



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 440 275 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **28.06.95**

Int. Cl.⁶: **B22D 11/00, C22C 21/00**

Anmeldenummer: **91200062.7**

Anmeldetag: **15.01.91**

Verfahren zur Herstellung monotektischer Legierungen.

Priorität: **02.02.90 DE 4003018**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.08.91 Patentblatt 91/32

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
28.06.95 Patentblatt 95/26

Benannte Vertragsstaaten:
AT DE ES FR GB IT SE

Entgegenhaltungen:
GB-A- 2 082 950
US-A- 3 432 293
US-A- 3 827 882
US-A- 4 071 072
US-A- 4 214 624

Patentinhaber: **METALLGESELLSCHAFT Ak-
tiengesellschaft**
Postfach 10 15 01,
Reuterweg 14
D-60015 Frankfurt (DE)

Erfinder: **Prinz, Bruno, Dr.**
Kiefernweg 7
W-6370 Oberursel (DE)
Erfinder: **Romero, Alberto**
Raimundstrasse 114
W-6000 Frankfurt am Main (DE)

EP 0 440 275 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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 Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung monotektischer Legierungen mit im flüssigen Zustand vergleichsweise großer Mischungslücke und nach Erstarrung in der Matrix eingelagerter, eine größere Dichte als die Matrix selbst aufweisender, in Tröpfchenform vorliegender Minoritätsphase, durch Stranggießen einer auf eine Temperatur oberhalb der Entmischungstemperatur erhitzten Schmelze mit großer Gieß- und Abkühlgeschwindigkeit.

Bei auf Temperaturen oberhalb der Entmischungstemperatur erhitzten Schmelzen monotektischer Legierungen mit großen Dichteunterschieden der entmischten flüssigen Phasen und großen Entmischungs-Temperaturintervallen kommt es bei Temperaturen im Bereich der Mischungslücke infolge der Schwerkraft zur Sedimentation und Koagulation der vergleichsweise schwereren, Tröpfchenform besitzenden Minoritätsphase. Die Sedimentationsgeschwindigkeit ist entsprechend dem Stokes'schen Gesetz proportional dem Quadrat der Tröpfchendurchmesser. Unterschiedliche Tröpfchendurchmesser fördern daher die Häufigkeit von Tröpfchenkollisionen und Tröpfchenverschmelzungen und beschleunigen dadurch zusätzlich die Sedimentation. Unter Schwerkraftbedingungen kann eine Sedimentation der Tröpfchen bisher in der Praxis grundsätzlich nicht verhindert werden.

Eine hinreichend gleichmäßige Dispersion der Tröpfchen in der Matrix kann daher nur bei relativ geringen Gehalten an dispergierter Phase und/oder durch extrem rasche Abkühlung erhalten werden. Zu diesem Zweck ist aus Z. Russ. Met. 1979 (1), S. 88-93 (in English) vorgesehen, Aluminiumlegierungen mit bis zu 33 % Blei oder bis zu 10 % Wismut auf 200 bis 250 °C über der Solidus-Isothermen und 150 bis 200 °C über der Entmischungs-Isothermen zu erhitzen und die Tröpfchen der unter der Einwirkung der Zentrifugalkraft zerstäubten Schmelze in weniger als 0,1 s in Wasser einzusprühen, wobei eine Abkühlgeschwindigkeit von 10^3 bis 10^4 K/s erzielt wird. In den Tröpfchen ist die Minoritätsphase fein dispergiert. In der GB-A-2 182 876 ist ein Bandgießverfahren zur Herstellung binärer Legierungen, beispielsweise Aluminium-Bleilegierungen, Kupfer-Bleilegierungen und Kupfer-Indiumlegierungen, beschrieben, bei dem die im geschmolzenen Zustand vollkommen gelöste Legierung mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 10^5 bis 10^6 K/s gegossen wird. Auf diese Weise wird eine gleichmäßige Dispersion der feinkörnigen Blei- bzw. Indiumpartikel in der Aluminium- bzw. Kupfermatrix erreicht. Mit diesem Verfahren lassen sich nur sehr dünne Gußbänder mit Dicken von < 1,0 mm erzeugen, die jedoch zur Weiterverarbeitung, z.B. durch Plattieren auf Stahl, nicht geeignet

