

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 230 409 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

21.01.2004 Patentblatt 2004/04

(51) Int Cl.7: **C22C 1/00**, B22D 17/00

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/CH2000/000391

(21) Anmeldenummer: **00941865.8**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(22) Anmeldetag: **19.07.2000**

WO 2001/009401 (08.02.2001 Gazette 2001/06)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES AUS EINER METALL-LEGIERUNG GEBILDETEN WERKSTOFFES**

METHOD FOR PRODUCING A METAL-ALLOY MATERIAL

PROCEDE DE PRODUCTION D'UNE MATIERE PREMIERE CONSTITUEE D'UN ALLIAGE METALLIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL

(30) Priorität: **28.07.1999 EP 99810683**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

14.08.2002 Patentblatt 2002/33

(73) Patentinhaber: **RUAG Components**

3602 Thun (CH)

(72) Erfinder:

- **UGGOWITZER, Peter, J.**
CH-8913 Ottenbach (CH)

- **GULLO, Gian-Carlo**

CH-8051 Zürich (CH)

- **SPEIDEL, Markus, O.**

CH-5413 Birmenstorf (CH)

- **STEINHOFF, Kurt**

CH-6463 Bürglen (CH)

(74) Vertreter: **Streitig, Heinz et al**

c/o PPS Polyvalent Patent Service AG

Waldrütistrasse 21

8954 Geroldswil (CH)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 090 253

EP-A- 0 554 808

EP-A- 0 773 302

EP-B- 0 792 380

WO-A-87/06957

US-A- 5 879 478

EP 1 230 409 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines aus einer Metall-Legierung gebildeten Werkstoffes gemäss Oberbegriff des Anspruchs 1.

Stand der Technik

[0002] Die Formgebung von Metall-Legierungen im semi-soliden Zustand mittels Thixogießen, Thixoschmieden oder Thixopressen gewinnt als Alternative zu den klassischen Herstellungsmethoden von Formteilen mittels Giessen, Schmieden und Pressen zunehmend an Bedeutung. So ist es heute möglich, ausgehend von einem Werkstoff im halbflüssigen/half-festen Zustand - nachfolgend als semi-solider Zustand bezeichnet - Guss- oder Schmiedebauteile mit hohen Qualitätsansprüchen herzustellen. Insbesondere für die Herstellung hochbelastbarer Leichtmetallformteile mit komplexer Geometrie bietet die Formgebung im semi-soliden Zustand grosse wirtschaftliche Potentiale. So stellt die Formgebung von Aluminium- oder Magnesiumlegierungen im semi-soliden Zustand ein Hybridverfahren dar, welches die hohe Gestaltungsfreiheit und Fertigungsgeschwindigkeit von Druckgiessverfahren mit den Qualitätsvorteilen von Schmiedeverfahren vereinigt.

[0003] Voraussetzung für eine erfolgreiche Fertigung mittels Formgebung des Werkstoffes im semi-soliden Zustand ist ein thixotropes Verhalten des Werkstoffes, wobei man unter Thixotropie ein besonderes rheologisches Verhalten versteht, bei dem eine mechanische Belastung durch Schubspannungen zu einer erheblichen Abnahme der Viskosität führt. Zu beachten ist, dass sich die Viskosität unter Belastung um mehrere Grössenordnungen verändert. So beträgt im unbelasteten Zustand einer thixotropen Metall-Legierung deren Viskosität etwa 10^6 bis 10^9 Pas, was den Eigenschaften eines Festkörpers entspricht, wohingegen unter einer Scherbeanspruchung die Viskosität bis auf Werte um 1 Pas sinkt, was einer Zähflüssigkeit zwischen derjenigen von Honig (10 Pas) und Olivenöl (10^{-1} Pas) entspricht.

[0004] Es ist bekannt, dass im unbelasteten Zustand eines thixotropen Werkstoffes die geometrische Ausbildung der Festphase durch zusammenhängende Korngruppierungen gekennzeichnet ist, welche ein räumliches Skelett bilden. Beim Aufbringen einer Schubspannung werden diese Überstrukturen aufgebrochen, und es entsteht eine fliessfähige Suspension aus Feststoffpartikeln in einer flüssigen Matrixphase, nachfolgend als "fest-flüssig-Suspension" bezeichnet. Der semi-solide Zustand eines Werkstoffes ist demnach zwar eine notwendige aber keine hinreichende Bedingung für ein thixotropes Verhalten. Entscheidend ist vielmehr eine besondere Ausbildung des Mikrogefüges, bei dem das besagte räumliche Skelett unter Schubbelastung auf-

brechbar ist. Diese Bedingung kann nicht von allen Werkstoffen erfüllt werden, da zum einen das Schmelzintervall genügend breit sein muss und zum anderen eine spezielle Vorbehandlung nötig ist, damit die Festphase nicht dendritisch, sondern globulitisch ausgebildet ist.

[0005] Die Einstellung einer thixotropen Gefügestruktur ist unter anderem in EP 0090253 A, EP 0554808 A, EP 0745694 A, EP 0 765945 A und EP 0792380 B1 beschrieben. Dabei unterscheidet man im wesentlichen die beiden Verfahrensvarianten des konventionellen Thixoschmiedens (Conventional Thixocasting, CTC) und des neuen Rheoschmiedens (New Rheocasting, NRC). Beim CTC-Verfahren wird ein üblicherweise im gerührten Strangguss erzeugter Werkstoff in portionierten Abschnitten induktiv in den semi-soliden Zustand erwärmt und anschliessend in einer Druckgiessmaschine in eine fest-flüssig-Suspension übergeführt, die in ein Formwerkzeug gepresst wird. Beim NRC-Verfahren erfolgt die Herstellung des globulitischen Werkstoffes durch eine kontrollierte Abkühlung von in Stahltiegeln dosierter Schmelze in den semi-soliden Zustand.

[0006] Unabhängig davon, ob der semi-solide Zustand eines Werkstoffes wie beim CTC-Verfahren durch Erhitzen von Festphase oder wie beim NRC-Verfahren durch Abkühlen von Schmelze erreicht wird, ist ein entscheidendes Kriterium für die Überführbarkeit in eine niedrigviskose fest-flüssig-Suspension die bereits erwähnte globulitische Gefügeausbildung. Letztere ist im wesentlichen durch vier Strukturparameter beschreibbar, wobei man zweckmässigerweise den Festphasenanteil, den Formfaktor der Festphase, die Korngrösse der Festphase und den Skelettierungsgrad verwendet. Grenzwerte für die besagten Strukturparameter sind aus dem Stand der Technik nur teilweise bekannt.

