

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 440 275 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91200062.7**

51 Int. Cl.⁵: **B22D 11/00, C22C 21/00**

22 Anmeldetag: **15.01.91**

30 Priorität: **02.02.90 DE 4003018**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.08.91 Patentblatt 91/32

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT DE ES FR GB IT SE

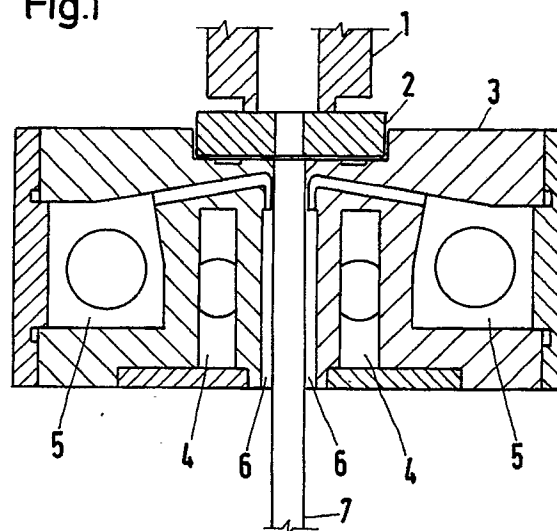
71 Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
W-6000 Frankfurt am Main(DE)**

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

54 Verfahren zur Herstellung monotektischer Legierungen.

57 Bei einem 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 wird die auf eine Temperatur oberhalb der Entmischungstemperatur erhitzte Schmelze mit großer Gieß- und Abkühlgeschwindigkeit stranggegossen. Um eine hinreichend gute Dispersion der Minoritätsphase zu erzielen, wird die Schmelze vertikal gegossen.

Fig.1



EP 0 440 275 A1

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG MONOTEKTISCHER LEGIERUNGEN

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 Stranggießverfahrens wird eine Vorrichtung 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 Wasserekundärkühlung 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.
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.
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.
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.
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.
6. Anwendung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 3 auf Kupferlegierungen mit 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 50 Gew.-% Blei.
7. Stranggießvorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 3, gekennzeichnet durch eine 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.

Fig.1

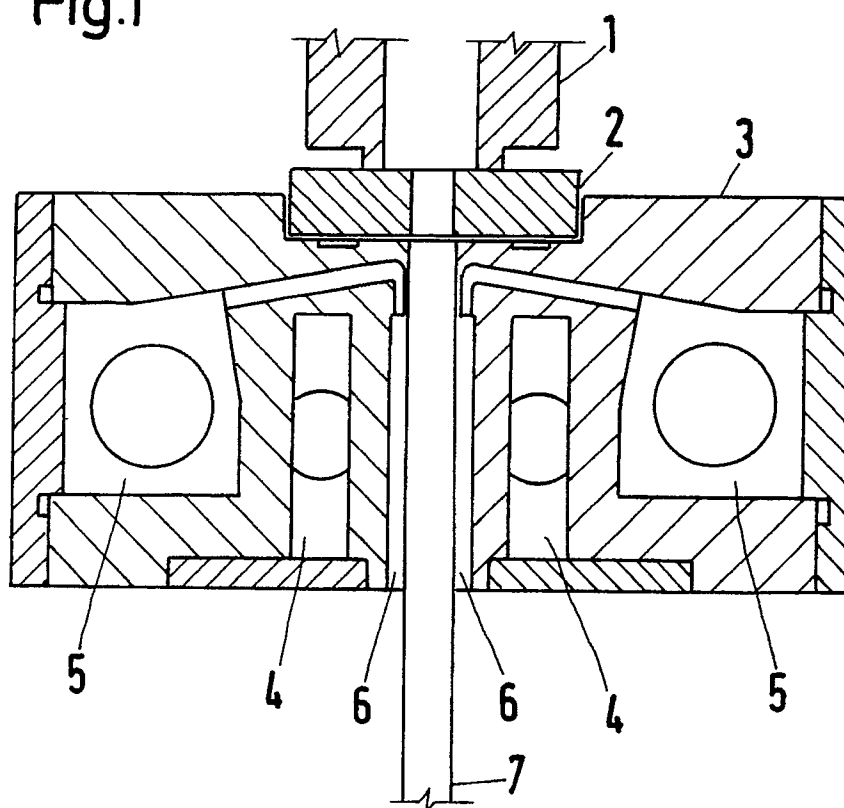
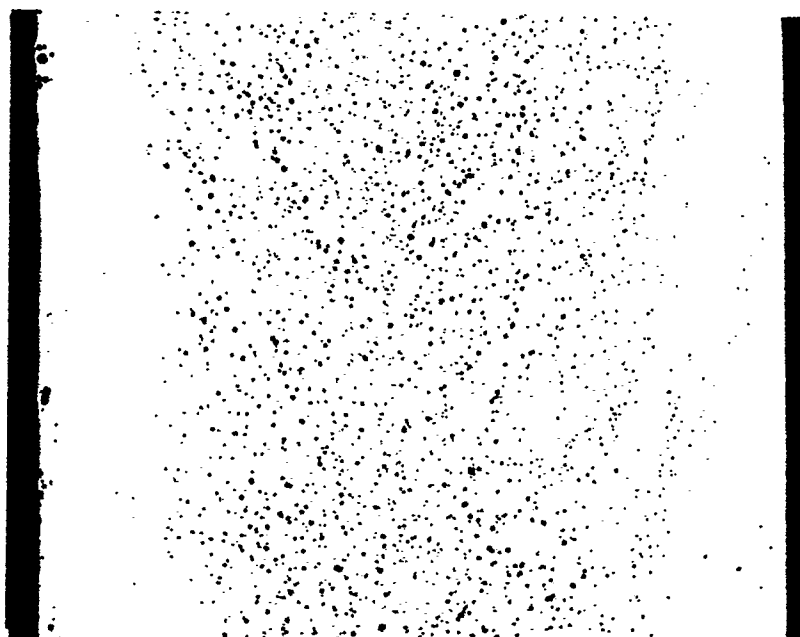


Fig.2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 20 0062

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-3 432 293 (MICHAEL et al.) * Spalte 1, Zeile 67 - Spalte 2, Zeile 2; Figur 1 * - - -	1-6	B 22 D 11/00 C 22 C 21/00
X	US-A-3 827 882 (LLOYD et al.) * Spalte 2, Zeilen 56-67 * - - -	1-6	
X	US-A-4 071 072 (McCUBBIN) * Figur 1 * - - -	7	
X	US-A-4 214 624 (FOYE et al.) * Figur 1 * - - -	7	
X	GB-A-2 082 950 (THE BRITISH ALUMINIUM CO.) * Fig.; Zusammenfassung * - - - - -	7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) B 22 D C 22 C
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		22 März 91	ASHLEY G.W.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			