

(19)



(11)

EP 1 993 755 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
17.07.2013 Patentblatt 2013/29

(51) Int Cl.:
B22D 17/22 (2006.01) **C23C 22/34** (2006.01)
C23C 22/73 (2006.01) **C23C 22/74** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07722819.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/001300

(22) Anmeldetag: **15.02.2007**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2007/101528 (13.09.2007 Gazette 2007/37)

(54) **FORMTRENNSCHICHT FÜR DAS GIESSEN VON NICHT-EISEN-METALLEN**
 MOLD RELEASE LAYER FOR CASTING NONFERROUS METALS
 COUCHE DE DEMOULAGE POUR COULER DES METAUX NON FERREUX

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR

(72) Erfinder: **LAUDENKLOS, Manfred**
61137 Schöneck (DE)

(30) Priorität: **07.03.2006 DE 102006010876**

(74) Vertreter: **Patentanwälte ter Smitten Eberlein Rütten Partnerschaftsgesellschaft**
Postfach 27 03 63
40526 Düsseldorf (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.11.2008 Patentblatt 2008/48

(73) Patentinhaber:
 • **KS Aluminium-Technologie GmbH**
74172 Neckarsulm (DE)
 • **GELITA AG**
69412 Eberbach (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 1 433 969 US-A- 3 770 465
US-A- 5 452 755 US-A1- 2002 189 780

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 1 993 755 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 Erfindung betrifft eine metallische, eisenhaltige Dauerform mit einer Beschichtung, die mit einem flüssigen oder einem fließfähigen Aluminiumwerkstoff beaufschlagbar ist. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Trennmittel zur Herstellung einer derartigen Schicht, sowie ein Verfahren zur Erzeugung einer derartigen Schicht auf einer Oberfläche einer Dauerform.

[0002] Auf Grundlage der überaus hohen Korrosion, die gängige metallische Werkstoffe gegenüber Aluminium und anderen Nichteisenmetallen bei typischen Verarbeitungstemperaturen zeigen, müssen Kontaktstellen zwischen dem Nichteisenmetall und der Dauerform mit sogenannten Trennmitteln behandelt sein, damit ein störungsfreier Betrieb möglich ist. Insbesondere aber nicht ausschließlich bei Druckgussprozessen, die durch die Anwendung hoher Temperaturen und Drücke gekennzeichnet sind, werden an die dabei eingesetzten Trennmittel verschiedenste im Folgenden aufgeführte Anforderungen gestellt. So muss das Trennmittel zur Unterstützung des Metallflusses dienen, was zu einer gleichmäßigen Befüllung der Dauerform führt und gleichzeitig dient das Trennmittel zur Verbesserung der Endformbarkeit der gegossenen Teile. Darüber hinaus dient das Trennmittel zur Vermeidung von Rückständen auf der Dauerform, was zu Ungenauigkeiten in der Form führen kann. Während des Eingießens des Werkstoffes in die Dauerform darf keine übermäßige Gasbildung bei der Zersetzung des Trennmittels erfolgen, was zu einer Porosität der Formteile führen würde. Das Trennmittel darf letztendlich auch keine gefährlichen oder toxischen Substanzen enthalten. Je nach Erfüllung dieser Anforderungen wird die Güte des Trennmittels bemessen.

[0003] Ein seit langem bekannter und in Trennmitteln eingesetzter Werkstoff ist Bornitrit (BN), der von seiner Kristallstruktur her ähnlich aufgebaut ist wie Graphit. Wie Graphit weist er gegenüber vielen Substanzen, wie beispielsweise silikatischen Schmelzen oder auch Metallschmelzen eine geringe Benetzbarkeit auf. Daher gibt es viele Untersuchungen zu nicht anhaftenden Schichten auf Basis von Bornitrit, um diese für Gießprozesse zu nutzen. Das Problem bei dieser Nutzung ist jedoch, dass es nicht gelingt, Bornitrit in Substanz auf Formen, insbesondere komplexer Natur, dauerhaft aufzutragen. Ein Verfahren zum dauerhaften Auftragen einer temperaturstabilen, korrosionsbeständigen Formtrennschicht ist in der DE 198 42 660 A1 beschrieben. Hierbei wird ein Bornitrit-Pulver mittels elektrostatischer Beschichtung auf die Oberfläche einer Dauerform aufgebracht.