[0007] Die EP -A- 0 554 808 A beschreibt ein gattungsgemässes Verfahren zur Herstellung eines aus einer Metall-Legierung gebildeten Werkstoffes für eine nachfolgende Formgebung des Werkstoffes im semi-soliden Zustand. Gemäss dieser Lehre bringt man die Metall-Legierung auf eine über Liquidus befindliche Anfangstemperatur und setzt anschliessend der so gebildeten Schmelze ein Kornfeinungsmittel zu. Anschliessend wird die Metall-Legierung auf eine beliebige Temperatur unter Solidus abgekühlt und der so entstandene Werkstoff im festen Zustand während einer im wesentlichen beliebigen Zeit gelagert. Schliesslich wird der Werkstoff durch Aufheizen auf eine zwischen Solidus und Liquidus befindliche Haltezeit in den semi-soliden Zustand gebracht und dabei während einer Haltezeit von weniger als 15 Minuten gehalten. Die Formgebung des Werkstoffes im semi-soliden Zustand muss zwingend innerhalb der weniger als 15 Minuten betragenden Haltezeit vorgenommen werden.

[0008] Ein Nachteil des bekannten Verfahrens besteht darin, dass die damit herstellbaren Werkstoffe aufgrund der auf weniger als 15 Minuten beschränkte Haltezeit für die Anwendung in herkömmlichen Formge-

bungsanlagen nicht geeignet sind. Dementsprechend erfordert die Verarbeitung mittels Thixogießen, Thixoschmieden oder Thixopressen der mit dem bekannten Verfahren hergestellten Werkstoffe spezielle Fertigungseinrichtungen, welche sicherstellen, dass die Formgebung innerhalb des auf weniger als 15 Minuten beschränkten Verarbeitungsfensters durchgeführt wird. Ein weiterer Nachteil des bekannten Verfahrens ergibt sich daraus, dass der Werkstoff aus dem schmelzflüssigen Zustand in den festen Zustand abgekühlt werden muss und erst danach in den semi-soliden Zustand zur nachfolgenden Formgebung gebracht werden kann. Dieses zwischenzeitliche Erstarrenlassen ist insbesondere für einen automatisierten Herstellungs- und Formgebungsprozess höchst unerwünscht.

[0009] Die US - A 5,879,478 welche nachfolgend als nächstliegender Stand der Technik herangezogen wird, bezieht sich auf ein Verfahren zum Thixoforming einer thixotropen Aluminium-Silizium-Kupfer-Legierung. Diese Legierung gehört zu den Aluminiumgusslegierungen, die üblicherweise für das Thixoforming eingesetzt werden. Hierbei wird die chemische Analyse dieser Legierungsgruppe eingeschränkt auf solche mit einem Siliziumgehalt von 5 bis 7.5%, wodurch eine "Versprödung" auftritt. Diese "Versprödung" ist auf die Anwesenheit von Siliziumkristallen in polyedrischer oder vieleckiger Form in grösseren Mengen zurückzuführen, da diese eckigen Siliziumkristalle wie innere Kerben wirken. Das Verfahren hat zum Ziel bei den Aluminium-Legierungen mit einem Siliziumgehalt von $\geq 5\%$ diese Versprödung, die nach dem Thixoforming auftritt, zu vermeiden, in dem die Siliziumkristallmorphologie veredelt und dadurch die innere Kerbwirkung abgebaut wird.

Darstellung der Erfindung

[0010] Aufgabe der Erfindung ist es, ein gattungsgemässes Verfahren zu verbessern, um insbesondere die genannten Nachteile zu vermeiden.

[0011] Gelöst wird diese Aufgabe durch das im Anspruch 1 definierte Verfahren.

[0012] Beim erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung eines aus einer Metall-Legierung gebildeten Werkstoffes für eine nachfolgende Formgebung des Werkstoffes im semi-soliden Zustand bringt man die Metall-Legierung auf eine über Liquidus befindliche Anfangstemperatur und setzt danach ein Zusatzmaterial zu, welches dazu befähigt ist, nach Überführung der mit dem Zusatzmaterial versetzten Metall-Legierung in den semi-soliden Zustand eine Grenzflächenenergie zwischen fester und flüssiger Phase zu reduzieren. Dabei ist der Mengenanteil des Zusatzmaterials so zu wählen, dass im semi-soliden Werkstoff bei einem Festphasenanteil von 25% bis 85% die Korngrösse und der Skelet-

[0013] Dadurch, dass die Korngrösse und der Skelet-

tierungsgrad während einer Haltezeit von mehr als 15 Minuten im wesentlichen konstant bleiben, wird eine Phlegmatisierung des semi-soliden Werkstoffes erreicht, welche eine unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten vorteilhaftere Fertigung erlaubt. So führt die Verlängerung des zeitlichen Prozessfensters zu einer Verringerung von Ausschuss, welcher sich bei den vorbekannten Verfahren immer dann ergibt, wenn die thixotropen Eigenschaften des Werkstoffes infolge einer zu langen Haltezeit verloren gehen. Ausserdem ist es bei Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens dank der erzielbaren Phlegmatisierung möglich, die Überführung des Werkstoffes in den semi-soliden Zustand für die nachfolgende Formgebung direkt aus der Schmelze vorzunehmen, d.h. ein zwischenzeitliches Erstarrenlassen des Werkstoffes ist nicht erforderlich. Auf diese Weise lässt sich die Anschaffung kostenintensiver Spezialfertigungseinrichtungen vermeiden oder zumindest beschränken, und es eröffnet sich die Möglichkeit einer weitgehenden Prozessintegration von Werkstoff-Herstellung und nachfolgender Formgebung. Darüber hinaus lässt sich der Prozessverlauf auch in bereits bestehenden Fertigungseinrichtungen dank der reduzierten Gefügesensitivität weitgehend homogenisieren. Falls eine Lagerung des Werkstoffes gewünscht ist, kann dieser auf eine unter Solidus liegende Lagerungstemperatur abgekühlt und erst unmittelbar vor der Formgebung in den semi-soliden Zustand gebracht werden, ohne dass dabei die vorteilhafte Phlegmatisierung verloren geht.

