

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 967 294 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
29.12.1999 Patentblatt 1999/52

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C22C 21/06**, C22C 1/02,  
B22D 21/04

(21) Anmeldenummer: **98810594.6**

(22) Anmeldetag: **26.06.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(72) Erfinder: **Koch, Hubert**  
**79618 Rheinfelden (DE)**

(74) Vertreter:  
**Patentanwälte Breiter + Wiedmer AG**  
**Seuzachstrasse 2**  
**Postfach 366**  
**8413 Neftenbach/Zürich (CH)**

(71) Anmelder:  
**ALUMINIUM RHEINFELDEN GmbH**  
**79618 Rheinfelden (DE)**

(54) **Behandlung einer Aluminiumlegierungsschmelze**

(57) Bei einem Verfahren zur Verminderung der Anfälligkeit einer Aluminiumlegierungsschmelze mit einem Gehalt von mindestens 2.5 Gew.-% Magnesium gegen Verkratzung wird der Schmelze 0.02 bis 0.15 Gew.-% Vanadium und weniger als 60 ppm Beryllium zugegeben. Durch den Zusatz von Vanadium kann die Beryllium-Zugabe reduziert und gleichzeitig der Verkratzungswiderstand der Schmelze erhöht werden.

**EP 0 967 294 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung der Anfälligkeit einer Aluminiumlegierungsschmelze mit einem Gehalt von mindestens 2.5 Gew.-% Magnesium gegen Verkratzung.

**[0002]** Bei einem Betriebsunterbruch in einer Giesserei, beispielsweise über Feiertage oder über ein Wochenende, kann es vorkommen, dass eine an sich giessfertige Metallschmelze während mehr als 50 h auf einer Schmelztemperatur von beispielsweise 750°C gehalten wird. Aluminium-Magnesium-Legierungen mit höherem Magnesiumgehalt neigen nach längeren Abstehtzeiten zur Verkratzung. Die Anwesenheit von Magnesium in der Schmelze bewirkt, dass die schützende Oxidhaut, die eine Oxidation des Aluminiums im Normalfall verhindert, durchlässig wird und die Reaktion des Aluminiums mit Sauerstoff ablaufen kann. Auf der Schmelze bildet sich eine blumenkohlartige Krätze, die vorwiegend aus Spinell ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) besteht. Durch Deckelheizungsöfen wird dieser Vorgang weiter verstärkt, da die Temperatur der Metallbadoberfläche bedingt durch die Strahlungswärme der Heizstäbe im Deckel sehr hoch ist und eine Konvektion im Metallbad durch Temperaturschichtung verhindert wird. Aufgrund der Schwerkrafteigerung reichert sich Magnesium in der Nähe der Schmelzeoberfläche an und führt zu einer zusätzlichen Verstärkung dieses Effektes. Die sich bildende Krätze ist sehr hart, hat eine blumenkohlartige Morphologie und sinkt auf den Tiegelboden ab, so dass der ganze Ofen kontaminiert werden kann, wenn nicht früh genug abgekrätzt wird. Die Verkratzung setzt umso früher ein, je höher die Schmelztemperatur ist.

**[0003]** Es ist bekannt, dass die Verkratzung von Aluminium-Magnesium-Legierungen durch Zulegieren von Beryllium abgemildert wird, aber nicht ganz vermieden werden kann. Es wurde beobachtet, dass der Berylliumgehalt in einer Aluminium-Magnesium-Legierung in der Schmelze mit der Zeit abnimmt und offenbar beim Unterschreiten einer kritischen Berylliumkonzentration eine rasche Krätzebildung auf der Schmelze einsetzt. Eine erhöhte Berylliumzugabe zur Metallschmelze ist wegen der karzinogenen Eigenschaften von Beryllium unerwünscht und sollte deshalb möglichst vermieden werden.

**[0004]** Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, durch legierungstechnische Massnahmen einen höheren Verkratzungswiderstand für Aluminium-Magnesium-Legierungen herbeizuführen als dies mit einem Berylliumzusatz nach dem Stand der Technik möglich ist.

