

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 340 827 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

03.09.2003 Patentblatt 2003/36

(51) Int Cl.7: **C22C 21/00, C22C 21/02**

(21) Anmeldenummer: **03002574.6**

(22) Anmeldetag: **07.02.2003**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO

(30) Priorität: **14.02.2002 DE 10206035**

(71) Anmelder:

- **KS Aluminium-Technologie Aktiengesellschaft
74150 Neckarsulm (DE)**
- **KS Kolbenschmidt GmbH
74172 Neckarsulm (DE)**

(72) Erfinder:

- **Möding, Herbert, Dr.-Ing.
74177 Bd. Friedrichshall (DE)**
- **Steffens, Thomas, Dr. rer. nat.
74906 Bd. Rappenu-Zimmerhof (DE)**
- **Stenzel, Otto, Dr.-Ing.
71543 Wüstenrot (DE)**

(74) Vertreter: **Dreiss, Fuhlendorf, Steimle & Becker
Patentanwälte,
Postfach 10 37 62
70032 Stuttgart (DE)**

(54) **Aluminium-silizium-gusslegierung sowie daraus hergestellter kolben und gussstück**

(57) Die Erfindung hat eine Aluminium-Silizium-Gusslegierung zum Gegenstand mit 7 - 25 Gew.-% Silizium und mit einem geringen Magnesium-Anteil von 0,1 - 1,2 Gew.-% Magnesium, gegebenenfalls mit folgenden Legierungsbestandteilen:

$\text{Fe} \leq 1,2 \text{ Gew.}\%$

$\text{Cu} \leq 5,5 \text{ Gew.}\%$

$\text{Mn} \leq 1,2 \text{ Gew.}\%$

$\text{Ni} \leq 4 \text{ Gew.}\%$

$\text{Zn} \leq 2,5 \text{ Gew.}\%$

$\text{Pb} \leq 0,2 \text{ Gew.}\%$

$\text{Ti} \leq 0,2 \text{ Gew.}\%$

sonstige Verunreinigungen jeweils $\leq 0,1 \text{ Gew.}\%$, wobei die Legierung außerdem 0,01 bis 0,2 Gew.-% Vanadium und 0,0005 bis 0,01 Gew.-% (5 - 100 ppm) Beryllium umfasst.