[0004] Es wurde ebenfalls versucht, Bindemittel auf anorganischer Basis herzustellen, in die Bornitrit eingebunden ist. In der US 6,051,058 wird die Herstellung von Bornitritschutzschichten mit Dicken von 0,2 bis 0,7 mm auf Feuerfestmaterialien für das kontinuierliche Gießen von Stählen beschrieben. Dabei wird Bornitrit in einer Größenordnung von 20 bis 50 Gew.-% mit Hilfe von Hochtemperaturbindem in Form einer wässrigen Be-

schichtungslösung auf Basis von Metalloxyden der Gruppe ZrO_2 , Zirkonsilikaten, als Al_2O_3 , SiO_2 und Aluminiumphosphaten auf das Feuerfestmaterial gebunden.

[0005] Um den Verschleiß und die Korrosion von Werkstoffen zu unterdrücken, ist aus der DE 101 24 434 A1 eine Verschleißschutzschicht bekannt, in der Funktionswerkstoffe in einer Bindermatrix eingebunden sind. Diese sogenannte Funktionsbeschichtung besteht dabei aus einer anorganischen Matrixphase, die zumindest weitgehend aus einem Phosphat besteht, und einem darin eingebetteten Funktionswerkstoff, der beispielsweise ein Metall, Graphit, ein Hartstoff, ein Trockenschmierstoff, ein Aluminiumoxid, ein Siliziumkarbid, etc. sein kann. Beschrieben ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung dieser Funktionsbeschichtung, wobei in eine flüssige Komponente, die beispielsweise Wasser sein kann, ein Funktionswerkstoff in Pulverform gelöst und zur Erzeugung eines Phosphates mit Phosphorsäure versetzt wird. Eine derartig zusammengesetzte Matrixlösung mit der flüssigen Komponente und dem Phosphat kann auf Grund ihrer Konsistenz auch als Gel bezeichnet werden. Nach dem Beschichten eines Werkstoffes mit dieser Matrixlösung erfährt der Werkstoff eine Wärmebehandlung, so dass sich eine festhaftende Funktionsbeschichtung auf dem Grundwerkstoff ausbildet.

[0006] Des Weiteren ist aus der US 3,770,465 eine Formschlichte bekannt, welche aus Wasser und Kaliumzirkonfluorid sowie einem Binder aus Phenolharz oder Zirkonstaub oder ähnlichem in trockener Form besteht. Hierdurch sollen glatte Oberflächen auf den Formen entstehen, was ein Eindringen von Metall beim Gießprozess verhindern soll.

[0007] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine langzeitstabile Schicht auf einer metallischen, eisenhaltigen Dauerform zu entwickeln, die eine chemische Bindung mit dem Grundwerkstoff der Dauerform eingeht und somit den Anforderungen an ein Trennmittel genügt oder sogar über diese Anforderungen hinaus geht, indem Gießfehler durch die Bildung von Oxidhäuten beim Gießprozess vermieden werden. Darüber hinaus ist es Aufgabe der Erfindung ein Trennmittel zur Herstellung einer derartigen Schicht bereitzustellen, das kostengünstig herzustellen und einfach und ohne Vorrichtungsaufwand zu applizieren ist. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren bereit zu stellen, das in der Lage ist eine derartige Schicht zu erzeugen und mittels dem Beschädigungen an der Schicht leicht ausheilbar sind.

[0008] Die erfindungsgemäße Aufgabe in Bezug auf eine Beschichtung einer Dauerform wird dahingehend gelöst, dass auf mindestens einer Oberfläche der Dauerform eine Schicht bestehend aus

- chemisch mit einem Grundwerkstoff der Dauerform gebundenem Eisenfluorid,
- Strukturteilen einer oder mehrerer der Verbindungen Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 und ZrO_2 in einer Fraktion von 80nm bis 200nm und

- einem die Strukturteile zumindest bereichsweise umschließenden Polymer aus polymerisiertem Zirkoniumfluorid vorhanden ist.