[0014] Ausgehend von dem mit dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Werkstoff lassen sich durch nachfolgende Formgebung Bauteile herstellen, die eine gute Kombination von Festigkeit und Zähigkeit aufweisen und überdies wärmebehandelbar, schweisssbar, druckdicht und relativ kostengünstig sind.

[0015] Vorteilhafte Ausführungsformen sind in den abhängigen Ansprüchen beschrieben.

[0016] Grundsätzlich ist das Verfahren bei den verschiedensten Arten von Metall-Legierungen anwendbar. Bei der bevorzugten Ausführungsform nach Anspruch 2 enthält die Metall-Legierung als Hauptbestandteil Aluminium, und man verwendet als Zusatzmaterial Barium, wobei gemäss Anspruch 3 der Gewichtsanteil des Bariums 0.1 % bis 0.8% des Werkstoffes beträgt. In Anbetracht der enormen Bedeutung von Aluminium-Bauteilen liegen die Vorteile dieser Ausführungsformen auf der Hand.

[0017] Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn man gemäss Anspruch 4 der Metall-Legierung ein dispersoidbildendes Element zusetzt, um die Bildung von Körnern geringer Korngrösse zu fördern. Im Falle von Aluminiumlegierungen verwendet man gemäss Anspruch 5 als dispersoidbildendes Element zweckmässigerweise Eisen oder Chrom oder Titan oder Zirkon, wobei gemäss Anspruch 6 der Gewichtsanteil des dispersoidbildenden Elementes zwischen 0.1% und 1 % des Werkstoffes beträgt.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0018] Das für das Verständnis der Erfindung erforderliche Grundwissen sowie ein Ausführungsbeispiel der Erfindung werden nachfolgend anhand der Zeichnungen näher beschrieben, dabei zeigen:

Figur 1 Mittlere Korngrösse D und Formfaktor F für eine nach dem Stand der Technik hergestellte Aluminiumlegierung (EN AW-6082, nachfolgend: "Aluminiumlegierung X") bei einem konstanten Flüssigphasenanteil von 35% als Funktion der isothermen Haltezeit;

Figur 2 Kontiguität und Kontiguitätsvolumen der nach dem Stand der Technik hergestellten Aluminiumlegierung X bei einem konstanten Flüssiganteil von 35% als Funktion der isothermen Haltezeit;

Figur 3 Kontiguität und Kontiguitätsvolumen der nach dem Stand der Technik hergestellten Aluminiumlegierung X als Funktion des Flüssigphasenanteils nach einer konstanten isothermen Haltezeit von 5 Minuten;

Figur 4 Kraft-Weg Kurven der nach dem Stand der Technik hergestellten Aluminiumlegierung X als Funktion des Flüssigphasenanteils nach einer isothermen Haltezeit von 5 Minuten;

Figur 5 Kraft-Weg Kurven der nach dem Stand der Technik hergestellten Aluminiumlegierung X als Funktion der isothermen Haltezeit bei einem konstanten Flüssigphasenanteil von 35%;

Figur 6 das Kontiguitätsvolumen einer erfindungsgemäss hergestellten bariumhaltigen Aluminiumlegierung (X + Ba) im Vergleich zu der nach dem Stand der Technik hergestellten Aluminiumlegierung X als Funktion der isothermen Haltezeit bei einem konstanten Flüssigphasenanteil von 35%;

Figur 7 Kraft-Weg Kurven der erfindungsgemäss hergestellten bariumhaltigen Aluminiumlegierung (X + Ba) als Funktion der isothermen Haltezeit bei einem konstanten Flüssigphasenanteil von 35%.

Wege zur Ausführung der Erfindung

1. Grundlagen

[0019] Wie bereits eingangs erwähnt, wird unter Thixotropie ein besonderes rheologisches Verhalten verstanden, bei dem eine mechanische Belastung durch

Schubspannung zu einer erheblichen Abnahme der Viskosität führt. Ein thixotropes Verhalten kann bei Werkstoffen im semi-soliden Zustand, d.h. bei einer zwischen der Solidus-Linie und der Liquidus-Linie befindlichen Temperatur dann envartet werden, wenn der semi-soliden Werkstoff unter Schubbelastung in eine niedrigviskose fest-flüssig-Suspension überführbar ist. Diese Bildbarkeit einer Suspension setzt eine besondere Gefügeausbildung im semi-soliden Zustand voraus, bei der die festen Bestandteile nicht dendritisch, sondern globulitisch ausgebildet sind.

[0020] Die Gefügeausbildung ist durch vier Strukturparameter beschreibbar, nämlich durch den Festphasenanteil f^S , den Formfaktor der Festphase F, die Korngrösse der Festphase D und den Skelettierungsgrad, wobei letzterer durch die als Kontiguität bezeichnete Messgrösse C^S oder vorzugsweise durch das Kontiguitätsvolumen f^SC^S ausgedrückt wird. Anstelle des Festphasenanteils kann auch der Flüssigphasenanteil f^L spezifiziert werden, wobei unter der hier zulässigen Vernachlässigung von gasförmigen Phasenanteilen sich die Grössen f^L und f^S zu 1 ergänzen.

[0021] Obwohl im Stand der Technik für den Festphasenanteil keine genauen Grenzwerte für thixotropes Verhalten angeführt werden, wird angenommen, dass der Festphasenanteil ungefähr 40% bis 60% betragen sollte. Neben dem Fest- bzw. Flüssigphasenanteil sind die Morphologie und die Konnektivität der Festphase die verfahrensbestimmenden Gefügekenngrössen. Eine quantitative Beschreibung der Gefügemorphologie kann mit Hilfe des Formfaktors F und der Korngrösse D vorgenommen werden. Der Formfaktor F wird definiert zu

$$F = \frac{U^2}{4\pi A}$$

wobei U der mittlere Kornumfang und A die mittlere projizierte Kornfläche sind. Es gilt $F > 1$ wenn die Körner eine komplex geformte Oberfläche haben und $F = 1$ wenn alle Körner eine Kugelgestalt aufweisen. (Es muss darauf hingewiesen werden, dass mancherorts der Formfaktor als reziproke Grösse des vorliegend definierten Formfaktors verwendet wird, dies ist jedoch aus dem jeweiligen Zusammenhang ohne weiteres ersichtlich). Der Formfaktor bestimmt in hohem Masse die Viskosität der fest-flüssig-Suspension, wobei für eine genügende Formbarkeit des Werkstoffes eine Obergrenze für den Formfaktor nicht überschritten werden darf. Diese Randbedingung wird heute sowohl von CTC- als auch von NRC-Werkstoffen in der Regel gut eingehalten.

