung. Eine gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Trennschicht ist frei von Bornitrid und zeichnet sich durch eine Kombination der drei unmittelbar folgenden Merkmale a. bis c. aus:

- a. Sie enthält partikuläres Yttriumoxid, und

- b. neben dem Yttriumoxid einen partikulären keramischen Füllstoff, und
- c. Partikel aus Al_2O_3 als anorganischen partikulären Binder, der die Yttriumoxid- und die Füllstoffpartikel miteinander verbindet.

[0012] In einigen besonders bevorzugten Ausführungsformen besteht die Trennschicht aus diesen drei Komponenten, es ist allerdings durchaus denkbar, dass sie in einigen weiteren besonders bevorzugten Ausführungsformen noch eine oder mehrere weitere Komponenten umfasst. Hierzu später noch mehr.

[0013] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Yttriumoxid enthaltende Trennschicht hinsichtlich dem Aspekt Benetzbarkeit durch flüssiges Metall nicht hinter den bekannten Bornitrid enthaltenden Trennschichten zurücksteht. Darüber hinaus zeichnet sich die Trennschicht durch eine ausgeprägte Langzeitstabilität (chemische wie auch physikalische Beständigkeit) insbesondere gegenüber sehr aggressiven, reduktiven Leichtmetallschmelzen aus. Weiterhin ist sie problemlos auch bei Temperaturen $> 850^\circ\text{C}$ einsetzbar.

[0014] In einer bevorzugten Weiterbildung zeichnet sich die Trennschicht durch mindestens eines der unmittelbar folgenden Merkmale a. bis c., besonders bevorzugt durch eine Kombination aller drei Merkmale, aus:

- a. Das Yttriumoxid ist in der Trennschicht in einem Anteil von 5 - 65 Gew.-%, bevorzugt von 10 - 60 Gew.-%, enthalten.
- b. Der keramische Füllstoff ist in der Trennschicht in einem Anteil von 30 - 85 Gew.-%, bevorzugt von 30 - 70 Gew.-%, enthalten.
- c. Der anorganische Binder ist in der Trennschicht in einem Anteil von 5 - 25 Gew.-%, bevorzugt von 10 - 20 Gew.-%, enthalten.

[0015] Die Prozentangaben beziehen sich hierbei auf die Schicht insgesamt, also auf das Gesamtgewicht aller Bestandteile der Schicht. Die Prozentangaben der Komponenten, aus denen die Trennschicht besteht, addieren sich hierbei bevorzugt auf 100 %.

[0016] Das verwendete partikuläre Yttriumoxid zeichnet sich bevorzugt durch mindestens eines der unmittelbarfolgenden Merkmale a. und b., bevorzugt durch eine Kombination dieser Merkmale, aus:

- a. Es weist eine mittlere Partikelgröße (d_{50}) im Bereich von 1 - 10 μm , bevorzugt von 1 - 9 μm , auf.
- b. Es weist eine maximale Partikelgröße (d_{100}) von 30 μm , bevorzugt von 20 μm , besonders bevorzugt von 10 μm , auf.

[0017] Die angegebenen bevorzugten Partikelgrößen basieren auf Werten, die gemäß ISO 13320:2009 mittels Laserbeugung für die Ausgangsmaterialien, aus denen die Trennschicht gebildet wird, bestimmt wurden. Die Partikelgrößen des verwendeten partikulären Yttriumoxids ändern sich bei der Bildung der Trennschicht in der Regel nicht.

[0018] Der verwendete keramische Füllstoff zeichnet sich in bevorzugten Ausführungsformen durch mindestens eines der unmittelbar folgenden Merkmale a. bis e., bevorzugt durch eine Kombination dieser Merkmale, gegebenenfalls aller dieser Merkmale, aus:

- a. Er umfasst, vorzugsweise ausschließlich, Partikel aus einem Material oder aus Materialien mit einer Dichte von mindestens 3,0 g/cm³, bevorzugt von mindestens 3,5 g/cm³.
- b. Er umfasst, vorzugsweise ausschließlich, Partikel aus einem der folgenden Materialien: Aluminiumoxid (Al_2O_3), Aluminiumtitanat (Al_2TiO_5), Zirkoniumdioxid (ZrO_2), Zirkonmullit und Bariumsulfat (BaSO_4).
- c. Das Aluminiumoxid ist in der Trennschicht als Korund enthalten.
- d. Die Partikel des keramischen Füllstoffs zeichnen sich durch eine mittlere Partikelgröße (d_{50}) im Bereich von 1 - 10 μm , bevorzugt von 1 - 9 μm , aus.
- e. Die Partikel des keramischen Füllstoffs zeichnen sich durch eine maximale Partikelgröße (d_{100}) von 5 - 30 μm , bevorzugt von 20 μm , besonders bevorzugt von 10 μm , aus.