[0009] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung enthält die Schicht zusätzlich:

- Primärteile der Form Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 in einer Fraktion von 2nm bis 80nm, und/oder
- Gleitteile der Form Bornitrit, in einer Fraktion von $2\mu\text{m}$ bis $15\mu\text{m}$ und/oder
- Glimmer, als silikatisches Mineral.

[0010] Durch die erfindungsgemäße Schicht auf der metallischen Dauerform werden die Anforderungen an ein Trennmittel, in Form einer langzeitstabilen Schicht besonders gut erfüllt. So wird der Metallfluss dahingehend unterstützt, dass durch die aus der Schicht herausstehenden Strukturteile die Oxidhaut des Aluminiumwerkstoffes aufgebrochen wird und sich der flüssige Aluminiumwerkstoff unterhalb der Oxidschicht sehr leicht in der Dauerform verteilen kann. Die Schicht bietet somit optimale Bedingungen für das Befüllen der Dauerform. Die Gleitteile der Form Bornitrit (BN) dienen als Gleitebene für das flüssige oder fließfähige Aluminium und unterstützen somit den Metallfluss, sie dienen darüber hinaus gleichzeitig zur Verbesserung der Endformbarkeit der gegossenen Bauteile.

[0011] Auf der Oberfläche der Dauerform wird eine festhaftende Schicht gebildet, wobei der feste Verbund durch die chemische Bindung der Fluoride mit dem Eisen des Grundwerkstoffes der Dauerform erzeugt wird. Durch diese Art der festen Bindung der Schicht mit dem Grundwerkstoff der Dauerform wird vermieden, dass Rückstände auf der Dauerform haften bleiben, was zu Maßungenauigkeiten führen könnte. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Schicht ist es, dass die Schicht bei höheren Temperaturen zu einer vermehrten Polymerisation angeregt wird. Hierdurch bilden sich längere Polymere, die einerseits die Haftung und den Zusammenhalt erhöhen und andererseits die Elastizität der Schicht erhöhen. Die langzeitstabile und festhaftende Schicht ist somit bei höheren Temperaturen, wie sie während des Befüllens der Dauerform auftreten, äußerst elastisch und kann den Formänderungen der Dauerform elastisch und somit vorteilhafterweise ohne eine Beschädigung der Schicht folgen.

[0012] In Bezug auf das Trennmittel wird die erfindungsgemäße Aufgabe dahin gehend gelöst, dass das Trennmittel aus einem vollständig entsalzten Wasser gebildet ist und die folgenden Bestandteile enthält:

- eine oder mehrere der Verbindungen Natriumlauge, Kaliumlauge und Aluminiumchlorid,
- einen Binder aus Zirkoniumfluorid, bevorzugt in der Form H_2ZrF_6 ,
- einen Anteil an Strukturteilen einer oder mehrerer der Verbindungen Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 und ZrO_2 in ei-

ner Fraktion von 80nm bis 200nm und

- ein organisches Dispergiermittel, vorzugsweise Gelatine.

[0013] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung enthält das Trennmittel zusätzlich:

- einen Anteil an Primärteilen der Form Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO in einer Fraktion von 1nm bis 10nm und/oder

- einen Anteil an Gleitteilen der Form BN und/oder Magnesiumaluminiumsilikat und/oder Molybdändisulfid, in einer Fraktion von $2\mu\text{m}$ bis $15\mu\text{m}$ und/oder

- Glimmer.

[0014] Das erfindungsgemäße Trennmittel bietet zum einem den Vorteil, dass es auf Grundlage von vollentsalztem Wasser kostengünstig herzustellen ist und andererseits auf Grund seiner Viskosität einfach auf das Werkzeug zu applizieren ist. im einfachsten Fall kann das Trennmittel auf die Dauerform aufgesprüht werden. Darüber hinaus entspricht das Trennmittel den Anforderungen an ein Trennmittel dahingehend, dass keine toxischen Substanzen enthalten sind, die nur mit hohen Kosten entsorgt werden können.