**[0005]** Zur erfindungsgemässen Lösung der Aufgabe führt, dass der Schmelze 0.02 bis 0.15 Gew.-% Vanadium und weniger als 60 ppm Beryllium zugegeben wird.

**[0006]** Überraschend hat sich gezeigt, dass durch Zulegieren von Vanadium die krätzevermindernde Zugabe von Beryllium in erheblich kleinerer Menge erfolgen kann als ohne Vanadiumzugabe.

**[0007]** Bevorzugt wird der Schmelze 0.05 bis 0.13 Gew.-% Vanadium, insbesondere 0.07 bis 0.12 Gew.-% Vanadium zugegeben.

**[0008]** Bei einem Gehalt von mehr als 3.5 Gew.-% Magnesium genügt eine Zugabe von 25 bis 50 ppm Beryllium, vorzugsweise 25 bis 35 ppm Beryllium. Liegt der Gehalt von Magnesium in der Schmelze tiefer als 3.5 Gew.-%, so sind weniger als 25 ppm Beryllium erforderlich, um einen hohen Verkratzungswiderstand zu erzielen. Bei geringeren Anforderungen an die Verkratzungsneigung kann sogar auf eine Berylliumzugabe verzichtet werden.

**[0009]** Eine bevorzugte Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens liegt in der Herstellung von Gusslegierungen mit

2.5 bis 7 Gew.-% Magnesium  
 max. 2.5 Gew.-% Silizium  
 max. 1.6 Gew.-% Mangan  
 max. 0.2 Gew.-% Titan  
 max. 0.3 Gew.-% Eisen  
 max. 0.2 Gew.-% Kobalt  
 weniger als 60 ppm Beryllium  
 0.02 bis 0.15 Gew.-% Vanadium

sowie Aluminium als Rest und herstellungsbedingte Verunreinigungen, einzeln max. 0.05 Gew.-%, insgesamt max. 0.15 Gew.-%.

**[0010]** Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von Druckgusslegierungen eingesetzt.

**[0011]** Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen.

**[0012]** Je ca. 50 kg einer Aluminium-Magnesium-Legierung mit unterschiedlichem Beryllium- und Vanadiumgehalt wurden in einem Tiegel im Induktionsofen aufgeschmolzen. Anschliessend wurde der Tiegel in einen Widerstandsofen überführt und dort bei einer Temperatur von 750°C gehalten. Die chemischen Analysen (in Gew.-%) der untersuchten Chargen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Chargen 1, 3 und 4 weisen einen erfindungsgemässen Vanadiumge-

halt auf, die Charge 2 liegt mit ihrem Vanadiumgehalt ausserhalb des erfindungsgemässen Bereichs.

[0013] In bestimmten Zeitabständen wurden von den verschiedenen Chargen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung Proben genommen. Des weiteren wurde die Schmelzeoberfläche in bestimmten Zeitabständen beobachtet, um den Zeitpunkt der verstärkten Krätzebildung zu bestimmen. Tabelle 2 zeigt die Zeit bis zur Verkrätzung der Schmelze in Abhängigkeit vom Beryllium- und Vanadiumgehalt der Legierung. Die Ergebnisse deuten daraufhin, dass zumindest bei den untersuchten Aluminium-Magnesium-Legierungen mit hohem Magnesiumgehalt eine geringe Menge Beryllium neben dem erfindungsgemässen Anteil an Vanadium in der Schmelze vorhanden sein muss, damit ein hoher Verkrätzungswiderstand erzielt werden kann. Andererseits genügt bei einer Zugabe von Vanadium im erfindungsgemässen Bereich bereits ein Berylliumgehalt von etwa 25 ppm, um den Verkrätzungswiderstand erheblich zu verbessern.