[0019] Die Verwendung eines Füllstoffs mit der genannten hohen Dichte bringt große Vorteile bei der Herstellung der Trennschicht mit sich. Diese erfolgt, wie unten noch detaillierter beschrieben ist, bevorzugt durch Aufsprühen einer Suspension auf eine Oberfläche. Die hohen Dichten bewirken eine Impulserhöhung beim Sprühen. In der Folge ist es möglich, Partikel mit sehr geringen Partikelgrößen einzusetzen, was beispielsweise die Erzeugung fein strukturierter Schichten-Oberflächen für den Guss von Sichtteilen ermöglicht. Dies gilt umso mehr, als auch Yttriumoxid eine sehr hohe Dichte aufweist.

[0020] Die Dichten von Yttriumoxid und einiger der bevorzugten als Füllstoff einsetzbaren Materialien sind im Folgenden angegeben:

Material	Dichte
Yttriumoxid	5,01 g/cm ³
Aluminiumoxid	3,94 g/cm ³
Aluminiumtitanat	3,68 g/cm ³
Zirkoniumdioxid	5,7 - 6,1 g/cm ³
Zirkonmullit	3,94 g/cm ³
Bariumsulfat	4,50 g/cm ³

[0021] Zum Vergleich: Das in Trennschichten des Standes der Technik häufig verwendete Material Bornitrid weist eine Dichte von lediglich 2,25 g/cm³ auf, Glimmer eine Dichte von 2,77-2,88 g/cm³, Vermiculit Schichtsilikat eine Dichte von 2,2 - 2,6 g/cm³ und Talkum eine Dichte von 2,58 - 2,83 g/cm³.

[0022] Die unter dem Merkmal b. gelisteten, besonders bevorzugten keramischen Materialien können natürlich auch in Kombination miteinander eingesetzt werden. So können beispielsweise Al₂O₃-Partikel kombiniert mit Al₂TiO₅-Partikeln und/oder Zirkonmullit-Partikeln eingesetzt werden.

[0023] Auch die für den keramischen Füllstoff angegebenen bevorzugten Partikelgrößen basieren auf den Werten, die gemäß ISO 13320:2009 mittels Laserbeugung für die Ausgangsmaterialien, aus denen die Trennschicht gebildet wird, bestimmt wurden. Auch die Partikelgrößen des verwendeten keramischen Füllstoffs ändern sich bei der Bildung der Trennschicht in der Regel nicht.

[0024] Der verwendete anorganische Binder ist ein partikulärer Binder und umfasst erfindungsgemäß, vorzugsweise ausschließlich, Partikel aus Al₂O₃. Insbesondere können nanoskalige Al₂O₃-Partikel kombiniert mit nanoskaligen ZrO₂-Partikeln eingesetzt werden.

[0025] Besonders bevorzugt ist der anorganische Binder ein partikulärer Binder, der Partikel umfasst, die sich durch eine Partikelgröße im Bereich von 100 - 200 nm auszeichnen.

[0026] Die angegebenen Partikelgrößen basieren auf Werten, die mittels dynamischer Lichtstreuung, insbesondere mittels dynamischer Lichtstreuung gemäß ISO 22412:2017 für die Ausgangsmaterialien, aus denen die Trennschicht gebildet wird, bestimmt wurden (siehe hierzu auch die entsprechenden Ausführungen im Zusammenhang mit der Erläuterung der im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Schlichte). Die Partikelgrößen der verwendeten Binderpartikel ändern sich allerdings bei der Bildung der Trennschicht. Der Großteil der Binderpartikel sintert bei der Bildung der Trennschicht und bildet Brücken zwischen den größeren Yttriumoxid- und Füllstoffpartikeln. Nach Aushärtung der Trennschicht lassen sich in der Regel keine nanoskaligen Partikel mit den entsprechenden Ausgangsgrößen mehr nachweisen.