sind. Die US-A-4 198 232 befaßt sich mit der Herstellung einer monotektischen Legierung, indem geschmolzene, Wismut und Blei enthaltende Aluminium- oder Zinklegierungen mit einem Übergangsmetall, vorzugsweise Eisen, dotiert werden, um die flüssig-feste Zwischenschicht des Systems zu zerstören und ein Zellgefüge mit gerichteter Erstarrung bei vorgegebenen Temperaturgradienten und geringer Erstarrungsgeschwindigkeit auszubilden. Bei diesem Verfahren sollen die sphärisch geformten Partikel der Minoritätsphase in der Matrix gleichmäßig dispergiert sein. Dieses Verfahren hat keine praktische Bedeutung erlangt. Bei dem Gießverfahren nach der WO-A-87/04377 wird eine geschmolzene Aluminiumlagerlegierung mit 4 Gew.-% Blei, die ggf. noch bis zu insgesamt 10 % anderer Komponenten enthalten kann, in einer Schichtdicke von 1 bis 5 mm auf die wassergekühlte Oberfläche des Stahlbandes einer Rotary-Bandgießmaschine aufgegossen, so daß in weniger als 0,1 s die auf einer Temperatur von mehr als 900 °C befindliche Schmelze auf eine Erstarrungstemperatur von etwa 650 °C abgekühlt wird. Auf diese Weise sollen sich Bleipartikel mit einer Größe von 50 µm gleichmäßig in der Aluminiummatrix verteilen lassen. Bedingt durch anlagentechnische Schwierigkeiten, insbesondere bei der Kühlung des Gußbandes, hat dieses Verfahren keinen Eingang in die Praxis gefunden. Bei Banddicken von > 1 mm können Sedimentation und Koagulation der Minoritätsphase nicht ausreichend vermieden werden.

Die vorstehend beschriebenen Verfahren haben jedoch bisher keine praktische Bedeutung erlangt, da die bei der Entmischung und Erstarrung der Legierungsschmelze ablaufenden komplexen Vorgänge nicht in ausreichendem Maße beherrschbar sind.

Es ist die Aufgabe vorliegender Erfindung, das eingangs beschriebene Stranggießverfahren so zu gestalten, daß die in der Matrix dispergierten Tröpfchen der Minoritätsphase eine möglichst kleine Größe und kugelige Form besitzen und hinreichend gleichmäßig in der Matrix verteilt sind.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt dadurch, daß die Schmelze vertikal zu einem Band oder Draht von 5 bis 20 mm Dicke bzw. Durchmesser gegossen wird. Damit stimmt die Abzugsrichtung des Strangs mit der Richtung der Schwerkraft-Sedimentation der schwereren Minoritätsphase überein. Bei ausreichend großer Abkühl- und Erstarrungsgeschwindigkeit wird vor der Phasengrenze fest/flüssig ein sehr steiler Temperaturgradient aufrechterhalten, so daß der Abstand zwischen der Entmischungs- und der Solidus-Isothermen innerhalb des Systems und damit die Sedimentationsstrecke möglichst kurz ist. Das Temperatur- bzw. Wegintervall für die Sedimentation der Tröpfchen

der Minoritätsphase ist gegeben durch die Isothermen der Entmischungstemperatur und die Temperatur der monotektischen Reaktion, bei welcher die Matrixphase erstarrt und dabei die zweite noch flüssige Phase in der dann vorliegenden Verteilung einschließt.