Tabelle 1

Charge	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Be	V
1	2.36	0.08	0	0.78	5.31	0	0.002	0.13	0.0011	0.072
2	2.30	0.08	0	0.74	5.69	0	0.01	0.11	0.0043	0.0052
3	2.37	0.08	0	0.79	5.28	0	0.002	0.12	0.0026	0.080
4	2.38	0.08	0	0.78	5.27	0	0.002	0.08	0.0026	0.072

Tabelle 2

Charge	Be-Gehalt [ppm]	V-Gehalt [Gew.-%]	Zeit bis zur Verkrätzung [h]
1	11	0.072	68
2	43	0.005	63
3	26	0.080	158
4	26	0.072	139*)

\*) Nicht verkrätzt, Versuch abgebrochen

### Patentansprüche

- Verfahren zur Verminderung der Anfälligkeit einer Aluminiumlegierungsschmelze mit einem Gehalt von mindestens 2.5 Gew.-% Magnesium gegen Verkrätzung, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelze 0.02 bis 0.15 Gew.-% Vanadium und weniger als 60 ppm Beryllium zugegeben wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelze 0.05 bis 0.13 Gew.-% Vanadium, vorzugsweise 0.07 bis 0.12 Gew.-% Vanadium zugegeben wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelze bei einem Gehalt von mehr als 3.5 Gew.-% Magnesium 25 bis 50 ppm Beryllium, vorzugsweise 25 bis 35 ppm Beryllium zugegeben wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelze bei einem Gehalt von weniger als 3.5 Gew.-% Magnesium weniger als 25 ppm Beryllium zugegeben wird.
- Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Gusslegierungen mit

2.5 bis 7 Gew.-% Magnesium  
 max. 2.5 Gew.-% Sillizium  
 max. 1.6 Gew.-% Mangan

## EP 0 967 294 A1

max. 0.2 Gew.-% Titan  
max. 0.3 Gew.-% Eisen  
max. 0.2 Gew.-% Kobalt  
weniger als 60 ppm Beryllium  
0.02 bis 0.15 Gew.-% Vanadium

5

sowie Aluminium als Rest und herstellungsbedingte Verunreinigungen, einzeln max. 0.05 Gew.-%, insgesamt max. 0.15 Gew.-%.

10 **6.** Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 5 zur Herstellung von Druckgusslegierungen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 81 0594

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US 5 540 791 A (MATSUO MAMORU ET AL) 30. Juli 1996	1-5	C22C21/06 C22C1/02
A	*Spalte 3, Zeile 2-6; Spalte 4, Zeile 14-40; Tabelle 1, Beispiel 3* * Tabelle 1 *	6	B22D21/04
X	EP 0 594 509 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD ;KAWASAKI STEEL CO (JP)) 27. April 1994	1,5	
A	*Tabelle 1 und 2, Beispiele 2,4,11,13,15,17; Seite 3, Zeile 4-20*	2-4,6	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 011, 26. Dezember 1995 & JP 07 197177 A (SKY ALUM CO LTD), 1. August 1995	1,2,5	
A	*Tabelle in der Patentschrift, Beispiele 2,4 und 6* * Zusammenfassung *	3,4,6	
X	EP 0 110 190 A (ITALIA ALLUMINIO) 13. Juni 1984	1,2,4,5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	*Beispiele*	3,6	C22C B22D
A	DE 26 58 308 A (ALUSUISSE) 8. Juni 1978	1-6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>MÜNCHEN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>8. Oktober 1998</b>	Prüfer <b>Badcock, G</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
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			

EPO FORM 1503 03/82 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 81 0594

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-10-1998

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5540791 A	30-07-1996	JP 7026342 A	27-01-1995
EP 0594509 A	27-04-1994	CA 2109004 A	24-04-1994
		DE 69304009 D	19-09-1996
		DE 69304009 T	06-02-1997
		JP 7018389 A	20-01-1995
		US 5423925 A	13-06-1995
EP 0110190 A	13-06-1984	KEINE	
DE 2658308 A	08-06-1978	CH 601483 A	14-07-1978

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82