[0027] In Trennschichten werden als Binder häufig Wassergläser eingesetzt. Gegenüber diesen hat das hier bevorzugt verwendete partikuläre Bindersystem den Vorteil, dass es vergleichsweise wenig Wasser chemisch oder physikalisch bindet. Zudem werden hohe pH Werte (> 12) vermieden, die bei alkalischen Wassergläsern immer auftreten. Dies kann vorteilhaft beim Arbeitsschutz bzw. bei Transport, Lagerung und Applikation sein. Weiterhin zeichnen sich die ohne Verwendung von Wasserglas hergestellten Trennschichten durch eine im Vergleich deutlich bessere Duktilität und Temperaturschockbeständigkeit aus.

[0028] Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäß hergestellte Trennschichten, die Al₂O₃- und Al₂TiO₅-Partikel als Füllstoff und nanoskaliges Al₂O₃ als Binder enthalten. In einem anderen bevorzugten Fall umfasst die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbare Trennschicht Al₂O₃-Partikel als Füllstoff und nanoskaliges Al₂O₃ als Binder. In einem weiteren Fall umfasst die Trennschicht Zirkonmullit-Partikel als Füllstoff und nanoskaliges Al₂O₃ als Binder.

[0029] Eine erfindungsgemäß hergestellte Trennschicht zeichnet sich bevorzugt das unmittelbar folgende Merkmale a. aus:

a. Die Trennschicht ist frei von Siliziumoxid.

[0030] In besonders bevorzugten Ausführungsformen ist die Trennschicht frei Kohlenstoff.

[0031] Wie eingangs erläutert wurde, enthalten Trennschichten des Standes der Technik häufig Siliziumdioxid als Folge der Verwendung von Organosiloxanen, insbesondere Organopolysiloxanen, bei ihrer Herstellung. Der Verzicht auf die Organosiloxane gewährleistet, dass sich bei der Herstellung der Trennschicht kein unerwünschtes SiO₂ bildet und die Trennschicht in der Folge auch kein SiO₂ enthält.

[0032] Der Ausschluss von Organosiloxanen, insbesondere Organopolysiloxanen, begünstigt darüber hinaus die Applikation und Abscheidung von Zusammensetzungen zur Herstellung der Trennschicht auf sehr heißen Oberflächen

(400 - 550 °C). In vielen Ausführungsformen werden diese Zusammensetzungen auf die heißen Oberflächen aufgespritzt, insbesondere in Form eines Aerosols. In dem genannten Temperaturbereich sollten möglichst keine Bestandteile des Aerosols zu einer übermäßigen Gas- und Dampfentwicklung infolge von Zersetzungsreaktionen und Verdampfung (CO₂- und H₂O-Bildung) führen.

[0033] Der vollständige Verzicht auf Bornitrid verringert die Wahrscheinlichkeit von Arbeitsunfällen bei der Herstellung der Trennschicht und reduziert die Oxidationsempfindlichkeit der Trennschicht bei Temperaturen > 800 °C, die bei Bornitrid einsatzbeschränkend wirkt.

[0034] Der vollständige Verzicht auf kohlenstoffhaltige Materialien gewährleistet, dass aus der Trennschicht beim Kontakt mit flüssigen Metallen keine gasförmigen Zersetzungsprodukte austreten.

[0035] In einigen besonders bevorzugten Ausführungsformen zeichnet sich die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbare Trennschicht durch mindestens eines der unmittelbar folgenden Merkmale a. bis e., bevorzugt durch eine Kombination dieser Merkmale, gegebenenfalls aller dieser Merkmale, aus:

a. Die Trennschicht enthält ein anorganisches Pigment.

b. Das anorganische Pigment ist stabil bei Temperaturen von bis zu 1000 °C.

c. Das anorganische Pigment ist ausgewählt aus der Gruppe mit Titanat-Pigmenten und Spinell-Pigmenten.

d. Das anorganische Pigment ist ausgewählt aus der Gruppe mit Cobaltaluminat (CoAl₂O₄), Zinkaluminat (ZnAl₂O₄), farbigen Spinellpigmenten und Ferriten.

e. Das anorganische Pigment ist in der Trennschicht in einem Anteil von bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt in einem Anteil im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere in einem Anteil im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten.