EP 1 340 827 A1

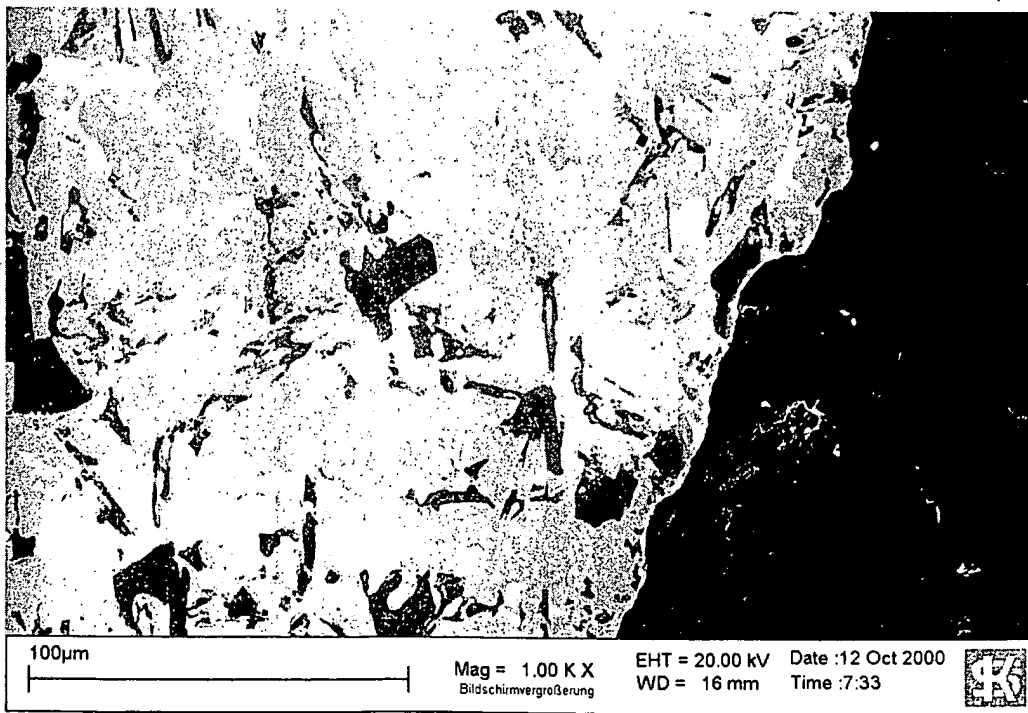


Fig 2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Aluminium-Silizium-Gusslegierung mit 7 - 25 Gew.-% Silizium und mit einem geringen Magnesium-Anteil von 0,1 - 1,2 Gew.-%.

[0002] Aus EP 0 967 294 A1 sind Aluminium-Magnesium-Gusslegierungen mit wenigstens 2,5 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 3,5 Gew.-% Magnesium und höchstens 2,5 Gew.-% Silizium bekannt. Bei diesen Aluminium-Magnesium-Legierungen mit hohem Magnesiumgehalt, der bei allen Ausführungsbeispielen über 5 Gew.-% liegt, kommt es an der Oberfläche der Metallschmelze nicht zur Ausbildung einer schützenden dünnen Aluminiumoxidhaut, welche den Sauerstoffeintritt in die Schmelze verhindert, sondern es baut sich eine dicke poröse Schicht, die sog. Krätze, auf, bei der es sich um eine Verbindung zweier Oxide, ein sog. Spinell, handelt, welches gebildet ist aus dem Oxid des Magnesiums (MgO) und Aluminiumoxid (Al_2O_3). Obschon diese Krätze sehr viel dicker ist als eine das Schmelzenbad schützende Aluminiumoxidhaut, ist sie porös und bleibt für den Eintritt und Durchtritt von Sauerstoff zur Schmelze durchlässig. Wenn ein solches Bad über längere Zeit steht, bspw. an Wochenenden, so können sogar Brocken dieser Krätze auf den Boden des Ofens absinken, so dass noch mehr Sauerstoff zur Oberfläche gelangen und mit Magnesium reagieren und zur weiteren Bildung einer Spinellschicht beitragen kann. Doch auch im Gießbetrieb muss die Ofenoberfläche fortlaufend von der Krätze befreit werden, womit ein Austrag von wertvoller Aluminiumschmelze und damit ein Kostennachteil verbunden ist.

[0003] Die Ausbildung der Krätze wurde bei derartigen Aluminium-Magnesium-Legierungen seit jeher durch Zusatz von Beryllium reduziert, man sprach von einer Erhöhung des Verkrätzungs Widerstands. Mit EP 0 967 294 A1 wurde erkannt, dass durch Zusatz von Vanadium geringere Mengen von Beryllium zugesetzt werden mussten, also der Verkrätzungs Widerstand durch geringere Beigaben an Beryllium erhöht werden konnte.

[0004] Die vorliegende Erfindung befasst sich hingegen mit Aluminium-Silizium-Legierungen mit demgegenüber sehr geringem Magnesiumgehalt von nur 0,1 - 1,2 Gew.-%.