[0015] Die erfindungsgemäße Aufgabe in Bezug auf das Verfahren zur Erzeugung einer Schicht wird dahingehend gelöst, dass die Oberfläche zuerst mit dem Trennmittel, gemäß einen der Ansprüche 6 bis 13, beaufschlagt wird und dass anschließend die Dauerform auf eine Temperatur von mindestens 200°C erwärmt wird. Durch diese Erwärmung geht das Fluorid eine chemische Bindung mit dem Eisen des Grundwerkstoffes ein und das Zirkoniumfluorid bildet Polymere, die eine festhaftende Schicht auf der Oberfläche der Dauerform bilden. Vorteilhaft hierbei ist, dass das Trennmittel, das aus einem vollständig entsalztem Wasser besteht, bei dieser Temperatur bereits vollständig aus der Schicht ausgedampft ist und es somit zu keiner oder nur sehr geringen Gasbildung beim Befüllen der Dauerform kommt. Darüber hinaus wird die Polymerisation bei der Erhöhung der Temperatur noch unterstützt, so dass wie oben beschrieben ein weiterer vorteilhafter Effekt der Schicht erzeugt wird. Der Einsatz von Gelatine ist dabei besonders vorteilhaft, da hierdurch selbstständig Nanopartikel gebildet werden.

[0016] Sollte es darüber hinaus zu einer Beschädigung der Schicht kommen, so ist die Schicht sehr leicht ausheilbar, da nach einem erneuten Applizieren der Dauerform mit dem Trennmittel Fehlstellen in der Schicht unmittelbar ausgehellt werden. Dabei wird neues Eisenfluorid gebildet und durch die Temperatur der Dauerform polymerisiert das Zirkoniumfluorid, so dass die Schicht vollständig ausheilt.

[0017] Auf der Oberfläche, die bevorzugt natürlich die Seite der Dauerform ist, die dem herzustellenden

Gussteil entspricht, wird eine Schicht gebildet, die in einer Dicke von ca. 1 bis 80 μm aufweist, bevorzugt sind Schichtdicken zwischen 30 und 50 μm , was aber wiederum vom Einsatzfall abhängig ist. Die Schichtdicke ist abhängig vom Einsatzfall, dass heißt vom Gießverfahren, wobei beim Druckguss die dünnsten und beim Niederdruck die dicksten Schichten verwendet werden. Beim Druckguss, werden die dünnsten Schichten aufgetragen, da hier ein guter Wärmeübergang zur Dauerform bewusst eingestellt wird, um eine schnelle Erstarrung des Gießteils zu ermöglichen. Bei dem kombinierten sogenannten Squeeze-Casting-Verfahren wird eine mittlere Dicke eingestellt, da hierbei die Gießform langsam gefüllt und anschließend mit einem hohen Druck beaufschlagt wird. Hierbei ist somit ein geringerer Wärmeübergang zur Dauerform nützlich. Beim Niederdruckgießen hingegen sind dicke Schichten vorteilhaft, da hier die Form relativ langsam befüllt wird und ein langsames Abkühlen des Gussteils von Vorteil ist. Darüber hinaus ist die erfindungsgemäße, mit einer Beschichtung versehene Dauerform natürlich auch für das Schwerkraftgießen einsetzbar.

[0018] Die auf der Oberfläche der Dauerform vorhandene Schicht ist chemisch mittels des Eisenfluorids mit dem Grundwerkstoff verbunden. Das Eisenfluorid wirkt somit als Haftmittel zwischen Schicht und Grundwerkstoff. Die Strukturteile der Form Al_2O_3 und/oder SiO_2 und/oder TiO_2 und/oder ZrO_2 besitzen eine Größe von etwa 80nm, bis 200nm und verhaken sich gegeneinander und bilden eine Schicht auf dem Grundwerkstoff. Hierbei ist der Begriff Strukturteile gezielt ausgewählt, da bevorzugt Teilchen eingesetzt werden, die nicht glatt sind sondern eine strukturierte Oberfläche aufweisen. In die Lücken zwischen den Strukturteilen lagern sich die Primärteile der Form Al_2O_3 und/oder SiO_2 und/oder Zinkoxid und/oder Titandioxid und/oder Zirkoniumdioxid und/oder Ceroxid, die in einer Größe von 1nm bis 10nm vorliegen, bevorzugt und sehr leicht ein. Die sehr viel größeren Gleitteile des Bornitrits liegen zwischen den Strukturteilen in der Schicht und werden durch den Verbund aus Strukturteilen mit Polymeren gehalten. Die so aufgebaute Schicht hat bereits auf Grund seines fraktalen Aufbaus eine in sich verklammernde Wirkung, die wesentliche Bindung zwischen dem Eisenfluorid und den Strukturteilen, den Primärteilen und den Gleitteilen wird aber durch das polymerisierte Zirkoniumfluorid geschaffen. Die Ketten der Polymere stellen den Zusammenhalt zwischen dem chemisch gebundenen Eisenfluorid, den Strukturteilen, den Primärteilen und den Gleitteilen her. Je stärker die Dauerform erhitzt wird und somit ebenfalls die Schicht, je länger werden die Polymerketten, so dass bei steigender Temperatur die Elastizität der Schicht zunimmt. Die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere polymerisieren bei ca. 200°C und besitzen eine Verglasungstemperatur von ca. 830°C. Das flüssige Aluminium besitzt eine Temperatur von ca. 730°C und reicht somit nicht an die Verglasungstemperatur der Polymere heran. Es ist somit ein äußerst stabiles, für das Gießen von Alu-

