

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: **85114290.1**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 25 D 11/16**
C 25 D 11/06, C 22 C 21/02

②② Anmeldetag: **09.11.85**

③① Priorität: **22.11.84 DE 3442591**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.06.86 Patentblatt 86/26

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑦① Anmelder: **VEREINIGTE ALUMINIUM-WERKE**
AKTIENGESELLSCHAFT
Berlin - Bonn Postfach 2468
Georg-von-Boeselager-Strasse 25
D-5300 Bonn 1(DE)

⑦② Erfinder: **Spiestersbach, Jochen, Dr.**
Rangastrasse 10c
D-8508 Wendelstein(DE)

⑦② Erfinder: **Meier, Hans-Joachim**
Luxemburger Strasse 2
D-5300 Bonn 1(DE)

⑤④ **Verfahren zur Hartanodisation von im Vakuumdruckguss hergestellten Aluminium-Gussteilen.**

⑤⑦ Verfahren zur Hart-Anodisation von im Vakuumdruckguss hergestellten Aluminium-Gussteilen mit einem Silizium-Gehalt von mehr als 5%, einem Strontium-Gehalt von 0,005 - 0,08% und/oder einem Natriumgehalt von 0,003 - 0,02%, daß darin besteht, daß die Teile vor der Anodisation nach dem GS- oder GSX-Verfahren einer Glühung bei Temperaturen von mindestens 400°C für die Dauer von 3 - 20 Minuten unterzogen werden.

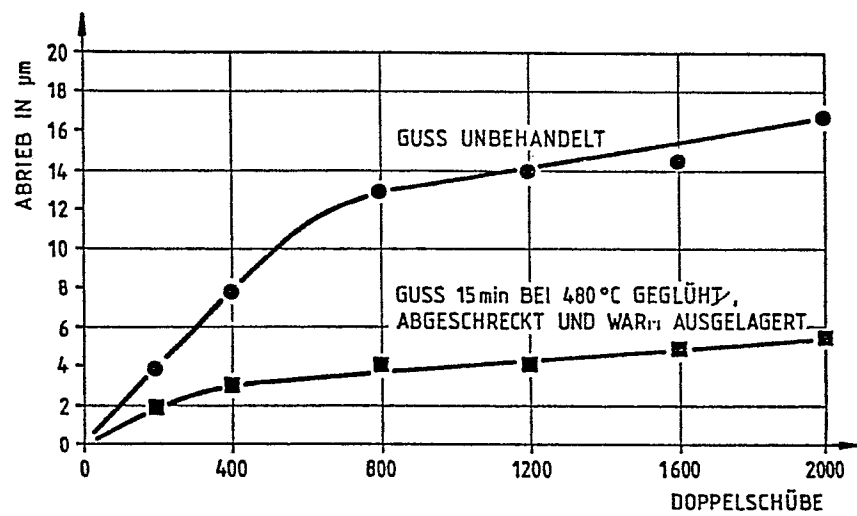


Fig. 1

ABRIEBVERHALTEN VON GD-ALSi10Mg (Sr)
IM GUSSZUSTAND UND NACH WÄRMEBEHANDLUNG (Belastung: 4N)

Verfahren zur Hart-Anodisation von im
Vakuumdruckguß hergestellten Aluminium-Gußteilen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hart-Anodisation von im Vakuumdruckguß hergestellten Aluminium-Gußteilen mit einem Silizium-Gehalt von mehr als 5 %, einem Strontium-Gehalt von 0,005 - 0,08 % und/oder einem Natriumgehalt von
5 0,003 - 0,02 %.

Aus der Zeitschrift "Gießerei", 1982, Heft 19, Seite 521 ff., ist es bekannt, vergütbare Aluminiumgußstücke durch Vakuumdruckgießen herzustellen. Die dabei verwendeten AlSi-Legierungen können auch aushärtende Zusatzelemente, wie Cu, Zn, Mg aufweisen. Durch die dort beschriebenen Maßnahmen wird erreicht, daß die Gasporosität der hergestellten Druckgußteile so gering ist, daß eine nachfolgende Lösungsglühbehandlung und Warmauslagerung zur Verbesserung der mechanischen
10 Eigenschaften der Gußstücke durchgeführt werden kann. In allen Fällen konnte festgestellt werden, daß die Wärmebehandlung ohne innere und äußere Blasenbildung und Gefügauflockung sowie Rißbildung überstanden wurde.