Infolge der großen Temperaturgradienten unterliegen dabei die dispergierten Tröpfchen der Minoritätsphase einer Marangoni-Konvektion, die der Stokes'schen Sedimentation entgegenwirkt. Da die Marangoni-Konvektion in Richtung des Temperaturgradienten erfolgt und die Kühlung nur von der Oberfläche des Bandes her wirkt, ist in den oberflächennahen Bereichen des Bandes die Marangoni-Konvektion teilweise nach innen gerichtet, so daß in den oberflächennahen Bereichen eine Verarmung an Minoritätsphase erfolgt, wodurch in vorteilhafter Weise die Stabilität der Randschale erhöht sowie anschließende Verarbeitungsschritte, wie Umformen, Plattieren oder Wärmebehandlung, erleichtert werden.

Im Rahmen der vorzugsweisen Ausbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Legierungsschmelze mit einer konstanten Geschwindigkeit von 10 bis 30 mm/s, vorzugsweise 15 bis 25 mm/s, gegossen, wobei nach einem weiteren Erfindungsmerkmal die Abkühlgeschwindigkeit 300 bis 1500 K/s, vorzugsweise 500 bis 1000 K/s, beträgt.

Diese Verfahrensmaßnahmen erlauben es, bezüglich der Erstarrung und des dabei entstehenden Gefüges einen stationären Zustand einzustellen und über einen langen Zeitraum aufrechtzuerhalten.

Im Gegensatz zu den binären monotektischen Legierungen tritt bei ternären Systemen die Behinderung der Sedimentations- und Koagulationsvorgänge mit dem Einsetzen der dendritischen Primärkristallisation ein, da hierbei bereits durch eine vergleichsweise kleine Kristallfraktion das Schmelzevolumen schwammartig in eine Vielzahl Mikrovolumina aufgeteilt wird, zwischen denen ein Transport der Phasen behindert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere zur Herstellung von Gleitlagerwerkstoffen aus Aluminiumlegierungen, die eine oder mehrere der Komponenten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Blei, 3 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Wismut und 15 bis 50 Gew.-% Indium sowie zusätzlich eine oder mehrere der Komponenten 0,1 bis 20 Gew.-% Silizium, 0,1 bis 20 Gew.-% Zinn, 0,1 bis 10 Gew.-% Zink, 0,1 bis 5 Gew.-% Magnesium, 0,1 bis 5 Gew.-% Kupfer, 0,05 bis 3 Gew.-% Eisen, 0,05 bis 3 Gew.-% Mangan, 0,05 bis 3 Gew.-% Nickel und 0,001 bis 0,30 Gew.-% Titan enthalten, geeignet.

Ebenso lassen sich durch das Verfahren als Gleitlagerwerkstoffe geeignete Zinklegierungen mit einer oder beiden der Komponenten 1 bis 30 Gew.-%,

vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% Wismut und 1 bis 30 Gew.-% Blei sowie zusätzlich enthaltend eine oder beide der Komponenten 0,001 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,2 Gew.-% oder 6 bis 50 Gew.-% Aluminium und 0,1 bis 5 Gew.-% Kupfer herstellen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich auch Kupferlegierungen mit 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 50 Gew.-% Blei erzeugen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch zur Herstellung von solchen Legierungen geeignet, die als Werkstoffe für besondere elektrische Leiter und für elektrische Kontakte einsetzbar sind.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 3 wird eine an sich bekannte Stranggießvorrichtung benutzt, bei der die Schmelzevorlage über eine aus keramischem Werkstoff bestehende Gießdüse mit gegenüber dem Gußformat verringertem Querschnitt unmittelbar mit einer stark gekühlten, senkrecht angeordneten Kokille, die im Anschluß an eine kurze metallische Kühlfläche mit einer Beaufschlagung des Gußstrangs durch Wasser versehen ist, verbunden ist. Eine derartig aufgebaute Gießvorrichtung sichert einen gleichmäßigen Schmelzezufluß innerhalb des gesamten Gußstrangs. Die thermische Trennung zwischen dem heißen Zulaufsystem und der kurzen Kokille mit anschließender Wassersekundärkühlung gestattet eine starke Kühlung des Strangs mit der Folge eines sehr großen Temperaturgradienten vor der Erstarrungsfront und eines raschen Wachstums der erstarrten Strangschale direkt hinter der Gießdüse.

