

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 277 577**
B1

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
31.10.90

51

Int. Cl.⁵: **B22C 9/04**

21

Anmeldenummer: **88101050.8**

22

Anmeldetag: **26.01.88**

54

Feingusschalenform für Aluminium bzw. dessen Legierungen.

30

Priorität: **05.02.87 DE 3703416**

73

Patentinhaber: **THYSSEN GUSS AG, Aktien-Strasse, 1-7, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr(DE)**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.08.88 Patentblatt 88/32

72

Erfinder: **Ballewski, Heinrich, Wittrahmsweg 39, D-4133 Neukirchen-Vluyn(DE)**
Erfinder: **Behr, Friedrich, Dr., Espenweg 9, D-4150 Krefeld(DE)**
Erfinder: **Grossmann, Wolfgang, Kranichstrasse 14, D-4230 Moers(DE)**

45

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
31.10.90 Patentblatt 90/44

84

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

74

Vertreter: **Jung, Hermann L., Dipl.-Chem., Postfach 1728 Augusta-Allee 10, D-6380 Bad Homburg v.d.H.(DE)**

56

Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 198 290
US-A- 3 476 171

JOURNAL OF THE INSTITUTE OF METALS,
Band 80, 1951-1952, London, GB; J.A. REYNOLDS et al.:
"The nucleation of cast metals at the mould face"

EP 0 277 577 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Feingußschalenform, vorzugsweise für untereutektische Aluminiumlegierungen, bei der die rauhe Forminnenwand mit einem Salzgemisch mit reduzierenden Eigenschaften beschichtet ist, wobei die Salzbeschichtungen aus einem Salz bzw. Salzgemisch mit einer unterhalb der Abgusstemperatur liegenden Liquidustemperatur besteht, dessen Kationen überwiegend aus denen der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und deren Anionen überwiegend aus denen der Halogene bestehen.

Es ist ein Verfahren zur Verringerung der Dendritenarmabstände gemäß Oberbegriff des Anspruchs 1 bekannt (DE-OS 3 512 118), bei dem die Verbesserung der technologischen Eigenschaften der Gußteile mittels einer besonderen Salzmischung erhalten wird, indem diese Salzmischung auf eine besonders rauhe Formschalen-Innenwand aufgebracht wird, was der Keimung der Dendriten bei der Metallerstarrung förderlich ist, so dass kleinere Dendritenarmabstände erhalten werden. Darüber hinaus ist aus dieser Schrift bekannt, dass eine grosse Anzahl von keimwirksamen Substanzen in der Literatur beschrieben sind.

Es ist ausserdem bekannt (J.A.Reynolds und C.R.Tottle, Journal of the Inst. of Metals, Vol.80, 1951-52, Seiten 93-98), dass pulverförmig auf die Gußform-Innenwand aufgebrachtes Metall eine Kornverfeinerung des Gußstücks bewirken kann. Für den Werkstoff Aluminium und Aluminium-Legierungen wurden Pulver aus Aluminium, Titan, Magnesium, Vanadium, Thorium und Calciumdisilizid als kornverfeinernd gefunden, wobei die vorgenannte Reihe abnehmende Wirkung zeigt. Die Wirkung von Metallpulver als keimaktiv auf die Ausbildung der Dendritenarmabstände wurde bei Reynolds und Tottle jedoch nicht untersucht und in dieser Literaturstelle nicht nahegelegt. Ausserdem erfolgten die gesamten Untersuchungen unter Laborbedingungen an kalten Formen, so dass der Schutz der Metallpulver vor Oxydation weder untersucht noch ein solcher Schutz in Betracht gezogen wurde.

Es ist ferner bekannt, dass untereutektische Aluminium-Legierungen, wie z.B. AlSi7Mg0.6, dann verbesserte Festigkeitswerte aufweisen, wenn gasarme und saubere Schmelzen verwendet werden, was man am besten durch Abguß im Vakuum und/oder durch eine Spülgasbehandlung im Grobvakuum und/oder Filtrierung der Schmelze erreicht. Impfungen der Schmelze mit Hilfe von z.B. Strontium oder Antimon zur Erzielung einer kugeligen Einformung des eutektischen Siliziums führen ebenfalls zu einer Verbesserung der technologischen Werte.

Die Aufbringung von Metallfilmen auf unterschiedliche Materialien auch solche keramischer Art, ist an sich bekannt. Metallfilme lassen sich z.B. nach den US-PS 3 462 288, DE-PS 1 621 227, US-PS 3 639 139, US-PS 3 705 051, US-PS 3 836 385 und DE-PS 2 635 798 aufbringen.