[0022] Obwohl im Stand der Technik für die Korngrösse D kein allgemein gültiger oberer Grenzwert angegeben wird, zeigt die Erfahrung, dass bei der Formgebung von dünnen Bauteilen eine Korngrösse von etwa einem Zwanzigstel der Wandstärke des Bauteils nicht überschritten werden sollte. So ergibt sich für eine

Wandstärke von 3 mm als weiteres einzuhaltendes Kriterium eine maximale Korngrösse von ungefähr 150 µm.

2. Charakterisierung von Werkstoffen im semi-soliden Zustand

[0023] Eine kommerziell erhältliche Thixolegierung vom Typ AlMgSi (nachfolgend als "Aluminiumlegierung X" bezeichnet) mit einer Zusammensetzung ähnlich der Legierung mit der Bezeichnung EN AW-6082 nach der europäischen Norm EN 573-3, nämlich mit einer chemischen Zusammensetzung von 1.1 Gew.-% Silizium, 0.85 Gew.-% Magnesium, 0.61 Gew.-% Mangan, 0.09 Gew.-% Eisen, 0.08 Gew.-% Titan, <0.01 Gew.-% Chrom, <0.01 Gew.-% Kupfer, <0.01 Gew.-% Nickel, <0.01 Gew.-% Blei und <0.01 Gew.-% Zink wurde in einem Infrarotofen auf eine gewünschte Temperatur im Solidus-Liquidus-intervall mit 100°C/min aufgeheizt, isotherm homogenisiert und anschliessend abgeschreckt. Um die Versuchsproben möglichst schnell abschrecken zu können, wurde der Infrarot-Rohröfen oberhalb eines mit Eiswasser gefüllten Kessels befestigt. Die Anlage ist so konstruiert, dass nach Erreichen der gewünschten Temperatur und erfolgter Homogenisierung die Probe durch Lösen der Halterung ins Wasserbad fällt. Ein im Schwerpunkt der Probe (15 mm x 15 mm x 15 mm) befestigtes Pt/PtRh Thermoelement gewährleistet eine exakte Temperaturbestimmung (+/- 0.1°C) und Heizregelung. Vor jedem Versuch wurde das Thermoelement in einem Eichofen auf seine Genauigkeit hin überprüft. Die Messungen beschränkten sich auf die mikrostrukturellen Gefügeentwicklungen bei 5 ausgewählten Temperaturen im semi-soliden Bereich (613°C, 625°C, 633°C, 635°C und 638°C, entsprechend einem Flüssigphasenanteil von 10%, 20%, 30%, 35% bzw. 40%) und bei isothermen Haltezeiten von 1, 5, 10, 20 und 30 Minuten.

[0024] Anschliessende metallografische Untersuchungen der abgeschreckten Proben zeigten die Veränderung des Gefüges während der Wiedererwärmung in Abhängigkeit der Versuchsparameter. Die Kenngrössen Formfaktor F, Korngrösse D und Kontiguität C^S bzw. Kontiguitätsvolumen $f^S C^S$ ermöglichten das Bestimmen der Gefügeveränderungen aufgrund der Grösse, Form und des räumlichen Zusammenhangs der festen alpha-Phase in der flüssigen Matrix.

[0025] Die Figur 1 zeigt am Beispiel der Aluminiumlegierung X die Veränderung von Formfaktor F und Korngrösse D (in Mikrometern) als Funktion der isothermen Haltezeit t (in Minuten) im semi-soliden Zustand bei einer konstanten Temperatur von 636°C, entsprechend einem Flüssigphasenanteil f^L von 35%. Mit zunehmender Haltezeit wird die Festphase eingeformt und wird globulitischer, d.h. der Formfaktor F nimmt ab und strebt gegen 1, und gleichzeitig nimmt die Korngrösse D zu.

[0026] Parallel mit dem Wachstum der Festphase nimmt aber auch ihre Konnektivität, d.h. die Stärke des räumlichen Skeletts zu. Als Mass für den Skelettie-

rungsgrad, d.h. für den Kontakt angrenzender Teilchen einer Phase, wird dabei die Kontiguität C^S der Festphase herangezogen, welche definiert ist als

$$C^S = \frac{2S^{SS}}{2S^{SS} + S^{SL}}$$

[0027] Darin ist S^{SS} die Korngrenzfläche zwischen der Festphase, d.h. die Fläche zwischen den zusammenhängenden und nicht durch Schmelze getrennten Körnern, während S^{SL} die Phasengrenzfläche zwischen Festphase und Schmelze ist. Die Kontiguität entspricht somit dem Anteil, den die Grenzfläche zu derselben Phase an der gesamten Grenzfläche der Festphase einnimmt. Für den Fall $C^S=0$ sind die Körner isoliert und vollständig von Schmelze umgeben, während mit steigendem C^S die Körner stärker zusammengewachsen sind und dementsprechend die Skelettbildung ausgeprägter ist. Sehr geringe Werte von C^S sind unerwünscht, da dann der semi-soliden Werkstoff keine Formstabilität besitzt. Umgekehrt ist für den Fall $C^S \rightarrow 1$ die Festphase voll agglomeriert und kann durch Aufbringen von Schubspannungen nicht in eine Suspension übergeführt werden. Dementsprechend existiert für die Überführung eines Werkstoffes mit zusammenhängender Festphase in eine fest-flüssig-Suspension eine Obergrenze für die Kontiguität. Da die Skelettstärke sowohl von der Kontiguität C^S als auch vom Festphasenanteil f^S abhängt, ist es sinnvoll, als bestimmende Grösse für den Skelettierungsgrad das Produkt $f^S C^S$, also das Kontiguitätsvolumen zu wählen, welches dem Volumen zusammenhängender Phasenbereiche entspricht.