20 Nach dieser Veröffentlichung ist es Ziel der Wärmebehandlung, eine möglichst hohe Festigkeit zu erreichen. Dies erfolgt erst bei längeren Glühzeiten und entsprechend hohen Temperaturen von etwa 500 °C.

25 Aus der Zeitschrift "Aluminium 1978, Seite 396 ff., ist die Erzeugung und Anwendung von Hartoxidschichten an Konstruktionselementen aus Aluminium bekannt. Danach muß bei Legierungen mit hohem Anteil an Silizium oder Kupfer mit größeren Schwankungsbreiten der Schichtdickentoleranz gerechnet werden
30 (Bild 2, Seite 397).

Zwar lassen sich dabei Schichtdicken bis zu 100 μ m erzeugen, die Schichten weisen aber selbst an mechanisch vorbearbeiteten Flächen ein ungleichmäßiges Schichtwachstum auf (Bild 2, S. 397 der Veröffentlichung "Aluminium" 1978,

5 S. 396 ff.). Hierdurch ergibt sich bei mechanischer Beanspruchung ein geringerer Verschleißwiderstand, da auch bei hoher Schichthärte die Verschleißfestigkeit von den Schwachstellen der Oxidschicht her begrenzt ist.

- 10 Insbesondere Druckgußlegierungen wie GD-AlSi12, GD-AlSi12(Cu) und GD-AlSi9Cu3 lassen sich nur mit Hilfe von Sonderverfahren hartanodisieren (Aluminium-Taschenbuch, 14. Auflage 1983, S. 725; R. Nissen "Verschleißfeste Oberflächenschichten auf Aluminium -Hartanodisation-", Metalloberfläche 36, (1982) 4,
- 15 Seite 148-149; "Korrosions- und Verschleißschutz für Aluminium-Druckgußlegierungen", Firmeninformation AHC Kerpen, Metall 37 (1983) 4, Seite 304).

- Lediglich bei der Druckgußlegierung GD-AlMg9 ist nach dem
- 20 bisherigen Stand der Technik eine Hartanodisation nach dem Gleichstrom-Schwefelsäureverfahren (GS-Verfahren) bzw. dem Gleichstrom-Schwefelsäure-Oxalsäureverfahren (GSX-Verfahren) bei niedriger Temperatur (0 - 5 °C) möglich. Si-haltige Druckgußlegierungen erfordern beim Hartanodisieren hingegen die
- 25 Anwendung von aufwendigen Sonderverfahren mit bestimmten Elektrolytmischungen bzw. Stromformen wie Gleichstrom mit überlagertem Wechselstrom (H. Winterhager, R. Nissen "Hartanodisation mit Wechselstromüberlagerung" DFBO-Mitteilungen (1973) 10, Seiten 174\182) sowie Pulsanodisation (DE-
- 30 OS 32 44 217). Andererseits lassen sich insbesondere kompliziert geformte Druckgußteile nur gießen, wenn Legierungen mit höheren Si-Gehalten verwendet werden.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur
- 35 Herstellung von gut anodisierbaren Druckgußteilen mit Si-Gehalten über 5 %, ggf. unter Zusatz von 1 - 5 % Cu, hergestellt durch Vakuumdruckgießen, anzugeben, das es ermöglicht, auf Gußstücken aus diesen Legierungen besonders wirtschaftlich nach dem

GS- bzw. GSX-Verfahren eine verschleißfeste, gleichmäßig ausgebildete Hartoxidschicht herzustellen.

Erfindungsgemäß wird dies durch die in den Patentansprüchen
5 angegebenen Merkmale ermöglicht.

Die Erfindung ermöglicht nun bei einer speziellen Wärmebehandlung der Gußstücke unter Zusatz von Natrium, Strontium, ggf. von Antimon, Calcium, Barium und Lanthan zur Legierung
10 eine Anodisationsschicht auf dem Gußteil mit gleichmäßigem Schichtaufbau.

Die Zugabe von weiteren Legierungsbestandteilen, wie Antimon, Calcium, Barium und/oder Lanthan sorgt für ein besonders
15 glattes, dichtes Gefüge im Druckgußteil. Es sind keine Lunker oder Poren an der Gußoberfläche zu erkennen.