Da bisher kein Verfahren bekannt ist, mit dem man mit metallischer Beschichtung der Formschale und deren Vorwärmung an Luft oder an Sauerstoff

verunreinigtem Schutzgas eine Keimung der Dendriten erzielen kann, liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, kleinere Dendritenarmabstände beim Abgiessen untereutektischer Aluminium-Legierungen in vorgewärmte Feingußschalenformen einwandfrei und sicher einzustellen.

Die Lösung dieser Aufgabe besteht darin, dass bei einer Feingusschalenform nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 die Metallbeschichtung zu mehr als 40 Atom% aus einem oder mehreren Metallen aus der Reihe Al, Ti und/oder Erdalkalimetalle und/oder Legierungen, Mischungen oder metallischen Verbindungen besteht.

Vorteilhaft wird das Beschichtungsmetall, gegebenenfalls in Form seiner Legierungen, Mischungen oder Verbindungen, vor, nach oder gleichzeitig mit der Salzbeschichtung auf die Forminnenwand aufgebracht.

Zweckmässig besteht das Beschichtungsmetall aus einer Aluminium-Legierung, die 0 bis 10 Gew% Magnesium enthält und/oder 0 bis 6 Gew% Silizium und/oder 0 bis 3000 ppm Yttrium und/oder eine und/oder mehrere Seltene Erden und/oder Beryllium und/oder Wismut und/oder Antimon enthält.

Der Vorteil der Erfindung ist nicht nur die Tatsache, dass man erheblich kleinere Dendritenarmabstände und damit bessere technologische Werte des abgegossenen Formteils, insbesondere bei untereutektischen Aluminium-Legierungen, erhält, sondern dass gleichzeitig eine kugelige Einformung des Siliziums erhalten wird. Dies ist vor allem deswegen wichtig, weil dadurch zusätzliche Veredelungsmassnahmen eingespart werden können.

Nach den eingangs genannten Schriften können Metallfilme nach den verschiedenen chemischen oder physikalischen Verfahren auf die Forminnenwand aufgebracht werden. Es ist jedoch wegen der einfacheren Handhabung vorteilhaft, Metallpulver und Salz bzw. Salzgemisch in Form einer Aufschlämmung bzw. Lösung gleichzeitig durch Ein- und Ausgiessen auf die Formschaleninnenwand aufzubringen.

Da Metallpulver bei der Vorwärmung der Formschale stärker zur Oxydation neigen als Metallfilme, hat es sich als günstig herausgestellt, metallische Legierungen und/oder Verbindungen bzw. Mischungen in Pulverform zu verwenden, die entweder bei der Vorwärmung der Formschale nur eine besonders geringe Oxydation aufgrund ihrer Zusammensetzung erfahren oder man verwendet Metalle, deren Oxydschicht in Gegenwart des Gußaluminiums bei Abgußtemperatur durch einen Legierungspartner zerstört wird. Die Zerstörung des Oxydfilms auf den Oberflächen erreicht man beispielsweise, indem man Aluminium-Hartlotpulver mit Korngrößen von ca. 10 bis 50 µm verwendet. Übliche Hartlote enthalten z.B. als reduzierend wirkenden Zusatz Beryllium mit etwa 50 ppm, manche zusätzlich Magnesium mit ca. 1,5% und auch Wismut oder Antimon mit ca. 10 bis 100 ppm. Zur Dendritenkeimung ist es dabei aber günstig, den Siliziumgehalt heute üblicher Hartlote zu senken oder besser, ihn vollständig zu vermeiden. Als reduzierend auf den Oxydfilm der Metallpulver wirken aber auch weitere Erdalkalimetalle, Yttrium und/oder Seltene Erden,

z.B. Cer-Mischmetallzusätze, als Legierungspartner des Aluminium-Hartlotpulvers.

Man wählt möglichst Legierungen, die sich wegen ihrer Härte auf einfache Weise mahlen lassen und gleichzeitig keimaktiv sind. Bisher haben sich die folgenden metallischen Verbindungen mit jeweils etwa 1:1 im Atomverhältnis bewährt: FeAl, FeTi, CaAl, CaSi, TiNi, TiAg.

Es ist eine an sich bekannte zusätzliche Massnahme, diesen Verbindungen noch Sauerstoffgetter-Material in geringen Mengen zuzusetzen, um herstellungsbedingten Sauerstoff im Innern des Materials abzubinden. Besonders vorteilhaft ist es, die Pulver zusätzlich mit einem Edelmetall zu legieren, oder die Pulver nach der Mahlung mit einem Edelmetall der Platingruppe dünn zu beschichten, was preiswerter ist. Beispielsweise lassen sich auf TiNi-Pulver durch Imprägnieren mit einer Palladiumsalzlösung und anschließender chemischer oder thermischer Reduzierung dünn mit Edelmetall beschichtete Bereiche der Pulveroberfläche erzeugen, die auch nach Erhitzung der Formschale an Luft keinen Oxydfilm aufweisen. Auf diese Weise wird eine besonders gute Benetzung des Keimpulvers durch das Gußaluminium erzielt.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den nachstehenden Beispielen beschrieben.