[0028] Die Figur 2 zeigt wiederum am Beispiel der Aluminiumlegierung X die Veränderung der Kontiguität C^S und des Kontiguitätsvolumens $f^S C^S$ als Funktion der Haltezeit t (in Minuten) im semi-soliden Zustand bei einer konstanten Temperatur von 636°C, entsprechend einem Flüssigphasenanteil f^L von 35%.

[0029] Die Figur 3 zeigt für denselben Werkstoff X die Veränderung der Kontiguität C^S und des Kontiguitätsvolumens $f^S C^S$ nach einer isothermen Haltezeit von 5 Minuten in Abhängigkeit des Flüssigphasenanteils f^L , wobei zu beachten gilt, dass für $f^L \rightarrow 1$ entsprechend $C^S \rightarrow 0$ gilt. Dargestellt sind die jeweiligen Werte von C^S und $f^S C^S$ für einen Flüssigphasenanteil f^L von 10%, 20%, 30% und 40%, entsprechend einer Temperatur von 613°C, 625°C, 633°C und 638°C.

[0030] Wie aus den Figuren 2 und 3 hervorgeht, nimmt das Kontiguitätsvolumen $f^S C^S$ mit steigender Haltezeit t zu und mit steigendem Flüssigphasenanteil f^L ab, wobei erwartungsgemäss die Skelettbildung mit zunehmender Haltezeit t zunimmt. Die für eine erfolgreiche Formgebung notwendigen Eigenschaften sind allerdings nur in einem bestimmten Wertebereich des Kontiguitätsvolumens $f^S C^S$ zu erwarten. Die nachfolgend dargelegte Bewertung der rheologischen Eigen-

schaften erlaubt eine Festlegung des geeigneten Intervalls für das Kontiguitätsvolumen f^{SCS} .

[0031] Das Fließverhalten bekannter Legierungen wurde mittels eines Rückextrusions-Umformversuches untersucht. Beispielsweise wurde eine zylindrische Probe ($\varnothing = 26$ mm, $h = 35$ mm) der Aluminiumlegierung X in einer Stahlform mit einer Aufheizrate von $100^\circ\text{C}/\text{min}$ mittels eines IR-Ofens auf die gewünschte Temperatur (616°C , 626°C , 633°C , 636°C , 641°C bzw. 641.5°C entsprechend einem Flüssigphasenanteil f^L von 10%, 20%, 30%, 35%, 40% bzw. 50%) aufgeheizt. Nach einer isothermen Haltezeit t von 1, 5, 10 bzw. 30 Minuten wurde ein Umformprozess gestartet, wobei die Probe mittels eines Bolzens bei einer konstanten Bolzengeschwindigkeit von 200 mm/s umgeformt wurde. Dabei wurden Fahrweg ℓ und Kraft K mit Hilfe eines Rechners aufgezeichnet.

[0032] In der Figur 4 sind typische Kraft-Weg-Kurven der Aluminiumlegierung X nach einer isothermen Haltezeit t von 5 Minuten bei verschiedenen Werten des Flüssigphasenanteils f^L dargestellt, wobei die Kraft K in Kilonewton und der Weg ℓ in Millimetern angegeben ist. Bei einem geringen Flüssigphasenanteil f^L bis zu 20% hat das Kraft-Weg-Diagramm die charakteristische Form für elastisch-plastisches Verhalten. Demgegenüber sind bei einem Flüssigphasenanteil f^L von 40% und 50% die Umformkräfte sehr gering, und man befindet sich somit in dem für das Verfahren anzustrebenden, thixotropen Bereich. Bei einem zwischen den obigen Fällen liegenden Flüssigphasenanteil f^L von 30% beobachtet man einen Übergangsbereich vom elastisch-plastischen zum thixotropen Verhalten, wobei hier das Festphasenskelett noch so stark ist, dass eine niedrigviskose Suspension nicht entstehen kann. Es dominiert die plastische Verformung, jedoch wird Flüssigphase aus dem Festphasenschwamm ausgepresst, so dass eine markante Phasenseparation entsteht.

[0033] In der Figur 5 sind für dieselbe Thixolegierung bei einem Flüssigphasenanteil von 35% (entsprechend einer Temperatur von 636°C) die Kraft-Weg-Kurven nach verschiedenen isothermen Haltezeiten t (in Minuten) dargestellt, wobei die Kraft K in Kilonewton und der Weg ℓ in Millimetern angegeben ist. Während nach einer Haltezeit t von 5 Minuten noch ein thixotropes Verhalten ersichtlich ist, führt eine längere Haltezeit zu einem Verlust der thixotropen Eigenschaften.

[0034] Ein Vergleich der Figur 4 mit der Figur 3 zeigt, dass das gemäss der Figur 4 bei einem Flüssigphasenanteil f^L von 40% und 50% beobachtete thixotrope Verhalten übertragen auf die Figur 3 mit einer Abnahme des Kontiguitätsvolumens f^{SCS} auf Werte unterhalb von 0.3 einhergeht. Zum gleichen Ergebnis gelangt man durch Vergleich der Figur 5 mit der Figur 2, wonach der gemäss der Figur 5 nach einer Haltezeit t von mehr als 5 Minuten eintretende Verlust der thixotropen Eigenschaften sich gemäss der Figur 2 mit einer Zunahme des Kontiguitätsvolumens f^{SCS} auf Werte von über 0.3 ausdrückt.

3. Beschreibung des erfindungsgemässen Verfahrens

[0035] Aus dem Vorgehenden ergibt sich, dass ein thixotropes Verhalten, d.h. eine Überführbarkeit des im semi-soliden Zustand vorliegenden Werkstoffes in eine homogene fest-flüssig-Suspension nur dann gegeben ist, wenn der Skelettierungsgrad genügend gering gehalten werden kann, wobei dies zahlenmässig ausgedrückt bedeutet, dass das Kontiguitätsvolumen f^{SCS} auf einem Wert unterhalb eines kritischen Wertes $Y=0.3$ zu halten ist.

[0036] Mit dem erfindungsgemässen Verfahren wird dies gewährleistet. Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch Zulegieren von Elementen, die eine Grenzflächenenergie zwischen fester und flüssiger Phase zu reduzieren vermögen, es möglich wird, im semi-soliden Werkstoff in einem breiten Bereich des Flüssigphasenanteils f^L von 15% bis 75% die Korngrösse D und den Skelettierungsgrad während einer Haltezeit von mehr als 15 Minuten im wesentlichen konstant zu halten und insbesondere das Kontiguitätsvolumen f^{SCS} auf einem Wert von weniger als $Y=0.3$ zu halten. Es gelingt also, den Werkstoff bezüglich seiner thixotropen Eigenschaften zu phlegmatisieren.