[0005] Aus DE 30 41 942 A1 ist eine Aluminium-Silizium-Gusslegierung bekannt mit 4 - 12 Gew.-% Silizium, 0,6 - 1,3 Gew.-% Magnesium, Rest im wesentlichen Aluminium und unvermeidbare Verunreinigungen. Diese Legierung kann weiterhin als wahlfreie Komponente mindestens eines der folgenden Elemente enthalten: 0,05 - 0,2 Gew.-% Titan, 0,02-0,2 Gew.-% Vanadium, 0,01 - 0,1 Gew.-% Lithium, 0,001-0,005 Gew.-% Beryllium, 0,1 - 0,5 Gew.-% Chrom und/oder 0,02 - 0,2 Gew.-% Zirkon. Diese Stoffe sind in Aluminium schlecht löslich und haben einen geringen Diffusionskoeffizienten, sie bilden fein verteilte Ausscheidungen von intermetallischen Phasen, welche der Steigerung der Festigkeit dienen. Zur Erhöhung der Festigkeit war es in bekannter

Weise ausreichend, irgendeinen dieser Stoffe zuzugeben. Kein einziges einer Vielzahl von Ausführungsbeispielen und Vergleichslegierungen enthält Vanadium und Beryllium. Nur eine einzige Legierung (Tabelle 4, Legierung U bzw. AA) enthält 0,4 Gew.-% Vanadium. Zur Festigkeitssteigerung wird meist Titan allein verwandt.

[0006] Bei Aluminium-Silizium-Legierungen mit geringem Magnesiumgehalt von nur 0,1 - 1,2 Gew.-% war aufgrund der Affinität des Magnesiums zu Silizium von der Bildung von Mg_2Si auszugehen, wodurch die Festigkeit eines aus einer solchen Legierung vergossenen Gussstücks erhöht werden kann.

[0007] Eine Oxidhaut auf der Schmelze wirkt sich auf die Fließfähigkeit dieser Aluminium-Silizium-Legierung aber negativ aus, da die Oxidhäute beim Vergießen zerreißen und dabei einfallen und auch ständig neu gebildet werden. Dies führt zu Einschlüssen im Gußstück, die die Festigkeit beeinträchtigen. Außerdem tritt beim Vergießen ein hoher Verschleiß der Schlichte an den Gießformen auf, was zu einer Erhöhung der Oberflächenrauigkeit der mit Schlichte versehenen Gießformoberflächen führt und ferner dazu, dass der Schlichteauftrag bei den Gießformen häufig erneuert werden muß.

[0008] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ausgehend von einer gattungsgemäßen Aluminium-Silizium-Gusslegierung die Fließfähigkeit zu verbessern und den Schlichtever Verschleiß zu reduzieren.

[0009] Diese Aufgabe wird durch eine gattungsgemäße Aluminium-Silizium-Legierung mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

[0010] Es wurde erfindungsgemäß festgestellt, dass durch die Zugabe von 0,01 - 0,2 Gew.-% Vanadium und 0,0005 - 0,01 Gew.-% Beryllium (5 - 100 ppm) das Oxidationsverhalten der Legierung dahingehend geändert wird, dass die Oxidschicht trotz des geringen Magnesiumgehalts bei hohem Siliziumgehalt von einer fast stöchiometrisch reinen MgO-Schicht (eventuell unter Beteiligung von Beryllium) gebildet wird, die sich im Gegensatz zu Al_2O_3 -haltigen Oxidhäuten erheblich dünner ausbildet und dadurch die Fließfähigkeit der Legierung weniger behindert. Es wird eine sehr dünne sauerstoffhaltige Haut gebildet. Die Legierung zeigt beim Vergießen ein gutes Kurzzeitoxidationsverhalten. Dies bedeutet, dass beim Vergießen zwar die Oxidhaut auch zerreißt, jedoch nicht sofort wieder neu gebildet wird, da die Spurenelemente erst wieder durch Diffusion an die Oberfläche gelangen müssen. Beim Befüllen kann daher der Meniskus in der Gießform fortschreiten, und auch dünne Wandbereiche können ohne Oxidhauteinschlüsse gegossen werden. Der Schlichtever Verschleiß ist ebenfalls erheblich herabgesetzt. Besondere Bedeutung hat die Erfindung im Hinblick auf die Vergießbarkeit beim Stranggießen.