Beispiel 1

Die Innenseite einer Feingußformschale wird durch Ein- und Ausschütten und anschließender Trocknung mit einer Aufschlämmung beschichtet, welche aus 40 g NaCl, 20 g NaF, 20 g LiCl, 5 g $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ und 20 g Metall in 1 l Wasser besteht.

Die Schale wird unter Schutzgas vorgewärmt, dann auf etwa 200°C gebracht und im Vakuum mit der Aluminiumlegierung AlSi7Mg0,6 von ca. 700°C vergossen. Die durch das Salzgemisch verstärkte Keimwirksamkeit der verschiedenen Metalle ergaben folgende Reihenfolge mit abnehmender Wirksamkeit:

Ti, Al, Mg, Zr, Sr, Hf, Ba, Be, Ca, Se, Nb, V, Ta, Fe, Ni, Co, Sb, Se, Te, Cu, Ag.

Die Aufbringung der Innenbeschichtung der Feingußformschale mittels einer Aufschlämmung ergibt eine besonders einfache Ausführungsform der Erfindung.

Folgende Werte des abgegossenen Formstücks wurden erhalten.

0.2% Dehngrenze 305 - 325 N/mm²
Zugfestigkeit 365 - 380 N/mm²
Bruchdehnung A₅9 - 12 %

Beispiel 2

Eine Aufbringung des Aluminiummetallfilms auf die Innenseite der Feingußformschale und anschließende Beschichtung der Metallschicht (die die Rauigkeiten der Feingußformschale abbildet) mit der getrockneten Salzschiicht, ergibt einen besonders guten Schutz des Aluminiummetallfilmes gegen Oxydation, was wiederum zu einer Verringerung des Dendritenarmabstandes führt.

Ergibt folgende Werte

0.2% Dehngrenze 300 - 310 N/mm²
Zugfestigkeit 360 - 380 N/mm²
Bruchdehnung A₅9 - 11%

5 Beispiel

10 Eine weitere Verbesserung der Abstände der Dendritenarme wurde durch Zusatz von Alkali-Titan-Hexafluorid zum Salzgemisch erzielt, indem zu dem im Beispiel 1 definierten Salz zusätzlich 3 g K_2TiF_6 und 10 g feingemahlene Aluminium der Zusammensetzung Al, Mg 1.5% Si 3%, Be 0.01% zugefügt wurde. Nach üblicher Wärmebehandlung wurden an Zugproben mit 6 mm \varnothing folgende Werte erhalten.

15 0.2% Dehngrenze 310 - 330 N/mm²
Zugfestigkeit 360 - 380 N/mm²
Bruchdehnung A₅8 - 10 %

20 Patentansprüche

1. Feingußschalenform, vorzugsweise für untereutektische Aluminiumlegierungen, bei der die rauhe Forminnenwand mit einem Salzgemisch mit reduzierenden Eigenschaften beschichtet ist, wobei die Salzbeschichtung aus einem Salz bzw. Salzgemisch mit einer unterhalb der Abgußtemperatur liegenden Liquidustemperatur besteht, dessen Kationen überwiegend aus denen der Alkali und/oder Erdalkalimetalle und deren Anionen überwiegend aus denen der Halogene bestehen, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallbeschichtung zu mehr als 40 Atom% aus einem oder mehreren Metallen und/oder Legierungen, Mischungen oder metallischen Verbindungen aus der Reihe Al, Ti und/oder der Erdalkalimetalle besteht.

2. Feingußschalenform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmetall, gegebenenfalls in Form seiner Legierungen, Mischungen oder Verbindungen, vor, nach oder gleichzeitig mit der Salzbeschichtung auf die Forminnenwand aufgebracht ist.

3. Feingußschalenform nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmetall aus einem an sich bekannten Hartlot für Aluminium besteht, dessen Si-Gehalt verringert ist.

4. Feingußschalenform nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein Beschichtungsmetall verwendet wird, das bei Vorwärmung bis 300°C an Luft eine besonders dünne Oxydschicht ausbildet.

5. Feingußschalenform nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmetall eine Komponente enthält, deren Reduktionsvermögen bei Abgußtemperatur grösser ist als das des Aluminiums.

6. Feingußschalenform nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmetall aus einer Aluminiumlegierung besteht, die 0 bis 10 Gew% Magnesium enthält und/oder 0 bis 6 Gew% Silizium und/oder 0 bis 3000 ppm Yttrium und/oder eine und/oder mehrere Seltene Erden und/oder Beryllium und/oder Wismut und/oder Antimon enthält.