[0036] Neben den Komponenten Yttriumoxid, keramischer Füllstoff und Binder kann die Trennschicht also eine vierte Komponente, das anorganische Pigment, umfassen. Durch den Pigmentzusatz kann die Trennschicht dauerhaft eingefärbt und somit gut von der darunter liegenden Oberfläche unterschieden werden. Dies erleichtert bei der Herstellung der Trennschicht beispielsweise die visuelle Kontrolle der Schichtdicke sowie im Anschluss eine Verschleißkontrolle.

[0037] Idealerweise sollte sich das Pigment bei Kontakt mit flüssigen Metallschmelzen nicht zersetzen. Beispiele für thermisch stabile Pigmente sind die genannten Titanat-Pigmente und Spinell-Pigmente, insbesondere das genannte CoAl₂O₄.

[0038] Die in einem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommende Schlichte zeichnet sich durch eine Kombination der vier unmittelbar folgenden Merkmale a. bis d. aus:

a. Sie enthält partikuläres Yttriumoxid, und

b. neben dem Yttriumoxid einen partikulären keramischen Füllstoff, und

c. Partikel aus Al₂O₃ als anorganischen partikulären Binder, um die Yttriumoxid- und die Füllstoffpartikel miteinander zu verbinden, und

d. ein Suspensionsmittel.

[0039] Die Schlichte ist frei von Bornitrid.

[0040] Betreffend bevorzugte Ausführungsformen der Schlichtekomponenten Yttriumoxid und partikulärer keramischer Füllstoff kann auf die obigen Ausführungen im Zusammenhang mit der beschriebenen Trennschicht verwiesen werden, sowohl hinsichtlich ihrer bevorzugten stofflichen Beschaffenheit als auch hinsichtlich ihrer bevorzugten Partikelgrößenverteilungen.

[0041] Zur stofflichen Beschaffenheit des Binders bedürfen die im Zusammenhang mit der beschriebenen Trennschicht getroffenen Aussagen keiner Ergänzung, sehr wohl jedoch hinsichtlich der Partikelgrößen der Binderpartikel. Wie oben ausgeführt wurde, ändern sich diese ja bei der Bildung der Trennschicht.

[0042] Besonders bevorzugt zeichnet sich der anorganische Binder in der Schlichte durch mindestens eines der unmittelbar folgenden Merkmale a. und b., insbesondere durch eine Kombination der beiden Merkmale, aus:

a. Der anorganische Binder ist ein partikulärer Binder, wobei die Partikel des anorganischen Binders sich durch eine mittlere Partikelgröße (d₅₀) im Bereich von 80 - 100 nm auszeichnen.

b. Der anorganische Binder ist ein partikulärer Binder, wobei die Partikel des anorganischen Binders sich durch eine maximale Partikelgröße (d₁₀₀) von 150 nm, bevorzugt von 120 nm, auszeichnen.

[0043] Die unter a. und b. angegebenen Partikelgrößen basieren ebenfalls auf Werten, die mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt wurden.

[0044] Besonders bevorzugt wird der Binder in Form einer Suspension, insbesondere einer wässrigen Suspension, von Partikeln mit den genannten bevorzugten Partikelgrößen eingesetzt. In diesem Fall beziehen sich die angegebenen

Partikelgrößen bevorzugt auf mittels dynamischer Lichtstreuung gemäß ISO 22412:2017 für die Suspension ermittelte Werte. Die angegebenen Partikelgrößen beziehen sich somit bevorzugt auf die gemäß ISO 22412:2017 bestimmbaren hydrodynamischen Radien der Binderpartikel.

[0045] Der Anteil an dem Suspensionsmittel in der Schlichte liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt von 20 - 90 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 40 - 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlichte einschließlich aller festen und flüssigen Komponenten. Bei dem Suspensionsmittel handelt es sich besonders bevorzugt um Wasser.

[0046] Besonders bevorzugt zeichnet sich die Schlichte durch mindestens eines der unmittelbar folgenden Merkmale a. und b., besonders bevorzugt durch eine Kombination der Merkmale a. und b., aus:

- a. Die Schlichte umfasst mindestens ein Additiv, das ihre Verarbeitungseigenschaften beeinflusst.
- b. Die Schlichte enthält ein anorganisches Pigment.

[0047] Bei dem organischen Pigment handelt es sich gegebenenfalls um das oben beschriebene Pigment zur Einfärbung der Trennschicht.