minium-Werkstoffen sehr gut geeignetes System als Schichtaufbau geschaffen.

[0019] Die Eisenfluoride dienen als Haftmittel zum Grundwerkstoff der Dauerform und die Primärteile werden vorteilhafterweise dazu eingesetzt, die Lücken zwischen den Strukturteilen zu schließen, um somit eine sehr glatte Oberfläche zu erzeugen. Ein Anhaften des flüssigen Gießwerkstoffes ist somit nahezu fast unmöglich. Die Strukturteile liegen in einer Größe von 80nm bis 200nm vor und stehen als Kanten aus der Schicht heraus. Vorteilhafterweise reißen die an ihrer Oberfläche stark strukturierten Strukturteile Risse in die Oxidschicht des flüssigen Aluminiums und zerreiben die Oxidhaut, so dass die Oxidhaut in kleinste Teile zerrieben wird und somit nicht als Gitterfehler im Gefügeaufbau des Gussteils vorliegen. Ein Vorteil der erfindungsgemäß eingesetzten Strukturteile ist somit, dass die Oxidhaut zerstört und zerkleinert wird.

[0020] Die Gleitteile die in der Form als Bornitrit vorliegen, besitzen eine sehr viel größere Größe als die Primär- und die Strukturteile. Erfindungsgemäß bilden die Strukturteile mit einem Gewichtsprozentanteil von bis zu 10 % im flüssigen Trennmittel den größten Teil der Schicht. Die Primärteile dienen als Füllmittel für die Zwischenräume und dienen somit der Glättung der Schicht. Die Gleitteile, in einem Gewichtsanteil von bis zu 5 % vorliegend, sind fein verteilt in die Strukturteile eingelagert und treten ebenfalls an der Oberfläche der Schicht heraus. Auf Grund der Anzahl der Gleitteile, bilden diese nicht die größte Oberfläche der Schicht sondern liegen feinst verteilt vor, so dass sie als Gleitmittel zum einem beim Gießen aber vornehmlich zum Entformen der Dauerform und zur Entnahme des Gussteils dienen. Das Entformen wird durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Schicht in vorteilhafterweise erleichtert, da zum einem durch die Strukturteile und die glättend wirkenden Primärteile eine sehr glatte Oberfläche an der Schicht vorhanden ist und gleichzeitig durch die Gleitteile ein Schmiermittel zur Verfügung gestellt wird.

[0021] Die Versuche haben gezeigt, dass durch die Zugabe von Natriumlauge und/oder Kaliumlauge und/oder Aluminiumchlorid und die Einstellung eines pH-Wertes von 4 bis 5 eine optimale Bildung der Schicht erzeugt wird.