Die Erfindung ist im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 einen Schnitt durch die Stranggießvorrichtung und

Fig. 2 eine photographische Aufnahme eines gegossenen Bandes einer ternären monotektischen Aluminiumlegierung in einer Vergrößerung von 1 zu 10.

Eine Aluminiumlegierungsschmelze mit 5 % Wismut und 5 % Silizium und einer Temperatur von $> 1000^{\circ}\text{C}$ wird mit einer Geschwindigkeit von 800 mm/min vergossen. Aufgrund der Anordnung der Schmelzevorlage (1), der Gießdüse (2) und der Kokille (3) mit der Kühlwasserzuführung (4) für die Kokillenabkühlung vor Gießbeginn und der Kühlwasserzuführung (5) zu den Kühlnuten (6) für die direkte Kühlung des Bandes (7) werden ein Temperaturgradient vor der Erstarrungsfront von 500 K/cm und eine Abkühlgeschwindigkeit eines bestimmten Schmelzevolumens von etwa 700 K/s erreicht. Das Gefüge des 10 mm dicken Gußbandes ist über die gesamte Bandlänge ausreichend gleichmäßig, wie Fig. 2 zeigt. Deutlich erkennbar sind die infolge der Marangoni-Konvektion an Minoritätsphase verarmten Randbereiche erkennbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung monotektischer Legierungen mit im flüssigen Zustand vergleichsweise großer Mischungslücke und nach Erstarrung in der Matrix eingelagerter, eine größere Dichte als die Matrix selbst aufweisender, in Tröpfchenform vorliegender Minoritätsphase, durch Stranggießen einer auf eine Temperatur oberhalb der Entmischungstemperatur erhitzten Schmelze mit großer Gieß- und Abkühlgeschwindigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze vertikal zu einem Band oder Draht von 5 bis 20 mm Dicke bzw. Durchmesser gegossen wird. 5 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze mit einer konstanten Geschwindigkeit von 10 bis 30 mm/s, vorzugsweise 15 bis 25 mm/s, gegossen wird. 20
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 300 bis 1500 K/s, vorzugsweise 500 bis 1000 K/s, gegossen wird. 25
4. Anwendung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 3 auf Aluminiumlegierungen, die eine oder mehrere der Komponenten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Blei, 3 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Wismut und 15 bis 50 Gew.-% Indium sowie zusätzlich eine oder mehrere der Komponenten 0,1 bis 20 Gew.-% Silizium, 0,1 bis 20 Gew.-% Zinn, 0,1 bis 10 Gew.-% Zink, 0,1 bis 5 Gew.-% Magnesium, 0,1 bis 5 Gew.-% Kupfer, 0,05 bis 3 Gew.-% Eisen, 0,05 bis 3 Gew.-% Mangan, 0,05 bis 3 Gew.-% Nickel und 0,001 bis 0,30 Gew.-% Titan enthalten, zur Herstellung von Gleitlagerwerkstoffen. 30 35 40
5. Anwendung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 3 auf Zinklegierungen, die eine oder beide der Komponenten 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% Wismut und 1 bis 30 Gew.-% Blei sowie zusätzlich eine oder beide der Komponenten 0,001 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,2 Gew.-% oder 6 bis 50 Gew.-% Aluminium und 0,1 bis 5 Gew.-% Kupfer enthalten, zur Herstellung von Gleitlagerwerkstoffen. 45 50
6. Anwendung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 3 auf Kupferlegierungen mit 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 50 Gew.-% Blei. 55
7. Verwendung einer Stranggießvorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 3, bestehend aus einer Schmelzevorlage (1), die über eine aus keramischem Werkstoff bestehende Gießdüse (2) mit gegenüber dem Strang (7) verringertem Querschnitt mit einer stark gekühlten, senkrecht angeordneten Kokille (3) verbunden ist, wobei die Kokille im Anschluß an eine kurze metallische Kühlfläche mit Mitteln (6) zur direkten Beaufschlagung des Strangs mit Kühlwasser versehen ist.