[0011] Die bei der erfindungsgemäßen Legierung gebildete Oxidhaut zeichnet sich nicht nur durch Ausbildung eines schützenden sauerstoffundurchlässigen

Abschlusses aus, sondern sie ist auch sehr viel dünner. Man fand daher beim Vergießen der erfindungsgemäß ausgebildeten Aluminium-Silizium-Legierung im Anguss überraschenderweise keinen Niederschlag von dicken Oxidhäuten, die von Zeit zu Zeit in aufwendiger Handarbeit entfernt werden mussten.

[0012] Es hat sich desweiteren als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die Legierung einen gegenüber üblichen Legierungen geringen Calcium-Gehalt aufweist. Üblicherweise liegt der Ca-Gehalt bei etwa 30 ppm. Wenn der Ca-Gehalt unterhalb von etwa 15 ppm, vorzugsweise unterhalb von 10 ppm liegt, so wurde festgestellt, dass dies zu einer weniger porösen Oxidhaut mit einer erhöhten Gas-Dichtigkeit führt.

[0013] Bevorzugte Ausführungsformen der Gusslegierung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

[0014] Des Weiteren betrifft die Erfindung einen Kolben für eine Verbrennungskraftmaschine, hergestellt aus einer Aluminium-Silizium-Gusslegierung nach einem oder mehreren der Patentansprüche, mit einem Kupfergehalt der Schmelze bzw. des Kolbens von 1,0 - 5,5 Gew.-%, vorzugsweise von 3 - 4,5 Gew.-% und einem Siliziumgehalt von 10 - 15 Gew.-%. Durch den Kupfergehalt im angegebenen Bereich erhöht sich die mechanische Festigkeit des Kolbens zusätzlich zur Ausbildung von Mg_2Si . Bei der Herstellung von Kolben liegt der Magnesiumgehalt der Schmelze zwischen 0,5 und 1,1, insbesondere zwischen 0,8 und 1,1 Gew.-%.

[0015] Die erfindungsgemäße Aluminium-Silizium-Gusslegierung eignet sich aber auch zum Vergießen von Gussstücken mit einem sehr geringen Kupfergehalt, vorzugsweise eines kupferfreien Gussstücks. Insbesondere Gussstücke zur Verwendung als Fahrwerksteile, die gegenüber Kolben höhere Dehnungsfähigkeit aufweisen müssen, werden mit einem Magnesiumgehalt von nur 0,2 - 0,6 Gew.-% vergossen. Durch diesen noch geringeren Magnesiumgehalt wird das Gussstück zwar weniger fest, aber damit auch weniger spröde und somit dehnfähig.

[0016] Weitere Merkmale, Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus den Patentansprüchen und aus der beiliegenden zeichnerischen Darstellung und nachfolgenden Beschreibung von Schliffbildern. In der Zeichnung zeigt:

Figur 1 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Oxidhaut im Schliff;

Figur 2 eine entsprechende Aufnahme unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Gusslegierung.

[0017] Figur 1 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer in einer Harzummhüllung 2 präparierten Oxidhaut 4 einer Aluminium-Silizium-Legierung mit 13 Gew.-% Silizium, 3,86 Gew.-% Kupfer, 0,95 Gew.-% Magnesium, 2,02 Gew.-% Nickel, 0,23 Gew.-% Mangan, 0,56 Gew.-% Eisen, 0,11 Gew.-% Zink und

0,055 Gew.-% Titan und 0,007 Gew.-% Vanadium sowie 61 ppm Phosphor.

[0018] Man erkennt in Fig. 1 eine 20 μm dicke Oxidhaut 4, die maßgeblich auf eine Spinellbildung von Magnesiumoxid MgO und Aluminiumoxid Al_2O_3 zurückzuführen ist.