[0037] Beispiele von im obigen Sinn wirksamen Zusatzmaterialien Z sind im Falle von Aluminiumlegierungen die Elemente Barium, welches besonders bevorzugt ist, sowie Antimon, Strontium oder Wismut. Es muss darauf hingewiesen werden, dass für einige dieser Elemente, insbesondere für Silizium, bekannt ist, dass ihr Zusatz zu einer Aluminiumlegierung eine positiven Veredelung bewirkt, beispielsweise durch Ausbildung des Aluminium-Silizium-Eutektikums. Die zur Veredelung verwendeten Mengenteile dieser Elemente liegen jedoch im Bereich von einigen ppm und sind jedenfalls wesentlich zu gering, um eine Phlegmatisierung der thixotropen Eigenschaften zu bewirken. Demgegenüber liegen die beim erfindungsgemässen Verfahren einzusetzenden Mengenanteile des Zusatzmaterials Z deutlich über den für die Modifikation eines Eutektikums üblicherweise verwendeten Mengenteile an Veredelungsmittel.

[0038] Bei rückschauender Betrachtung kann vermutet werden, dass die mit dem erfindungsgemässen Verfahren erzielte Wirkung darauf beruht, dass durch Verminderung der Grenzflächenenergie zwischen der Festphase und der Flüssigphase des semi-soliden Werkstoffes eine treibende Kraft für die unerwünschten Gefügeveränderungen, welche insbesondere die Kornvergrößerung und die zunehmende Skelettierung umfassen, reduziert wird. Durch Zulegieren von Elementen, die diese Grenzflächenenergie erniedrigen, wird die Geschwindigkeit und damit auch das Ausmass der während einer bestimmten Haltezeit eintretenden Gefügeveränderung dramatisch reduziert. Der Mengenanteil des Zusatzmaterials ist dabei so zu wählen, dass die Korngrösse D und der Skelettierungsgrad während einer Haltezeit t von mindestens 15 Minuten im wesentli-

chen konstant bleiben. Dies ist im nachfolgenden Ausführungsbeispiel illustriert.

4. Ausführungsbeispiel: Charakterisierung eines mit dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Werkstoffes

[0039] Einer Schmelze einer Aluminiumlegierung mit einer Zusammensetzung ähnlich der Legierung mit der Bezeichnung EN AW-6082 nach der europäischen Norm EN 573-3 wurden 0.2 Gewichtsprozent Barium als Zusatzmaterial Z zugesetzt, indem die erforderliche Menge an Barium zunächst in eine Aluminiumfolie verpackt und anschliessend zur Schmelze gegeben wurde. Der so gebildete Werkstoff (nachfolgend als "Aluminiumlegierung X + Ba" bezeichnet) mit einer chemischen Zusammensetzung von 0.2 Gew.-% Barium, 0.8 Gew.-% Silizium, 0.41 Gew.-% Magnesium, 0.28 Gew.-% Mangan, 0.2 Gew.-% Eisen, 0.01 Gew.-% Titan, 0.19 Gew.-% Chrom, 0.35 Gew.-% Kupfer, <0.01 Gew.-% Nickel, <0.01 Gew.-% Blei und <0.01 Gew.-% Zink wurde gemäss der unter Ziffer 2 beschriebenen Charakterisierungsmethode in einem Infrarotofen auf eine vorgegebene Temperatur im Solidus-Liquidus-Intervall mit 100°C/min aufgeheizt und anschliessend isotherm homogenisiert. Die mikrostrukturellen Gefügeentwicklungen wurden bei 5 ausgewählten Temperaturen im semi-soliden Bereich (618°C, 630°C, 637°C, 639°C und 642°C, entsprechend einem Flüssigphasenanteil von 10%, 20%, 30%, 35% bzw. 40%) und bei isothermen Haltezeiten t von 1, 5, 10, 20 und 30 Minuten gemessen.

[0040] Die Figur 6 zeigt den Verlauf des Kontiguitätsvolumens f^{SCS} als Funktion der isothermen Haltezeit t (in Minuten) bei einem konstanten Flüssigphasenanteil f^L von 35% einerseits für den mit dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Werkstoff, d.h. die Aluminiumlegierung X + Ba, und andererseits für die entsprechende bariumfreie Legierung X gemäss dem Stand der Technik. Durch Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens wurde die Gefügeveränderung signifikant reduziert. Insbesondere wurde bei dem erfindungsgemäss hergestellten Werkstoff auch nach einer langen Haltezeit t von 30 Minuten der kritische Wert $Y=0.3$ für das Kontiguitätsvolumen f^{SCS} nicht erreicht.

[0041] Wie insbesondere aus den in der Figur 7 für den erfindungsgemäss hergestellten Werkstoff X + Ba wiedergegebenen Kraft-Weg-Diagrammen (wobei die Kraft K in Kilonewton und der Weg ℓ in Millimetern angegeben ist) bei verschiedenen Haltezeiten t (in Minuten) hervorgeht, sind die Fliesseigenschaften des Werkstoffes auch nach 30 Minuten kaum verändert und zeigen weiterhin den für thixotropes Verhalten charakteristischen Verlauf. Dementsprechend kann auch nach einer 30-minütigen Haltezeit t der semi-soliden Werkstoff in eine homogene fest-flüssig Suspension übergeführt werden.

5. Weitere Ausführungsbeispiele

[0042] Die oben am Beispiel einer Aluminiumlegierung dargelegte Erfindungslehre lässt sich in analoger Weise bei anderen Metall-Legierungen X, beispielsweise auf Magnesiumlegierungen aber auch auf Stähle und Schwermetall-Legierungen, anwenden. Es liegt im Bereich des fachmännischen Könnens, zunächst in Vorversuchen zu ermitteln, welche Werte der Korngrösse D und des Skelettierungsgrades bzw. des Kontiguitätsvolumens f^{SCS} einzuhalten sind, um im semi-soliden Zustand die Bildbarkeit einer Suspension beizubehalten und überdies ein geeignetes Zusatzmaterial Z mit grenzflächenenergiesenkenden Eigenschaften zu wählen.