[0048] Als Additiv kann die Schlichte handelsübliche Additive wie Verdicker, Netzmittel und Tenside umfassen.

[0049] In einer bevorzugten Weiterbildung zeichnet sich die Schlichte durch mindestens eines der unmittelbar folgenden Merkmale a. bis e., besonders bevorzugt durch eine Kombination der Merkmale a. bis e., aus:

- a. Das Yttriumoxid ist in der Schlichte, bezogen auf deren Feststoffanteil, in einem Anteil von 1 - 40 Gew.-%, bevorzugt von 2 - 20 Gew.-%, enthalten.
- b. Der keramische Füllstoff ist in der Schlichte, bezogen auf deren Feststoffanteil, in einem Anteil von 10 - 50 Gew.-%, bevorzugt 20 - 40 Gew.-%, enthalten.
- c. Der anorganische Binder ist in der Schlichte, bezogen auf deren Feststoffanteil, in einem Anteil von 0,5 - 30 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 - 20 Gew.-%, enthalten.
- d. Das mindestens eine Additiv ist in der Schlichte, bezogen auf deren Feststoffanteil, in einem Anteil von 0,5 - 15 Gew.-%, bevorzugt von 1 - 10 Gew.-%, enthalten.
- e. Das anorganische Pigment ist in der Schlichte, bezogen auf deren Feststoffanteil, in einem Anteil von 0,5 - 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 - 5 Gew.-%, enthalten.

[0050] Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Verarbeitung von flüssigem Aluminium oder einer flüssigen Aluminiumlegierung wird auf eine Oberfläche eines Gegenstands die erfindungsgemäße Schlichte aufgebracht oder die Trennschicht gebildet, bevor ein flüssiges Metall mit der Oberfläche in Kontakt tritt. Die Bildung der Trennschicht kann grundsätzlich in einem separaten, der Verarbeitung des flüssigen Metalls vorgeschalteten Arbeitsgang erfolgen. So kann die Schlichte beispielsweise auf eine heiße Form gesprüht werden, so dass das Suspensionsmittel entweicht.

[0051] Besonders bevorzugt ist der Gegenstand ein in Gießereien verwendetes Werkzeug, das unmittelbar mit flüssigem Metall in Kontakt tritt. In Frage kommen insbesondere Formwerkzeuge, Tiegel, Gießtische und Steigrohre.

[0052] Weitere Merkmale der Erfindung sowie aus der Erfindung resultierende Vorteile ergeben sich aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen, anhand derer die Erfindung erläutert wird. Die nachfolgend beschriebenen Ausführungsformen dienen lediglich zur Erläuterung und zum besseren Verständnis der Erfindung und sind in keiner Weise einschränkend zu verstehen.

(1) Aus den Komponenten Yttriumoxid, Al_2O_3 und Al_2TiO_5 als Füllstoff, einer wässrigen Al_2O_3 -Suspension als Binder, dem Stellmittel Polyzucker und dem Farbstoff CoAl_2O_4 wurde durch Dispergieren in demineralisiertem Wasser eine Schlichte gebildet. Diese wurde auf ein heißes Formwerkzeug für den Aluminiumguss aufgesprüht. Hierbei kam es zu einer Verdunstung des in der Schlichte enthaltenen Wassers sowie zu einer Zersetzung des Stellmittels. Die Zusammensetzung der Schlichte und der gebildeten Trennschicht lassen sich der folgenden Tabelle entnehmen:

Komponente	Schlichtezusammensetzung	Trennschichtzusammensetzung
Füllstoff Al_2O_3 (d50=0.40 μm)	7,20 Gew.-%	42,06 Gew.-%
Füllstoff Al_2TiO_5 (d50=3 μm)	1,00 Gew.-%	11,68 Gew.-%
Als Binder wässrige Al_2O_3 -Suspension (d50=80nm, Feststoffgehalt 40 %)	3,60 Gew.-%	16,82 Gew.-%
Stellmittel Polyzucker	5,00 Gew.-%	
Farbstoff CoAl_2O_4 blau	2,10 Gew.-%	4,91 Gew.-%

(fortgesetzt)

Komponente	Schichtezusammensetzung	Trennschichtzusammensetzung
Yttriumoxid (d50=4,5µm)	2,10 Gew.-%	24,53 Gew.-%
Demineralisiertes Wasser	79,00 Gew.-%	