[0019] Die Zusammensetzung der Aluminium-Silizium-Legierung, welche zu dem Schliffbild nach Fig. 2 führte, unterscheidet sich von der vorstehenden Gusslegierung dadurch, dass 0,114 Gew.-% Vanadium und 30 ppm Beryllium enthalten waren. Überraschenderweise wird hierdurch die Dicke der Oxidschicht auf den Bereich von 1 μm reduziert und die Schicht legt sich wie ein hauchdünner luft- und sauerstoffundurchlässiger Film über die Schmelzenoberfläche. Beim Vergießen derartiger erfindungsgemäßer Aluminium-Silizium-Gusslegierungen wird nicht nur ein geringerer Schmelzenanteil beim Entfernen der Oxidhaut verworfen, sondern auch die Gießwerkzeuge, insbesondere Kokillengießwerkzeuge müssen erst nach sehr viel längeren Zeitperioden aufwendig gereinigt werden.

Patentansprüche

1. Aluminium-Silizium-Gusslegierung mit 7 - 25 Gew.-% Silizium und mit einem geringen Magnesium-Anteil von 0,1 - 1,2 Gew.-% Magnesium, gegebenenfalls mit folgenden Legierungsbestandteilen:

$Fe \leq 1,2 \text{ Gew.-%}$

$Cu \leq 5,5 \text{ Gew.-%}$

$Mn \leq 1,2 \text{ Gew.-%}$

$Ni \leq 4 \text{ Gew.-%}$

$Zn \leq 2,5 \text{ Gew.-%}$

$Pb \leq 0,2 \text{ Gew.-%}$

$Ti \leq 0,2 \text{ Gew.-%}$

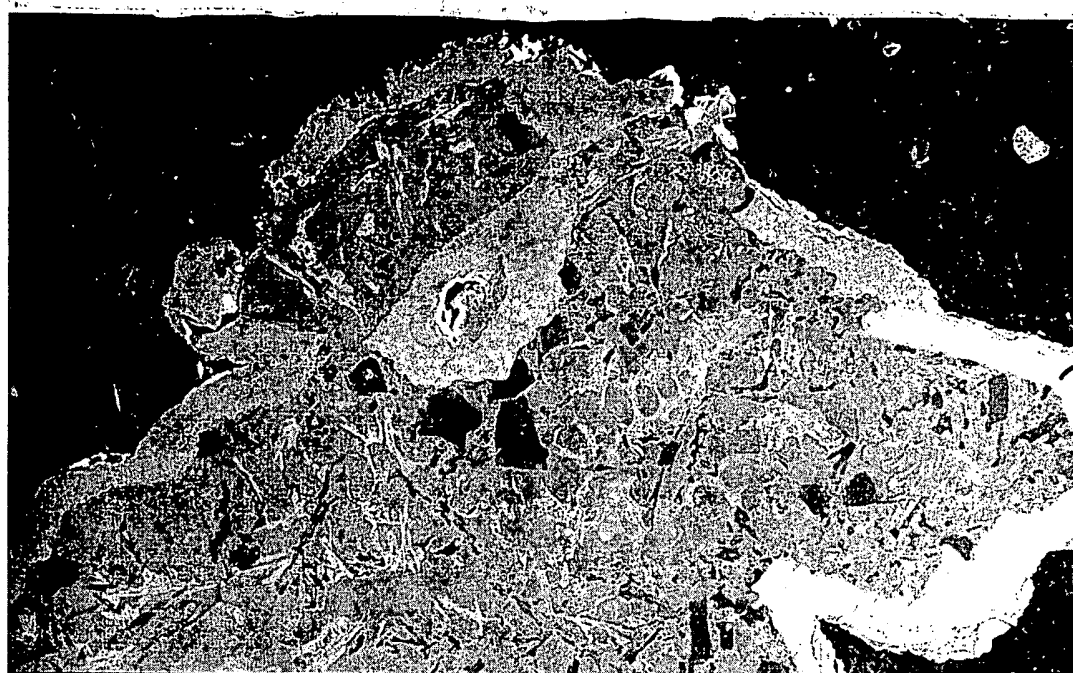
sonstige Verunreinigungen jeweils $\leq 0,1 \text{ Gew.-%}$ und in der Summe $< 1 \text{ Gew.-%}$, wobei die Legierung außerdem 0,01 bis 0,2 Gew.-% Vanadium und 0,0005 bis 0,01 Gew.-% (5 - 100 ppm) Beryllium umfasst.