[0043] Die im vorangehenden Ausführungsbeispiel beschriebenen Aluminiumlegierungen mit einer Zusammensetzung ähnlich der Legierung mit der Bezeichnung EN AW-6082 nach der europäischen Norm EN 573-3 enthalten unter anderem eine Beimengung an Eisen, welches als dispersoidbildendes Element wirkt, d.h. im semi-soliden Zustand die Bildung von Körnern kleiner Korngrösse D fördert. Bei Verwendung anderer Metall-Legierungen X ist nebst dem besagten Zusatzmaterial Z erforderlichenfalls ein geeignetes dispersoidbildendes Element E beizumengen.

Bezugszeichenliste

[0044]

f^S	Festphasenanteil
f^L	Flüssigphasenanteil
F	Formfaktor der Festphase
D	Korngrösse
U	Kornumfang
A	projizierte Kornfläche
C^S	Kontiguität
f^{SCS}	Kontiguitätsvolumen
S^{SS}	Korngrenzenfläche zwischen der Festphase
S^{SL}	Phasengrenzenfläche zwischen Festphase und Schmelze
K	Kraft
ℓ	Weg
t	Haltezeit
Y	kritischer Wert des Kontiguitätsvolumens
Z	Zusatzmaterial
E	dispersoidbildendes Element

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung eines aus einer Metall-Legierung gebildeten Werkstoffes für eine nachfolgende Formgebung des Werkstoffes im semi-soliden Zustand, wobei man die Metall-Legierung (X), die als Hauptbestandteil Aluminium enthält, auf eine über Liquidus befindliche Anfangstemperatur

bringt und danach ein Zusatzmaterial (Z) zusetzt, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Zusatzmaterial (Z) Barium ist, dessen Gewichtsanteil zwischen 0,1 bis 0,8% der Metall-Legierung beträgt und das dazu befähigt ist, nach Überführung der mit dem Zusatzmaterial versetzten Metall-Legierung (X + Z) in den semi-soliden Zustand eine Grenzflächenenergie zwischen fester und flüssiger Phase zu reduzieren, wobei man den Mengenanteil des Zusatzmaterials (Z) so wählt, dass im semi-soliden Werkstoff bei einem Flüssigphasenanteil (F^L) von 15% bis 75% die Korngrösse (D) und der Skelettierungsgrad (F^{SCS}) während einer Haltezeit (t) bis zu 30 Minuten einen Wert von 0,3 nicht überschreitet, um die Bildbarkeit einer Suspension beizubehalten.

2. Verfahren nach Ansprüche 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man der Metall-Legierung (X) ein dispersoidbildendes Element (E) zusetzt, um die Bildung von Körnern kleiner Korngrösse (D) zu fördern.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** man als dispersoidbildendes Element (E) Eisen oder Chrom oder Titan oder Zirkon verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gewichtsanteil des dispersoidbildenden Elementes (E) zwischen 0.1% und 1% des Werkstoffes beträgt.

Claims

1. Process for producing a material which is formed from a metal alloy for subsequent shaping of the material in the semi-solid state, in which the metal alloy (X), which as its main constituent contains aluminium, is brought to a starting temperature which is above the liquidus point and then an additive material (Z) is added, **characterized in that** the additive material (Z) is barium, which forms between 0.1 and 0.8% by weight of the metal alloy and is able, after the metal alloy to which the additive material has been added (X + Z) has been converted into the semi-solid state, to reduce an interfacial energy between solid and liquid phases, the quantitative fraction of the additive material (Z) being selected in such a way that in the semi-solid material with a liquid phase fraction (F^L) of 15% to 75% the grain size (D) and the degree of skeleton formation (f^{SCS}), during a holding time (t) of up to 30 minutes, does not exceed a value of 0.3, in order to retain the ability to form a suspension.
2. Process according to Claim 1, **characterized in that** a dispersoid-forming element (E) is added to

the metal alloy (X) in order to promote the formation of grains with a small grain size (D).

3. Process according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the dispersoid-forming element (E) used is iron or chromium or titanium or zirconium.
4. Process according to Claim 3, **characterized in that** the dispersoid-forming element (E) forms between 0.1% and 1% by weight of the material.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un matériau constitué d'un alliage métallique, pour un formage ultérieur du matériau à l'état semi-solide, dans lequel on porte l'alliage métallique (X), qui contient en tant que principal composant de l'aluminium, à une température initiale supérieure au liquidus et on ajoute ensuite un matériau d'apport (Z), **caractérisé en ce que** le matériau d'apport (Z) est du baryum, dont la proportion en poids se situe entre 0,1 et 0,8 % de l'alliage métallique, et qui est capable, après passage de l'alliage métallique doté du matériau d'apport (X + Z) à l'état semi-solide, de réduire une énergie interfaciale entre la phase solide et la phase liquide, la proportion du matériau d'apport (Z) étant choisie de manière telle que, dans le matériau semi-solide dans le cas d'une proportion de phase liquide (F^L) de 15 % à 75 % la taille de grain (D) et le degré de squelettisation (F^{SCS}) pendant un temps de maintien (t) de jusqu'à 30 minutes ne dépasse pas une valeur de 0,3, afin de conserver la possibilité de constituer une suspension.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on ajoute à l'alliage métallique (X) un élément générateur de dispersoïde (E), afin de favoriser la formation de grains de petite taille de grain (D).
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'on emploie comme élément générateur de dispersoïde (E) du fer ou du chrome ou du chrome ou du titane ou du zirconium.
4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** la proportion en poids de l'élément générateur de dispersoïde (E) se situe entre 0,1 % et 1 % du matériau.