Claims

1. A method for producing monotectic alloys with a comparatively large miscibility gap in the liquid state and after solidification a minority phase in droplet form which is included in the matrix and has a greater density than the matrix itself, by continuous casting of a melt heated to a temperature above the segregation temperature at a high casting speed and cooling rate, characterised in that the melt is cast vertically into a strip or wire of a thickness or diameter of 5 to 20 mm.
2. A method according to Claim 1, characterised in that the melt is cast at a constant speed of 10 to 30 mm/s, preferably 15 to 25 mm/s.
3. A method according to Claims 1 and 2, characterised in that the melt is cast at a cooling rate of 300 to 1500 K/s, preferably 500 to 1000 K/S.
4. The use of the method according to Claims 1 to 3 for aluminium alloys which contain one or more of the constituents 1 to 50% by weight, preferably 5 to 30% by weight, lead, 3 to 50% by weight, preferably 5 to 30% by weight, bismuth and 15 to 50% by weight indium and also additionally one or more of the constituents 0.1 to 20% by weight silicon, 0.1 to 20% by weight tin, 0.1 to 10% by weight zinc, 0.1 to 5% by weight magnesium, 0.1 to 5% by weight copper, 0.05 to 3% by weight iron, 0.05 to 3% by weight manganese, 0.05 to 3% by weight nickel and 0.001 to 0.30% by weight titanium, for the production of materials for sliding-surface bearings.
5. The use of the method according to Claims 1 to 3 for zinc alloys which contain one or more of the constituents 1 to 30% by weight, preferably 5 to 20% by weight, bismuth, and 1 to 30% by weight lead, and also additionally one or both of the constituents 0.001 to 50% by

weight, preferably 0.001 to 0.2% by weight or 6 to 50% by weight aluminium and 0.1 to 5% by weight copper, for the production of materials for sliding-surface bearings.

6. The use of the method according to Claims 1 to 3 for copper alloys containing 1 to 60% by weight, preferably 12 to 50% by weight, lead.

7. The use of a continuous-casting apparatus for performing the method according to Claims 1 to 3, consisting of a melt receptacle (1) which is connected via a casting nozzle (2) made of ceramic material and having a smaller cross-section than the billet (7) to an intensely cooled, vertical mould (3), with the mould, following a short metallic cooling surface, being provided with means (6) for directly supplying the billet with cooling water.

Revendications

1. Procédé de production d'alliages monotectiques ayant à l'état liquide des lacunes de miscibilité relativement grandes et après solidification une phase minoritaire insérée dans la matrice, de masse volumique plus grande que la matrice elle-même et se présentant sous forme de gouttelettes, par coulée continue d'une masse fondue portée à une température supérieure à la température de démixtion à une grande vitesse de coulée et de refroidissement, caractérisé en ce qu'il consiste à couler la masse fondue verticalement en une bande ou en un fil de 5 à 20 mm d'épaisseur ou de diamètre.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à couler la masse fondue à une vitesse constante de 10 à 30 mm/s, de préférence de 15 à 25 mm/s.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à couler la masse fondue à une vitesse de refroidissement de 300 à 1500 K/s, de préférence de 500 à 1000 K/s.