2. Aluminium-Silizium-Gusslegierung nach Anspruch

1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Beryllium-Gehalt 0,0005 - 0,0035 Gew.-% (5-35 ppm) beträgt.

3. Aluminium-Silizium-Gusslegierung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Vanadium 0,05 bis 0,12 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,12 Gew.-%, beträgt. 5
4. Aluminium-Silizium-Gusslegierung nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Magnesium-Gehalt < 1 Gew.-% beträgt. 10
5. Aluminium-Silizium-Gusslegierung nach Anspruch 4, dass der Magnesium-Gehalt 0,4 - 0,65 Gew.-% beträgt. 15
6. Aluminium-Silizium-Gusslegierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Calcium-Gehalt bei höchstens 15 ppm, vorzugsweise bei höchstens 10 ppm liegt. 20
7. Kolben für Verbrennungskraftmaschine, hergestellt aus einer Aluminium-Silizium-Gusslegierung nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, mit einem Kupfergehalt in der Schmelze bzw. im Kolben von 1,0 - 5,5 Gew.-%, vorzugsweise von 3 - 4,5 Gew.-% Kupfer und einem Siliziumgehalt von 10 - 15 Gew.-%. 25
30
8. Kolben nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** Magnesium zu 0,5 bis 1,1 Gew.-%, vorzugsweise zu 0,8 - 1,1 Gew.-% in der Schmelze bzw. im Kolben enthalten ist. 35
9. Gussstück, insbesondere zur Verwendung als Fahrwerksteil, hergestellt aus einer Aluminium-Silizium-Gusslegierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 5, mit einem Kupfergehalt der Aluminium-Silizium-Legierung und des Gussstücks von weniger als 0,5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,2 Gew.-% und mit einem Magnesiumgehalt von weniger 0,6 Gew.-%, insbesondere von 0,2 - 0,6 Gew.-%. 40
45
10. Gussstück nach Anspruch 9, **gekennzeichnet durch** einem Siliziumgehalt von 10 - 15 Gew.-%.
11. Strangstück, hergestellt durch Stranggießen einer Aluminium-Silizium-Gusslegierung nach einem der Ansprüche 1 - 6. 50