7. Feingußschalenform nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallbeschichtung überwiegend aus TiNi und/oder TiAg und/oder CaAl und/oder FeAl und/oder CaSi und/oder FeTi mit jeweils etwa 1 : 1 im Atomverhältnis besteht.

8. Feingußschalenform nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die genannten Metall-Legierungen mit Pd und/oder einem weiteren Edelmetall und/oder Yttrium und/oder Seltene Erden bis zu 1 Gew% dotiert ist.

Claims

1. Precision-casting ceramic shell mould, preferably for hypoeutectic aluminium alloys, in which the rough inner mould wall is coated with a salt mixture having reducing properties, the salt coating consisting of a salt or salt mixture which has a liquidus temperature below the casting temperature and whose cations consist predominantly of those of the alkali metals and/or alkaline earth metals and whose anions predominantly consist of those of the halogens, characterized in that the metal coating consists to the extent of more than 40 atom% of one or more metals and/or alloys, mixtures or metallic compounds from the group comprising Al, Ti and/or the alkaline earth metals.

2. Precision-casting ceramic shell mould according to Claim 1, characterized in that the coating metal, if appropriate in the form of its alloys, mixtures or compounds, is applied to the inner mould wall before, after or simultaneously with the salt coating.

3. Precision-casting ceramic shell mould according to Claim 1 or 2, characterized in that the coating metal consists of a brazing solder known per se for aluminium, whose Si content has been reduced.

4. Precision-casting ceramic shell mould according to one of Claims 1 to 3, characterized in that a coating metal is used which forms a particularly thin oxide layer when preheated in air up to 300°C.

5. Precision-casting ceramic shell mould according to one of Claims 1 to 4, characterized in that the coating metal contains a component whose reducing power at the casting temperature is greater than that of aluminium.

6. Precision-casting ceramic shell mould according to one of the preceding claims, characterized in that the coating metal consists of an aluminium alloy which contains 0 to 10% by weight of magnesium and/or 0 to 6% by weight of silicon and/or 0 to 3,000 ppm of yttrium and/or one and/or more rare earths and/or beryllium and/or bismuth and/or antimony.

7. Precision-casting ceramic shell mould according to Claim 4, characterized in that the metal coating consists predominantly of TiNi and/or TiAg and/or CaAl and/or FeAl and/or CaSi and/or FeTi each with an atomic ratio of about 1:1.

8. Precision-casting ceramic shell mould according to Claim 7, characterized in that the said metal alloys have been doped with Pd and/or one further rare metal and/or yttrium and/or rare earths up to 1% by weight.

Revendications

1. Forme pour moulage fin, surtout pour des alliages aluminium hypo-eutectiques. La paroi interne est enduite d'une couche saline à effet réducteur. Cette couche se compose d'un sel (mélange salin) avec une température de liquéfaction inférieure à la température de moulage. Les cations sont en majorité ceux des métaux alcalins et/ou alcalino-terreux. Les anions sont en majorité ceux des halogènes, caractérisés par le fait que la couche métal comporte plus de 40% d'atomes d'un ou de plusieurs métaux et/ou d'alliages, de mélanges ou de liaisons métal des séries Al, Ti et/ou des métaux alcalino-terreux.

2. Forme pour moulage fin selon revendication 1, caractérisée par le fait que le métal de surface, éventuellement sous forme d'alliages de mélanges ou de liaisons, est appliqué sur la paroi interne de la forme, avant, après ou en même temps que l'enduction saline.

3. Forme pour moulage fin selon revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le métal de surface se compose d'un métal d'apport de brasage fort pour aluminium, bien connu, à teneur en Si réduite.

4. Forme pour moulage fin selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait qu'on utilise un métal de surface qui dégage une couche d'oxyde particulièrement fine lors du préchauffage à l'air, allant jusqu'à 300°C.

5. Forme pour moulage fin selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le métal de surface comporte un composant dont le pouvoir réducteur à la température de moulage est supérieure à celui de l'aluminium.

6. Forme pour moulage fin selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le métal de surface se compose d'un alliage aluminium qui contient 0 à 10% en poids de magnésium et/ou 0 à 6% en poids de silicium et/ou 0 à 3000 ppm d'yttrium et/ou une et/ou plusieurs terres rares et/ou du béryllium et/ou du bismuth et/ou de l'antimoine.

7. Forme pour moulage fin selon revendication 4, caractérisée par le fait que la couche métal se compose en majorité de TiNi et/ou TiAg et/ou CaAl et/ou FeAl et/ou CaSi et/ou FeTi avec dans chaque cas un rapport atomique de 1:1.

8. Forme pour moulage fin selon revendication 7, caractérisée par le fait que les alliages métaux cités sont dotés de Pd et/ou d'un autre métal précieux et/ou d'yttrium et/ou de terres rares avec 1% en poids au maximum.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65