4. Utilisation du procédé suivant l'une des revendications 1 à 3 sur des alliages d'aluminium qui renferment un ou plusieurs des constituants suivants : de 1 à 50 % en poids, de préférence de 5 à 30 % en poids de plomb, de 3 à 50 % en poids, de préférence de 5 à 30 % en poids de bismuth et de 15 à 50 % en poids d'indium ainsi qu'en plus un ou plusieurs des constituants suivants de 0.1 à 20 % en poids de silicium, de 0,1 à 20 % en poids

d'étain, de 0,1 à 10 % en poids de Zinc, de 0,1 à 5 % en poids de magnésium, de 0,1 à 5 % en poids de cuivre, de 0,05 à 3 % en poids de fer, 0,05 à 3 % en poids de manganèse, de 0,05 à 3 % en poids de nickel et de 0,001 à 0,30 % en poids de titane, pour fabriquer des matériaux pour paliers lisses.

5. Utilisation du procédé suivant l'une des revendications 1 à 3 sur des alliages de zinc qui renferment l'un ou les deux constituants suivants : de 1 à 30 % en poids, de préférence de 5 à 20 % en poids de bismuth et de 1 à 30 % en poids de plomb ainsi qu'en plus un ou les deux constituants suivants de 0,001 à 50 % en poids, de préférence de 0,001 à 0,2 % en poids ou de 6 à 50 % en poids d'aluminium et de 0,1 à 5 % en poids de cuivre, pour fabriquer des matériaux pour paliers lisses.

6. Utilisation du procédé suivant l'une des revendications 1 à 3 sur des alliages de cuivre ayant de 1 à 60 % en poids, de préférence de 12 à 50 % en poids de plomb.

7. Utilisation d'une installation de coulée continue pour la mise en oeuvre du procédé suivant les revendications 1 à 3, constituée d'une poche de matière fondue (1), qui communique, par une buse de coulée (2) en matériau céramique de section droite moindre que celle de la barre (7), avec une lingotière (3) verticale très refroidie, la lingotière étant munie, à la suite d'une courte surface de refroidissement métallique, de moyens (6) d'envoi direct d'eau de refroidissement sur la barre.

Fig.1

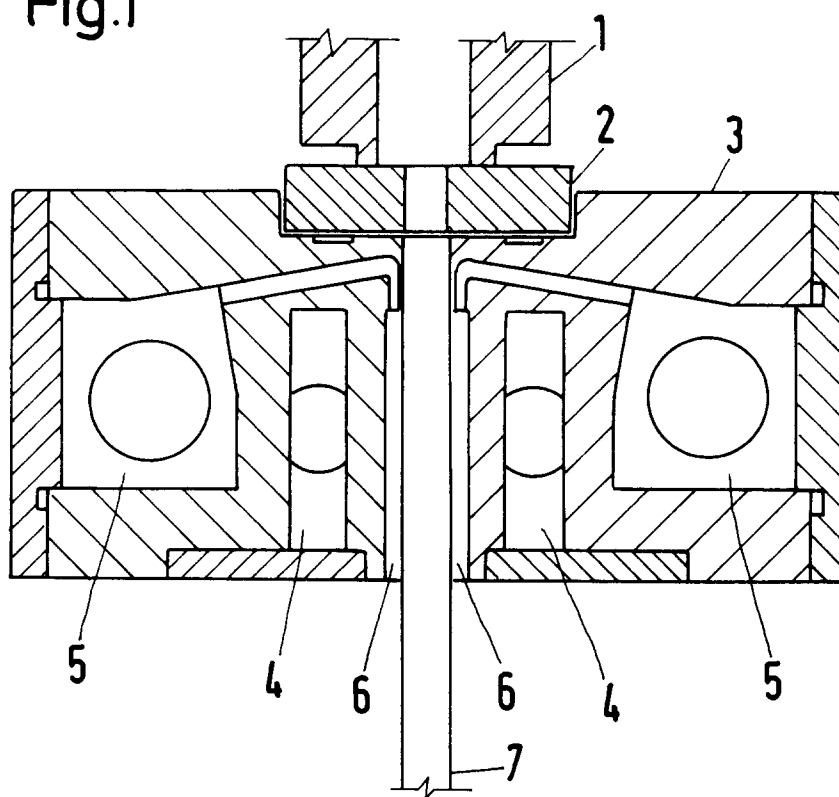


Fig.2