(2) Aus den Komponenten Yttriumoxid, Al_2O_3 als Füllstoff, einer wässrigen Al_2O_3 -Suspension als Binder und dem Stellmittel Polyzucker wurde durch Dispergieren in demineralisiertem Wasser eine Schlichte gebildet. Diese wurde auf ein heißes Formwerkzeug für den Aluminiumguss aufgesprüht. Hierbei kam es zu einer Verdunstung des in der Schlichte enthaltenen Wassers sowie zu einer Zersetzung des Stellmittels. Die Zusammensetzung der Schlichte und der gebildeten Trennschicht lassen sich der folgenden Tabelle entnehmen:

Komponente	Schichtezusammensetzung	Trennschichtzusammensetzung
Füllstoff Al_2O_3 (d50=0.40 µm)	20,00 Gew.-%	35,97 Gew.-%
Als Binder wässrige Al_2O_3 -Suspension (d50=80nm, Feststoffgehalt 40 %)	7,00 Gew.-%	10,07 Gew.-%
Stellmittel Polyzucker	5,00 Gew.-%	
Yttriumoxid (d50=4,5µm)	15,00 Gew.-%	53,96 Gew.-%
Demineralisiertes Wasser	53,00 Gew.-%	

(3) Aus den Komponenten Yttriumoxid, Zirkonmullit als Füllstoff, einer wässrigen Al_2O_3 -Suspension als Binder, dem Stellmittel Polyzucker und einem Konservierungsmittel wurde durch Dispergieren in demineralisiertem Wasser eine Schlichte gebildet. Diese wurde auf ein heißes Formwerkzeug für den Aluminiumguss aufgesprüht. Hierbei kam es zu einer Verdunstung des in der Schlichte enthaltenen Wassers sowie zu einer Zersetzung des Stellmittels. Die Zusammensetzung der Schlichte und der gebildeten Trennschicht lassen sich der folgenden Tabelle entnehmen:

Komponente	Schichtezusammensetzung	Trennschichtzusammensetzung
Füllstoff Zirkonmullit (d50=6,5µm)	50,00 Gew.-%	69,06 Gew.-%
Als Binder wässrige Al_2O_3 -Suspension (d50=80nm, Feststoffgehalt 40 %)	30,00 Gew.-%	17,12 Gew.-%
Stellmittel Polyzucker	8,50 Gew.-%	
Konservierungsmittel	0,20 Gew.-%	
Yttriumoxid (d50=4,5µm)	10,00 Gew.-%	13,82 Gew.-%
Demineralisiertes Wasser	1,30 Gew.-%	

Patentansprüche

1. Verfahren zur Metallverarbeitung, bei dem flüssiges Aluminium oder eine flüssige Aluminiumlegierung aus der Gruppe mit Aluminium-Silizium-, Aluminium-Calcium-, Aluminium-Strontium und Aluminium-Magnesium-Legierung mit der Oberfläche eines Gegenstands in Kontakt tritt, wobei auf die Oberfläche vor dem Kontakt mit dem flüssigen Aluminium oder der flüssigen Aluminiumlegierung eine Schlichte aufgetragen wird, wobei die Schlichte frei von Bornitrid und von einem Organosiloxan ist und
 - a. partikuläres Yttriumoxid, und
 - b. neben dem Yttriumoxid einen partikulären keramischen Füllstoff, und
 - c. Partikel aus Al_2O_3 als anorganischen partikulären Binder, um die Yttriumoxid- und die Füllstoffpartikel miteinander zu verbinden, und
 - d. ein Suspensionsmittel

enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1 mit mindestens einem der folgenden Merkmale:

- 5 a. Der Anteil an dem Suspensionsmittel in der Schlichte liegt im Bereich von 20 - 90 Gew.-%.
b. Das Suspensionsmittel ist Wasser.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2 mit mindestens einem der folgenden Merkmale:

- 10 a. Die Schlichte umfasst mindestens ein Additiv, das ihre Verarbeitungseigenschaften beeinflusst.
b. Die Schlichte enthält ein anorganisches Pigment.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit mindestens einem der folgenden Merkmale:

- 15 a. Das Yttriumoxid ist in der Schlichte, bezogen auf deren Feststoffanteil, in einem Anteil von 1 - 40 Gew.-%
 enthalten.
b. Der keramische Füllstoff ist in der Schlichte, bezogen auf deren Feststoffanteil, in einem Anteil von 10 - 50
Gew.-% enthalten.
c. Der anorganische Binder ist in der Schlichte, bezogen auf deren Feststoffanteil, in einem Anteil von 0,5 - 30
20 Gew.-% enthalten.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit mindestens einem der folgenden Merkmale:

- 25 a. Das Yttriumoxid ist in der Schlichte, bezogen auf deren Feststoffanteil, in einem Anteil von 2 - 20 Gew.-%
 enthalten.
b. Der keramische Füllstoff ist in der Schlichte, bezogen auf deren Feststoffanteil, in einem Anteil von 20 - 40
Gew.-% enthalten.
c. Der anorganische Binder ist in der Schlichte, bezogen auf deren Feststoffanteil, in einem Anteil von 0,5 - 20
30 Gew.-% enthalten.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5 mit mindestens einem der folgenden Merkmale:

- 35 a. Das mindestens eine Additiv ist in der Schlichte, bezogen auf deren Feststoffanteil, in einem Anteil von 0,5
- 15 Gew.-% enthalten.
b. Das anorganische Pigment ist in der Schlichte, bezogen auf deren Feststoffanteil, in einem Anteil von 0,5 -
10 Gew.-% enthalten.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit dem folgenden zusätzlichen Merkmal:

- 40 a. Der anorganische partikuläre Binder umfasst Partikel aus Al_2O_3 und Partikel aus ZrO_2 .

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit dem folgenden zusätzlichen Merkmal:

- 45 a. Der anorganische partikuläre Binder umfasst ausschließlich Partikel aus Al_2O_3 .

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit den folgenden zusätzlichen Merkmalen:

- 50 a. Der anorganische partikuläre Binder umfasst nanoskaliges Al_2O_3 , und
b. Der keramische Füllstoff umfasst Aluminiumoxid-Partikel oder Zirkonmullit-Partikel oder Aluminiumtitanat-
und Aluminiumoxid-Partikel.

Claims

- 55 1. Metalworking method in which liquid aluminium or a liquid aluminium alloy from the group with aluminium-silicon, aluminium-calcium, aluminiumstrontium and aluminium-magnesium alloy comes into contact with the surface of an article, where prior to the contact with the liquid aluminium or the liquid aluminium alloy, a refractory coating is applied to the surface, the refractory coating being free from boron nitride and from an organosiloxane and containing

- a. particulate yttrium oxide, and
- b. as well as the yttrium oxide a particulate ceramic filler, and
- c. particles of Al_2O_3 as inorganic particulate binder for connecting the yttrium oxide particles and the filler particles to one another, and
- d. a suspension medium.

2. Method according to Claim 1, having at least one of the following features:

- a. The fraction of the suspension medium in the refractory coating is in the range of 20-90 wt%.
- b. The suspension medium is water.

3. Method according to either of Claims 1 and 2, having at least one of the following features:

- a. The refractory coating comprises at least one additive which influences its processing properties.
- b. The refractory coating contains an inorganic pigment.

4. Method according to any of Claims 1 to 3, having at least one of the following features:

- a. The yttrium oxide is contained in the refractory coating, based on the solids fraction thereof, in a fraction of 1-40 wt%.
- b. The ceramic filler is contained in the refractory coating, based on the solids fraction thereof, in a fraction of 10-50 wt%.
- c. The inorganic binder is contained in the refractory coating, based on the solids fraction thereof, in a fraction of 0.5-30 wt%.

5. Method according to any of the preceding claims, having at least one of the following features:

- a. The yttrium oxide is contained in the refractory coating, based on the solids fraction thereof, in a fraction of 2-20 wt%.
- b. The ceramic filler is contained in the refractory coating, based on the solids fraction thereof, in a fraction of 20-40 wt%.
- c. The inorganic binder is contained in the refractory coating, based on the solids fraction thereof, in a fraction of 0.5-20 wt%.

6. Method according to any of Claims 3 to 5, having at least one of the following features:

- a. The at least one additive is contained in the refractory coating, based on the solids fraction thereof, in a fraction of 0.5-15 wt%.
- b. The inorganic pigment is contained in the refractory coating, based on the solids fraction thereof, in a fraction of 0.5-10 wt%.