Es ist besonders vorteilhaft, wenn das Aluminium-Gußteil zusätzlich 1 - 5 % Kupfer aufweist. Dann bildet sich eine
20 gleichmäßige Hartoxidschicht mit hoher Schichtdicke aus. Bei einem Si-Gehalt zwischen 8 und 14 % hat es sich gezeigt, daß die Oberflächenschicht nach der Hartanodisation besonders verschleißfest ist. Die in den Unteransprüchen 3 - 5 angegebenen Zusatzelemente entfalten ihre Wirkung besonders günstig
25 bei Glühtemperaturen zwischen 430 und 480 °C.

Die erfindungsgemäß angewandten Temperaturen ermöglichen nun bei einer speziellen Wärmebehandlung der Gußstücke unter Zusatz von Natrium, Strontium, ggf. von Antimon, Calcium, Barium
30 und/oder Lanthan zur Legierung, daß eine Hartanodisationsschicht auf den Gußteiloberflächen mit sehr gleichmäßigem Schichtaufbau erzeugt werden kann.

Bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird während der Glühbehandlung des Gußteils eine Einformung der Silizium-Partikel und eine homogenere Verteilung bewirkt.

5

Bei der Hartanodisation hat dies zur Folge, daß im Unterschied zu nicht geglühten Gußteilen die relativen Unterschiede der Oxidschichtdicken gering sind. Zudem steigt die Anodisationsspannung beim Hartanodisieren langsamer an, weshalb weniger Wärme erzeugt wird. Daraus folgt eine geringere chemische Rücklösung der Oxidschicht und damit eine größere Härte und höhere Verschleißfestigkeit. Auch das Aussehen der Oxidschicht wird dadurch einheitlicher.

10

15 Im folgenden wird die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Ein Gußteil aus GD- AlSi10Mg (10 % Si, 0,3 % Fe, 0,25 % Mg) mit einem Sr-Zusatz von 0,02 %, hergestellt im Vakuumdruckgießverfahren, wurde nach Abdrehen der Oberfläche entfettet, kurz gebeizt und nach dem GSX-Verfahren mit einer Stromdichte von 2 A/dm^2 während 70 min bei 10°C anodisiert. Hierbei trat an der Oberfläche des Gußteils eine deutliche Gasbildung auf. Die bei dem Stromdurchgang von 140 A min/dm^2 theoretisch mögliche Schichtdicke ("Aluminium" 41 (1965) 7, Seiten 417-422) von $46 \text{ }\mu\text{m}$ wurde nicht erreicht. Im Querschliff wurde eine Schichtdicke von $30 \text{ }\mu\text{m}$ mit Einzelwerten bis herunter zu $20 \text{ }\mu\text{m}$ gemessen.

25

Eine Parallelprobe wurde nach dem Gießen 15 min bei 185192⁰ geglüht, in Wasser abgeschreckt und 2 Stunden bei 150 °C warm ausgelagert. Bei Anwendung derselben Anodisationsbedingungen wurde an der Oberfläche dieses Teils nur eine schwache Gasbildung beobachtet. Dabei konnte eine wesentlich dickere Oxidschicht von 40 - 45 µm entsprechend der theoretisch möglichen Schichtdicke ("Aluminium" 41 (1965) 7, Seiten 417-422) erzeugt werden. Die relative Schichtdickenschwankung war geringer als bei dem nicht wärmebehandelten Gußteil.

10

Zusätzlich wurde das Abriebverhalten der beiden Proben mit Hilfe des Abriebgeräts "Typ 317 neu" von der Firma Erichsen untersucht ("Aluminium" 54 (1978) 8, Seiten 510-514). Hierbei wird die Oberfläche der Oxidschicht mit Hilfe eines mit Schmirgelpapier belegten Reibrades, das auf einer Fläche von 12 x 30 mm hin- und herbewegt wird, abgerieben. Die Schichtdickenabnahme wird in Abhängigkeit von der Anzahl der Hin- und Herbewegungen ("Doppelschübe") bestimmt. Als Anpreßdruck werden 4 N gewählt. Das Ergebnis dieser Versuche für die beschriebenen Proben ist in Fig. 1 dargestellt. Während die Oxidschicht der ersten Probe (unbehandelt) nach 2000 Doppelschüben um 16 µm abgenommen hatte, betrug der Abtrag bei der zweiten Probe (wärmebehandelt) nur 6 µm. Außerdem war die Schichtdickenabnahme im oberflächennahen Bereich (bis zu 800 Doppelschüben) bei der unbehandelten Probe wesentlich höher; d.h., die äußere Oberfläche der Oxidschicht, die in der Praxis zuerst beansprucht wird, war relativ weich.