[0022] Erfindungsgemäß wird die kalte Dauerform mit dem Trennmittel beaufschlagt, in dem das Trennmittel aufgesprüht und die Dauerform erhitzt wird. Ab einer Temperatur von ca. 200°C polymerisiert das Zirkoniumfluorid und es kommt zu einer Bildung einer langzeitstabilen Schicht auf der Oberfläche der Dauerform. Eine übliche Temperatur zum Vorheizen beim Druckgießen ist eine Temperatur zwischen 220°C und 280°C, so dass hier eine optimale Temperatur zur Polymerisation des Trennmittels vorhanden ist. Beim Niederdruckguss und Squeeze-Casting liegen die Vorheiztemperaturen noch über 300°C, so dass auch hier eine Ausbildung einer Schicht gewährleistet ist. Das flüssige Metall mit einer Temperatur von ca. 720°C bis 730°C beim Gießen von

Aluminium liegt unterhalb der Glasübergangstemperatur. Aber auch das Thixocasting liegt oberhalb von 200°C und somit ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Schicht bei diesem Verfahren ebenso vorstellbar.

Patentansprüche

1. Metallische, eisenhaltige Dauerform, insbesondere eine Dauerform aus Stahl, die mit einem flüssigen oder fließfähigem Aluminiumwerkstoff beaufschlagbar ist,
dadurch gekennzeichnet, dass
auf mindestens einer Oberfläche der Dauerform eine Schicht bestehend aus
 - chemisch mit einem Grundwerkstoff der Dauerform gebundenem Eisenfluorid,
 - Strukturteilen einer oder mehrerer der Verbindungen Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 und ZrO_2 in einer Fraktion von 80nm bis 200nm und
 - einem die Strukturteile zumindest bereichsweise umschließenden Polymer aus polymerisiertem Zirkoniumfluorid vorhanden ist.

2. Dauerform nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
in der Schicht Gleitteile der Form Bornitrid und/oder Magnesiumaluminiumsilikat und/oder Molybdändisulfid von $2\mu\text{m}$ bis $15\mu\text{m}$ vorhanden sind.

3. Dauerform nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
in der Schicht Primärteile der Form Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , ZrO_2 , TiO_2 , CeO , in einer Fraktion von 2nm bis 80nm vorhanden sind, wobei die Primärteile in den Lücken zwischen den Strukturteilen eingelagert sind.

4. Dauerform nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Schicht in einer Dicke von $1\mu\text{m}$ bis $80\mu\text{m}$, vorzugsweise einer Dicke von $25\mu\text{m}$ bis $60\mu\text{m}$, auf der Oberfläche vorhanden ist.

5. Dauerform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Dauerform eine Dauerform für ein Druckguss-, Niederdruckguss-Schwerkraftguss- oder Squeeze-Casting-Verfahren ist.

6. Trennmittel zur Herstellung einer Schicht auf einer Dauerform,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Trennmittel aus einem vollentsalzten Wasser gebildet ist und die folgenden Bestandteile enthält:
 - eine oder mehrere der Verbindungen Natriumlauge, Kaliumlauge und Aluminiumchlorid,
 - einen Binder aus Zirkoniumfluorid,
 - einen Anteil an Strukturteilen einer oder mehrerer der Verbindungen Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 und ZrO_2 von 80nm bis 200nm vorhanden ist und
 - ein organisches Dispergiermittel, vorzugsweise Gelatine.

7. Trennmittel zur Herstellung einer Schicht auf einer Dauerform nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, dass
in dem Trennmittel ein Anteil an Gleitteilen der Form Bornitrit und/oder Magnesiumaluminiumsilikat und/oder Molybdändisulfid, in einer Fraktion von $2\mu\text{m}$ bis $15\mu\text{m}$, vorhanden ist.

8. Trennmittel nach einem oder beiden der Ansprüche 6 und 7,
dadurch gekennzeichnet, dass
im Trennmittel ein Anteil an Primärteilen der Form Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO , TiO_2 und/oder Glimmer in einer Fraktion von 2nm bis 80nm vorhanden ist.

9. Trennmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, dass
im Trennmittel ein pH-Wert von 4 bis 5 eingestellt ist.

10. Trennmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 9,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Anteil des Binders im Trennmittel kleiner oder gleich 5 Gew.% ist.

11. Trennmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Anteil der Strukturteile im Trennmittel kleiner oder gleich 10 Gew.% ist.

12. Trennmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Anteil der Primärteile im Trennmittel kleiner oder gleich 3 Gew.-% ist, vorzugsweise zwischen 1 Gew.-% und 3 Gel.-% liegt.

13. Trennmittel nach einem der Ansprüche 6 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Anteil der Gleitteile im Trennmittel kleiner oder gleich 5 Gew.% ist.