7. Method according to any of the preceding claims, having the following additional feature:

- a. The inorganic particulate binder comprises particles of Al_2O_3 and particles of ZrO_2 .

8. Method according to any of Claims 1 to 6, having the following additional feature:

- a. The inorganic particulate binder comprises exclusively particles of Al_2O_3 .

9. Method according to any of Claims 1 to 6, having the following additional features:

- a. The inorganic particulate binder comprises nanoscale Al_2O_3 , and
- b. The ceramic filler comprises aluminium oxide particles or zirconium mullite particles or aluminium titanate and aluminium oxide particles.

Revendications

- 5 1. Procédé pour le travail de métaux, dans lequel on met en contact avec la surface d'un objet de l'aluminium fondu ou un alliage d'aluminium fondu choisi dans le groupe constitué par les alliages d'aluminium-silicium, aluminium-calcium, aluminium-strontium et aluminium-magnésium, en appliquant un enduit sur la surface, avant le contact avec l'aluminium fondu ou l'alliage d'aluminium fondu, l'enduit étant exempt de nitrure de bore et d'un organosiloxane et contenant
 - 10 a. de l'oxyde d'yttrium particulaire, et
 - b. en plus de l'oxyde d'yttrium une charge céramique particulaire, et
 - c. des particules d' Al_2O_3 en tant que liant inorganique particulaire, afin de lier les unes aux autres les particules d'oxyde d'yttrium et les particules de charge, et
 - d. un agent de mise en suspension.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, présentant au moins l'une des caractéristiques suivantes :
 - a. La proportion de l'agent de mise en suspension dans l'enduit se situe dans la plage de 20 - 90 % en poids.
 - b. L'agent de mise en suspension est l'eau.
- 20 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, présentant au moins l'une des caractéristiques suivantes :
 - a. L'enduit comprend au moins un additif qui influe sur ses propriétés de traitement.
 - b. L'enduit contient un pigment inorganique.
- 25 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, présentant au moins l'une des caractéristiques suivantes :
 - a. L'oxyde d'yttrium est contenu dans l'enduit, sur la base de la teneur en solides de ce dernier, en une proportion de 1-40 % en poids.
 - 30 b. La charge céramique est contenue dans l'enduit, sur la base de la teneur en solides de ce dernier, en une proportion de 10-50 % en poids.
 - c. Le liant inorganique est contenu dans l'enduit, sur la base de la teneur en solides de ce dernier, en une proportion de 0,5-30 % en poids.
- 35 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant au moins l'une des caractéristiques suivantes :
 - a. L'oxyde d'yttrium est contenu dans l'enduit, sur la base de la teneur en solides de ce dernier, en une proportion de 2-20 % en poids.
 - 40 b. La charge céramique est contenue dans l'enduit, sur la base de la teneur en solides de ce dernier, en une proportion de 20-40 % en poids.
 - c. Le liant inorganique est contenu dans l'enduit, sur la base de la teneur en solides de ce dernier, en une proportion de 0,5-20 % en poids.
- 45 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, présentant au moins l'une des caractéristiques suivantes :
 - a. Ledit au moins un additif est contenu dans l'enduit, sur la base de la teneur en solides de ce dernier, en une proportion de 0,5-15 % en poids.
 - b. Le pigment inorganique est contenu dans l'enduit, sur la base de la teneur en solides de ce dernier, en une proportion de 0,5-10 % en poids.
- 50 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant la caractéristique supplémentaire suivante :
 - 55 a. Le liant inorganique particulaire comprend des particules d' Al_2O_3 et des particules de ZrO_2 .
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, présentant la caractéristique supplémentaire suivante :
 - a. Le liant inorganique particulaire comprend exclusivement des particules d' Al_2O_3 .

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, présentant la caractéristique supplémentaire suivante :

a. Le liant inorganique particulaire comprend de l' Al_2O_3 nanométrique, et

b. La charge céramique comprend des particules d'oxyde d'aluminium ou des particules de mullitezircone ou des particules de titanate d'aluminium et d'oxyde d'aluminium.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2007031224 A2 [0005]
- CN 107309388 A [0006]
- US 4787439 A [0007]
- US 20110203760 A1 [0007]
- DE 102010017000 A1 [0007]
- JP H05318020 A [0008]