55



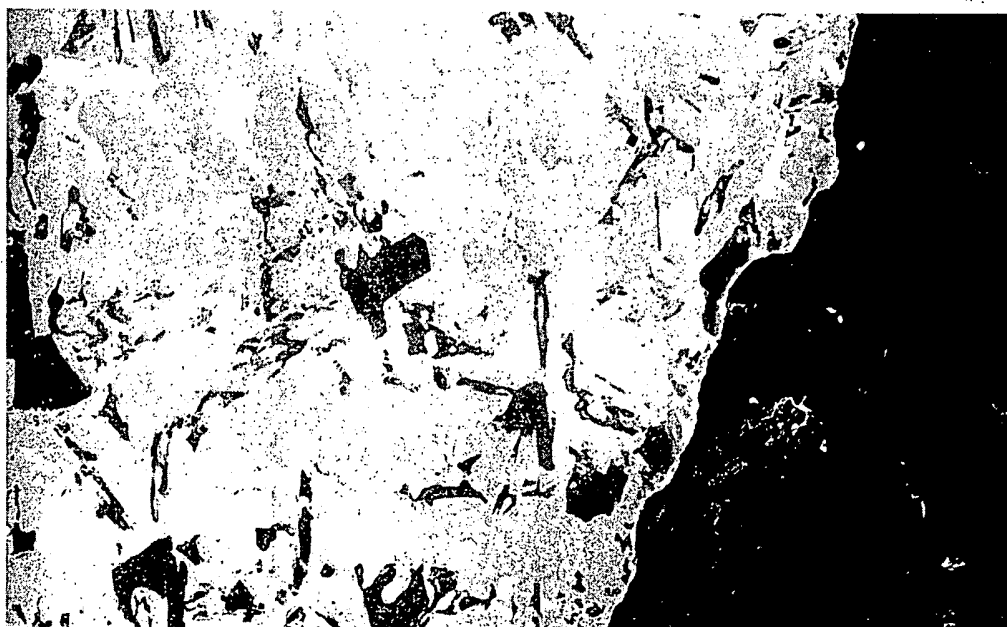
100µm

Mag = 500 X
Bildschirmvergrößerung

EHT = 20.00 kV
WD = 16 mm

Date :11 Oct 2000
Time :16:36

Fig 1



100µm

Mag = 1,00 K X
Bildschirmvergrößerung

EHT = 20.00 kV
WD = 16 mm

Date :12 Oct 2000
Time :7:33



Fig 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 00 2574

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A,D	GB 2 065 516 A (SHOWA ALUMINIUM IND) 1. Juli 1981 (1981-07-01) * Seite 4, Zeile 21 - Zeile 40 * * Beispiele U,AC; Tabelle 4 * * Beispiel AG; Tabelle 5 * * Ansprüche 8-11 *	1-11	C22C21/00 C22C21/02
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 05, 14. September 2000 (2000-09-14) -& JP 2000 054053 A (TOYOTA MOTOR CORP), 22. Februar 2000 (2000-02-22) * Zusammenfassung * * Beispiele 1,2,4-6; Tabelle 1 *	1-11	
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 539 (C-0782), 28. November 1990 (1990-11-28) -& JP 02 225635 A (MITSUBISHI ALUM CO LTD), 7. September 1990 (1990-09-07) * Zusammenfassung * * Beispiel 8; Tabelle 1 *	1-11	
A	--- US 5 996 471 A (HARA SOICHI ET AL) 7. Dezember 1999 (1999-12-07) * Spalte 1, Zeile 9 - Zeile 13 * * Beispiele 1-9; Tabelle 1 * * Beispiele 10-16; Tabelle 2 * * Ansprüche 1-8 *	1-11	
A	--- GB 388 109 A (SKODA WORKS PLZEN LTD COMPANY) 23. Februar 1933 (1933-02-23) * Seite 1, Zeile 10 - Zeile 16 * * Seite 1, Zeile 41 - Zeile 66 * * Beispiel 5; Tabelle 1 * * Seite 2, Zeile 1 - Zeile 5 * * Anspruch 1 *	1-11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 14. März 2003	Prüfer Gavriliu, A
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	

EPO FORM 1503 03.02 (P04C03)

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

EP 03 00 2574

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 Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-03-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 2065516	A	01-07-1981	JP	1021217 B	20-04-1989
			JP	1611953 C	30-07-1991
			JP	56069344 A	10-06-1981
			JP	1465595 C	10-11-1988
			JP	56069348 A	10-06-1981
			JP	63014059 B	29-03-1988
			JP	1465596 C	10-11-1988
			JP	56069346 A	10-06-1981
			JP	63014058 B	29-03-1988
			AU	572552 B2	12-05-1988
			AU	3271184 A	20-12-1984
			AU	576472 B2	01-09-1988
			AU	6410580 A	20-08-1981
			CA	1177679 A1	13-11-1984
			CA	1209825 A2	19-08-1986
			CA	1209826 A2	19-08-1986
			DE	3041942 A1	21-05-1981
			FR	2472618 A1	03-07-1981
			GB	2130941 A ,B	13-06-1984
			AU	569320 B2	28-01-1988
			AU	3271284 A	20-12-1984
			GB	2128914 A ,B	10-05-1984

JP 2000054053	A	22-02-2000	KEINE		

JP 02225635 3	A		KEINE		

US 5996471	A	07-12-1999	JP	11012674 A	19-01-1999
			DE	19829047 A1	07-01-1999

GB 388109	A	23-02-1933	KEINE		

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