14. Verfahren zur Erzeugung einer Schicht auf einer metallischen, eisenhaltigen Oberfläche einer Dauerform mittels eines Trennmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Oberfläche zuerst mit dem Trennmittel beaufschlagt wird und dass anschließend die Dauerform auf eine Temperatur von mindestens 200°C erwärmt wird, so dass eine chemische Bindung des Fluorids mit dem Eisen des Grundwerkstoffes und eine Polymerisation des Binders erfolgt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Beschädigung in der Schicht mittels eines erneuten Applizierens der Dauerform mit dem Trennmittel ausgeheilt wird.

Claims

1. A metallic, iron-containing permanent mold, particularly a permanent mold made of steel, which can be provided with a liquid or free-flowing aluminum material, **characterized in that** on at least one surface of the permanent mold there is a layer comprising:
- iron fluoride bound chemically to the base material of the permanent mold;
 - structural parts in the form of one or more of the compounds Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 and ZrO_2 in a fraction of 80 nm to 200 nm; and
 - a polymer of polymerized zirconium fluoride, surrounding the structural parts at least partially.
2. The permanent mold according to claim 1, **characterized in that** sliding parts in the form of boron nitrite and/or magnesium aluminum silicate and/or molybdenum disulfide are present in the layer in a fraction of 2 μm to 15 μm .
3. The permanent mold according to one or both of claims 1 and 2, **characterized in that** primary parts in the form of Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , ZrO_2 , TiO_2 , and CeO are present in the layer in a fraction of 2 nm to 80 nm, wherein the primary parts are embedded in the gaps between the structural parts.
4. The permanent mold according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** the layer is present on the surface in a thickness of 1 μm to 80 μm , preferably in a thickness of 25 μm to 60 μm .
5. The permanent mold according to one or more of claims 1 to 4, **characterized in that** the permanent mold is a permanent mold for a pressure casting, low-pressure casting, gravity casting, or squeeze casting method.
6. A mold release agent for preparing a layer on a per-

manent mold,

characterized in that

the parting agent is formed of deionized water and comprises the following components:

- one or more of the compounds sodium hydroxide solution, potassium hydroxide solution and aluminum chloride,
- a binder of zirconium fluoride,
- an amount of structural parts in the form of one or more of the compounds Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 and ZrO_2 in a fraction of 80 nm to 200 nm is present, and
- an organic dispersant, preferably gelatin.

7. The mold release agent according to claim 6, **characterized in that** an amount of sliding parts in the form of boron nitrite and/or magnesium aluminum silicate and/or molybdenum disulfide is present in the mold release agent in a fraction of 2 μm to 15 μm .
8. The mold release agent according to one or both of claims 6 and 7, **characterized in that** an amount of primary parts in the form of Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO , TiO_2 and/or mica is present in the mold release agent in a fraction of 2 nm to 80 nm.
9. The mold release agent according to one or more of claims 6 to 8, **characterized in that** a pH of 4 to 5 is established in the mold release agent.
10. The mold release agent according to one or more of claims 6 to 9, **characterized in that** the amount of the binder in the mold release agent is less than or equal to 5% by weight.
11. The mold release agent according to one or more of claims 6 to 10, **characterized in that** the amount of the structural parts in the mold release agent is less than or equal to 10% by weight.
12. The mold release agent according to one or more of claims 6 to 11, **characterized in that** the amount of primary parts in the mold release agent is less than or equal to 3% by weight and is preferably between 1% by weight and 3% by weight.
13. The mold release agent according to one or more of claims 6 to 12, **characterized in that** the amount of sliding parts in the mold release agent is less than or equal to 5% by weight.
14. A method for creating a layer on a metallic, iron-containing surface of a permanent mold by a mold release agent of one of the preceding claims, **characterized in that** the surface is first provided with a mold release agent, and the permanent mold is then heated to a

temperature of at least 200° C, so that chemical binding of a fluoride with an iron of the base material and polymerization of the binder occur.

15. The method according to claim 14, **characterized in that** damage in the layer is healed by a repeated application of the mold release agent to the permanent mold.