Beispiel 2

Ein Gußteil aus GD-AlSi₁₂Cu (11% Si, 0,9% Fe, 1% Cu, 0,4% Mg), veredelt mit 0,01 % Na, wurde im Vergleich zu einem Gußteil derselben Art aus GD-AlMg₉ (8,4% Mg, 1,1% Si, 0,6% Fe) untersucht. Die Wärmebehandlung wurde gemäß der folgenden Tabelle durchgeführt. Anodisiert wurde 120 min nach dem GSX-Verfahren mit einer Stromdichte von 3 A/dm², wobei theoretisch eine Oxidschichtdicke von 120 µm zu erwarten war. An ebenen, vor der anodischen Oxidation mechanisch bearbeiteten Oberflächen wurde mit Hilfe des nach dem Wirbelstromverfahren arbeitenden Meßgeräts "Permascope" (DIN 50 984) die Schichtdicke gemessen.

Die Meßergebnisse waren wie folgt:

Legierung	Zustand	Schichtdicke μm	Bemerkungen
GD-AlSi12Cu	Guß unbehandelt	70 - 105	Schichtdicke sehr unter- schiedlich
	15 min bei 480°C geglüht, abge- schreckt	95 - 115	Schichtdicke gleichmäßig
	15 min bei 480°C geglüht, abge- schreckt u. 2 h bei 150 °C ausgelagert	100 - 120	Schichtdicke gleichmäßig
GD-AlMg9	Guß unbehandelt	110 - 115	Schichtdicke gleichmäßig
	15 min bei 480°C geglüht, abge- schreckt	95 - 100	"
	15 min bei 480°C geglüht, abge- schreckt u. 2 h bei 150 °C ausgelagert	105 - 115	"

Wie die Aufstellung zeigt, waren die Schwankungen der Oxid-
schichtdicke bei GD-AlSi12Cu im Zustand "Guß unbehandelt"
sehr groß, während bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens
(veredelte Schmelze u. Wärmebehandlung des Gußteiles) eine für Druckgußlegie-
rungen bei der anodischen Oxidation sehr gleichmäßige Schichtdicke erzielt
wurde. Bei der bekannt gut anodisierbaren Legierung GD-AlMg9 waren hingegen -
unabhängig von den in derselben Weise durchgeführten Wärmebehand-
lungen - die Schichtdicken annähernd gleich. Auf Grund dieses
Befunds war das andersartige Verhalten der Druckgußlegierung
GD-AlSi12Cu nicht zu erwarten.

Das Abriebverhalten der anodisierten Proben wurde in derselben
Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, geprüft.

Hierbei ergaben sich die folgenden Abriebfestigkeiten:

	Legierung	Zustand	Doppelschübe/ μm
5	GD-AlSi12Cu	Guß unbehandelt	120
		15 min bei 480°C ge- glüht, abgeschreckt u. 2 h bei 150°C ausgelagert	230
10	GD-AlMg9	Guß unbehandelt	260
		15 min bei 480°C ge- glüht, abgeschreckt u. 2 h bei 150°C ausgelagert	260

Die anodisierten Proben aus GD-AlSi12Cu zeigten eine erheb-
liche Verbesserung der Abriebfestigkeit bei Anwendung der auf-
geführten Wärmebehandlung vor der anodischen Oxidation,
während dieselbe Wärmebehandlung bei GD-AlMg9 sich auf die
Abriebfestigkeit nicht auswirkte.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Hart-Anodisation von im Vakuumdruckguß hergestellten Aluminium-Gußteilen mit einem Silizium-Gehalt von mehr als 5 %, einem Strontium-Gehalt von 0,005 - 0,08 % und/oder einem Natriumgehalt von 0,003 - 0,02 %, dadurch gekennzeichnet, daß die Teile vor der Anodisation nach dem GS- oder GSX-Verfahren einer Glühung bei Temperaturen von mindestens 400 °C für die Dauer von 3 - 20 Minuten unterzogen werden.
2. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die vergossene Schmelze 0,001 - 0,1 % Antimon, Calcium, Barium und/oder Lanthan enthält.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminiumgußteil zusätzlich 1 - 5 % Kupfer aufweist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Silizium-Gehalt zwischen 8 und 14 % liegt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glühtemperatur zwischen 430 und 480 °C liegt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartanodisation bei Temperaturen von 0 - 15 °C durchgeführt wird.

