

(9)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 277 577  
A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **88101050.8**

(51)

Int. Cl.<sup>4</sup>: **B22C 9/04**

(22)

Anmeldetag: **26.01.88**

(30)

Priorität: **05.02.87 DE 3703416**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**10.08.88 Patentblatt 88/32**

(84)

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

(71)

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

(72)

Erfinder: **Ballewski, Heinrich**  
**Wittrahmsweg 39**  
**D-4133 Neukirchen-Vluyn(DE)**  
Erfinder: **Behr, Friedrich, Dr.**  
**Bredeneyerstrasse 26**  
**D-5300 Essen 1(DE)**  
Erfinder: **Grossmann, Wolfgang**  
**Kranichstrasse 14**  
**D-4230 Moers(DE)**

(74)

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

(54)

**Feingussschalenform für Aluminium bzw. dessen Legierungen.**

(57)

Feingußschalenform, vorzugsweise für untereutektischen Aluminiumlegierungen, bei der die dem Guß zugewandte Seite mit einer Kombination von Salz- und Metallbeschichtung versehen 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 und die Metallbeschichtung zu mehr als 40 Atom% aus einem oder mehreren Metallen aus der Reihe Al, Ti und/oder der Erdalkalimetalle und/oder Legierungen, Mischungen oder metallischen Verbindungen besteht.

EP 0 277 577 A2

## Feingußschalenform für Aluminium bzw. dessen Legierungen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Feingußschalenform, vorzugsweise für untereutektische Aluminiumlegierungen, bei der die raue Forminnenwand mit einem Salzgemisch mit reduzierenden Eigenschaften beschichtet ist.

Es ist ein Verfahren zur Verringerung der Dendritenarmabstände bekannt (DE-OS 35 12 118), bei dem die Verbesserung der technologischen Eigenschaften der Gußteile mittels einer besonderen Salzmischung erhalten wird, indem diese Salzmischung auf eine besonders raue Formschalen-Innenwand aufgebracht wird, was der Keimung der Dendriten bei der Metallerstarrung förderlich ist, sodass kleinere Dendritenarmabstände erhalten werden. Darüberhinaus 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 erfolgte die gesamten Untersuchungen unter Laborbedingungen an kalten Formen, sodass der Schutz der Metallvulber 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 kugelige Einförmung 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 16 21 227, US-PS 3 639 139, US-PS 3 705 051, US-PS 3 836 385 und DE-PS 26 35 798 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 die Feingußschalenform auf der dem Guß zugewandten Seite mit einer Kombination von Salz- und Metallbeschichtung versehen 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 und die Metallbeschichtung zu mehr als 40 Atom% aus einem oder mehreren Metallen aus der Reihe Al, Ti und/oder der 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 Einförmung des Siliziums erhalten wird. Dies ist vor allem deswegen wichtig, weil dadurch zusätzliche Veredelungsmassnahmen eingespart werden können.

Nach den eingang genannten Schritten können Metallfilme nach den verschiedenen chemischen oder physikalischen Verfahren auf die Forminnenwand aufgebracht werden. Es ist jedoch wegen der einfacheren Handhabung vorteilhaft, Metallvulber 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 Na<sub>4</sub>Fe 5 g Na<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> und 20 g Metall in 1 l Wasser besteht. Die

Die Schale wird unter Schutzgas vorgewärmt, dann auf etwa 200°C gebracht und im Vakuum mit einem 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/mm <sup>2</sup> |
| Zugfestigkeit               | 365 - 380 N/mm <sup>2</sup> |
| Bruchdehnung A <sub>5</sub> | 9 - 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/mm <sup>2</sup> |
| Zugfestigkeit               | 360 - 380 N/mm <sup>2</sup> |
| Bruchdehnung A <sub>5</sub> | 9 - 11 %                    |

#### Beispiel

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<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> und 10 g feingemahlenes Aluminium der Zusammensetzung Al,Mg 1.5% Si 3%, Be 0.01% zugefügt wurde. Nach üblicher Wärmebehandlung wurden an Zugproben mit 6 mm Ø folgende Werte erhalten.

|                             |                             |
|-----------------------------|-----------------------------|
| 0.2% Dehngrenze             | 310 - 330 N/mm <sup>2</sup> |
| Zugfestigkeit               | 360 - 380 N/mm <sup>2</sup> |
| Bruchdehnung A <sub>5</sub> | 8 - 10 %                    |

#### Ansprüche

1) Feingußschalenform, vorzugsweise für untereutektische Aluminiumlegierungen, bei der die rauhe Forminnenwand mit einem Salzgemisch mit redizierenden Eigenschaften beschichtet ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Feinguß-

schalenform auf der dem Guß zugewandten Seite mit einer Kombination von Salz- und Metallbeschichtung versehen 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 und die Metallbeschichtung zu mehr als 40 Atom% aus einem oder mehreren Metallen aus der Reihe Al, Ti und/oder der Erdalkalimetalle und/oder Legierungen, Mischungen oder metallischen Verbindungen 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.