Revendications

1. Moule permanent métallique ferreux, en particulier un moule permanent en acier, sur lequel peut être appliqué un matériau d'aluminium liquide ou coulant, **caractérisé en ce que** sur au moins une surface du moule permanent est présent une couche formée par

- le fluorure de fer chimiquement lié avec un matériau de base dudit moule permanent,
- des parties structurales en forme d'un ou plusieurs des composés Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 et ZrO_2 en une fraction de 80 nm à 200 nm et
- un polymère en fluorure de zirconium polymérisé entourant au moins partiellement lesdites parties structurales.

2. Moule permanent selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** des parties de glissement en forme de nitrure de bore et/ou de silicate de magnésium et aluminium et/ou de disulfure de molybdène de 2 μm à 15 μm sont présentes dans ladite couche.

3. Moule permanent selon l'une ou les deux revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** des parties primaires en forme de Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , ZrO_2 , TiO_2 , CeO sont présentes dans ladite couche en une fraction de 2 nm à 80 nm, lesdites parties primaires étant incorporées dans les interstices entre les parties structurales.

4. Moule permanent selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** ladite couche existe sur la surface en une épaisseur de 1 μm à 80 μm , de préférence en une épaisseur de 25 μm à 60 μm .

5. Moule permanent selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** ledit moule permanent est un moule permanent pour un procédé de moulage sous pression, moulage sous basse pression, moulage par gravité ou moulage par compression.

6. Agent de démoulage pour la fabrication d'une couche sur un moule permanent, **caractérisé en ce que** ledit agent de démoulage est constitué par de l'eau déminéralisée et comprend les constituants sui-

vants:

- une ou plusieurs des compositions solutions de sodium, solution de potassium et chlorure d'aluminium,
- un liant en fluorure de zirconium,
- une proportion des parties structurales en forme d'un ou plusieurs des composés Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 et ZrO_2 en une fraction de 80 nm à 200 nm et
- un dispersant organique, de préférence la gélatine.

7. Agent de démoulage pour la fabrication d'une couche sur un moule permanent selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** ledit agent de démoulage contient une proportion des parties de glissement en forme de nitrure de bore et/ou de silicate de magnésium et aluminium et/ou de disulfure de molybdène en une fraction de 2 μm à 15 μm .

8. Agent de démoulage selon l'une ou les deux revendications 6 et 7, **caractérisé en ce que** ledit agent de démoulage contient une proportion des parties primaires en forme de Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , ZrO_2 , TiO_2 , CeO et/ou mica en une fraction de 2 nm à 80 nm.

9. Agent de démoulage selon une ou plusieurs des revendications 6 à 8, **caractérisé en ce que** un pH de 4 à 5 est ajusté dans ledit agent de démoulage.

10. Agent de démoulage selon une ou plusieurs des revendications 6 à 9, **caractérisé en ce que** la proportion du liant dans ledit agent de démoulage est inférieure ou égale à 5 % en poids.

11. Agent de démoulage selon une ou plusieurs des revendications 6 à 10, **caractérisé en ce que** la proportion des parties structurales dans ledit agent de démoulage est inférieure ou égale à 10 % en poids.

12. Agent de démoulage selon une ou plusieurs des revendications 6 à 11, **caractérisé en ce que** la proportion des parties primaires dans ledit agent de démoulage est inférieure ou égale à 3 % en poids, de préférence entre 1 % en poids et 3 % en poids.

13. Agent de démoulage selon l'une des revendications 6 à 12, **caractérisé en ce que** la proportion des parties de glissement dans ledit agent de démoulage est inférieure ou égale à 5 % en poids.

14. Procédé de fabrication d'une couche sur une surface métallique ferreuse d'un moule permanent au moyen d'un agent de démoulage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** d'abord, l'on applique ledit agent de démoulage sur

ladite surface et qu'après, ledit moule permanent est chauffé à une température d'au moins 200°C de sorte qu'une liaison chimique entre ladite fluorure et le fer du matériau de base et une polymérisation du liant sont obtenues.

5

15. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce qu'un** dommage dans la couche est recuit par une nouvelle application dudit agent de démoulage sur ledit moule permanent.

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

- DE 19842660 A1 [0003]
- US 6051058 A [0004]
- DE 10124434 A1 [0005]
- US 3770465 A [0006]