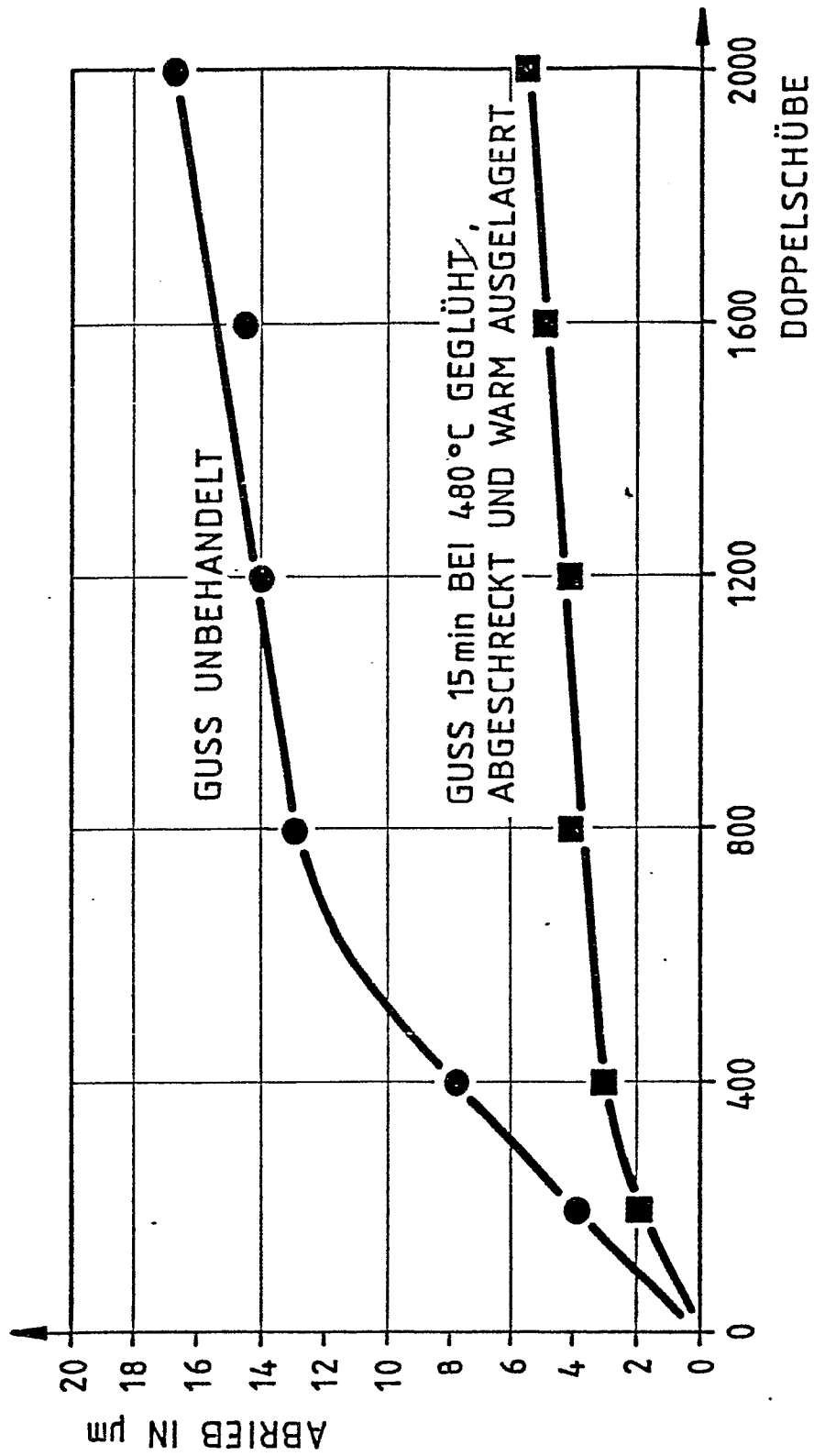


Fig. 1

ABRIEBVERHALTEN VON GD-ALSi10Mg (Sr)
IM GUSSZUSTAND UND NACH WÄRMEBEHANDLUNG (Belastung: 4N)