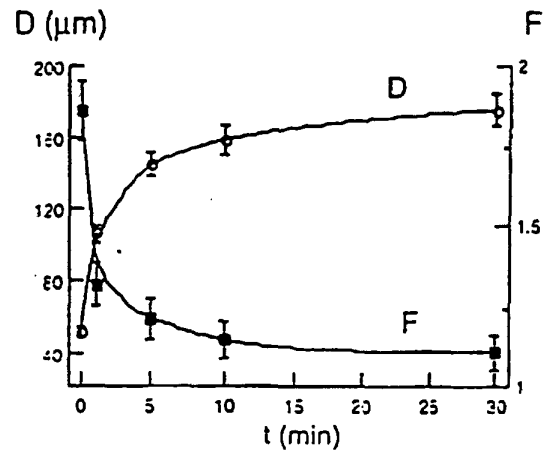


Fig. 1

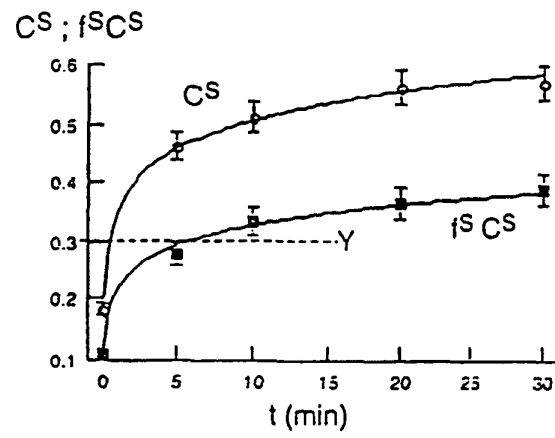


Fig. 2

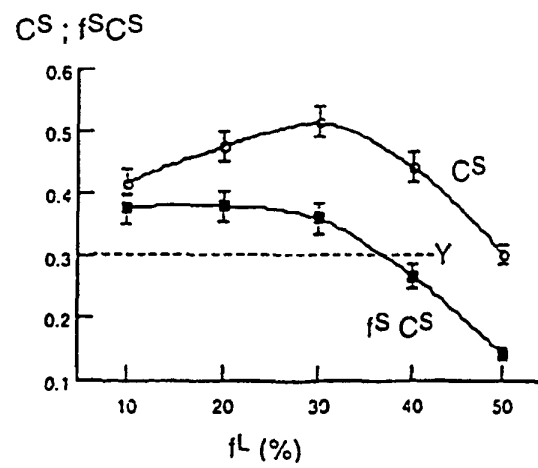


Fig. 3

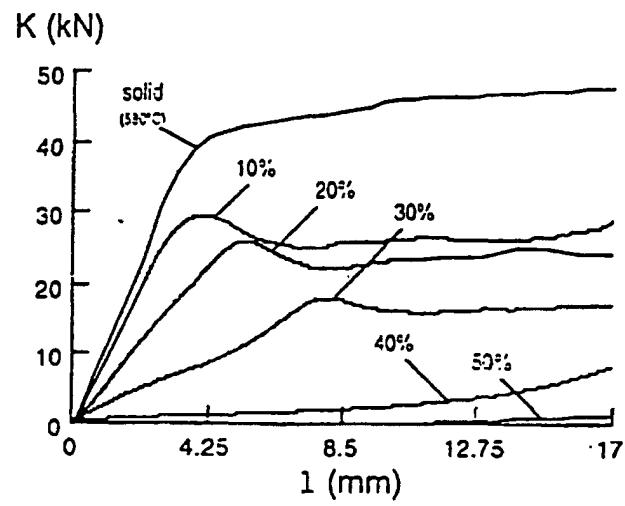


Fig. 4

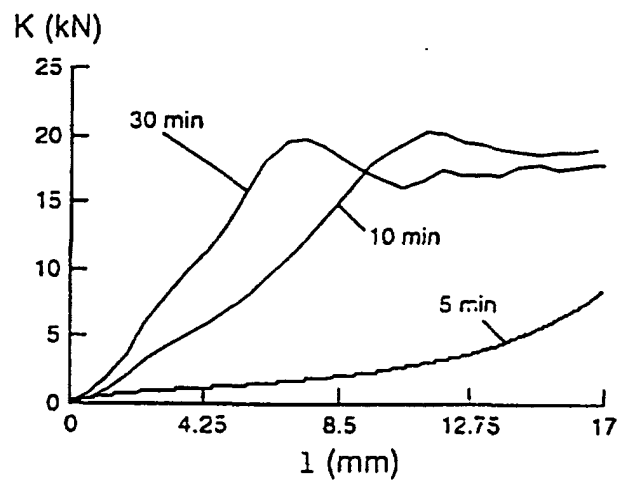


Fig. 5

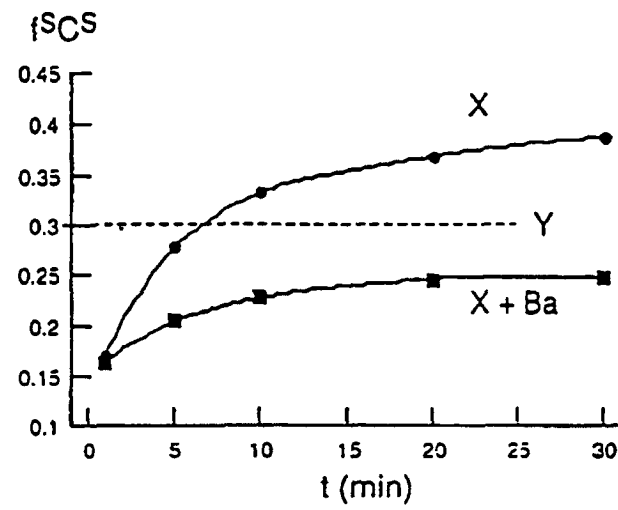


Fig. 6

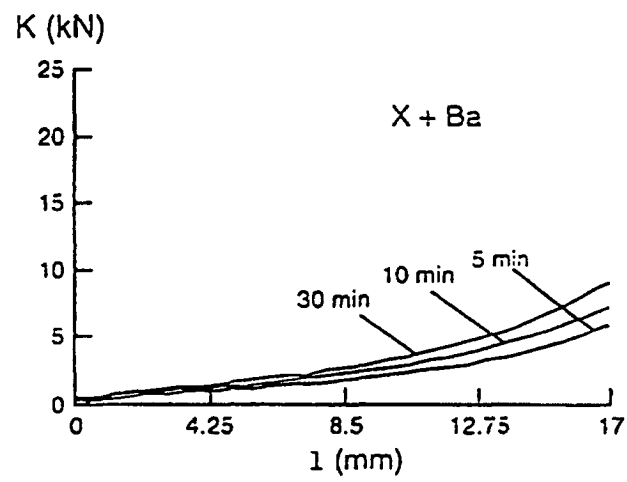


Fig. 7