



(11) **EP 1 919 645 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.04.2010 Patentblatt 2010/16

(51) Int Cl.:
B22D 27/00 (2006.01) B22D 17/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06778066.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2006/064809

(22) Anmeldetag: **28.07.2006**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2007/014916 (08.02.2007 Gazette 2007/06)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG METALLHALTIGER GUSSKÖRPER UND VORRICHTUNG DAFÜR**

PROCESS FOR PRODUCING METAL-CONTAINING CASTINGS, AND ASSOCIATED APPARATUS
PROCEDE POUR REALISER DES CORPS MOULES CONTENANT DU METAL, ET DISPOSITIF A CET EFFET

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR

• **VARGA Lajos K.**
1039 Budapest (HU)

(30) Priorität: **02.08.2005 DE 102005037982**

(74) Vertreter: **Rauschenbach, Marion**
Rauschenbach Patentanwälte,
Bienertstrasse 15
01187 Dresden (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.05.2008 Patentblatt 2008/20

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 0 800 879 DE-A1- 4 207 694
DE-A1- 19 950 037

(73) Patentinhaber: **Leibnitz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden e.V.**
01069 Dresden (DE)

(72) Erfinder:
• **ROTH, Stefan**
01189 Dresden (DE)
• **SCHULTZ, Ludwig**
01328 Dresden (DE)
• **STOICA Mihai**
01198 Dresden (DE)
• **BARDOS Andras**
2314 Halasztelek (HU)

• **JARDY A: "MODELISATION MATHEMATIQUE DU PROCEDE DE REFUSION A L'ARC SOUS VIDE MATHEMATICAL MODELLING OF THE VACUUM ARC REMELTING PROCESS" REVUE DE METALLURGIE, REVUE DE METALLURGIE, PARIS, FR, Bd. 100, Nr. 6, Juni 2003 (2003-06), Seiten 595-605, XP001177251 ISSN: 0035-1563**
• **ISHIDA M ET AL: "Fillability and imprintability of high-strength Ni-based bulk metallic glass prepared by the precision die-casting technique" MATERIALS TRANSACTIONS. JIM, SENDAI, JP, Bd. 45, Nr. 4, April 2004 (2004-04), Seiten 1239-1244, XP001247667 ISSN: 0916-1821**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 919 645 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete der Materialwissenschaften und der Verfahrenstechnik und betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus metallischen Gläsern und eine Vorrichtung zur Realisierung dieses Verfahrens.

[0002] Ein metallisches Glas ist eine metastabile Legierung, die im Gegensatz zu normalen kristallinen Materialien keine Fernordnung aufweist. Seine Struktur ist amorph und ähnelt der einer Flüssigkeit. Um den amorphen Zustand beim Abkühlen zu erhalten, müssen mehrere Bedingungen erfüllt sein. So müssen die Keimbildung und das Keimwachstum unterdrückt werden, um die Struktur der Flüssigkeit einzufrieren. Um dies zu realisieren, muss die metallische Schmelze sehr schnell abgekühlt werden, beispielsweise durch Kontakt mit der Oberfläche eines sehr gut wärmeleitenden Kühlkörpers. Die Güte des Wärmekontaktes und Dicke und Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeitsschicht bestimmen die Abkühlrate.

[0003] Ein bekanntes und weit verbreitetes Verfahren, um Metalle und auch massive metallische Gläser zu gießen, ist der Abguss in kalte Kokillen. Dabei wird die Schmelze durch unterschiedliche Maßnahmen in die Kokille gezwungen und erstarrt dort in der durch die Kokille vorgegebenen Form.

[0004] Um im Falle von metallischen Gläsern hohe Abkühlraten zu erzielen, wird die Kokille aus gut wärmeleitendem Material hergestellt. Der Gießvorgang erfolgt dabei sehr schnell. Zunächst wird das Metall in einem Tiegel aufgeschmolzen, und anschließend wird die Schmelze durch Gasdruck oder Fliehkraft in die Form gezwungen.

[0005] Um einen guten Wärmekontakt zwischen der metallischen Schmelze und der Kokille, vorteilhafterweise aus Kupfer, zu gewährleisten, muss die Oberfläche der Form sehr sauber sein. Dies kann durch mechanisches Säubern und Beizen leicht realisiert werden. Außerdem sollte die Schmelze die Form gut benetzen. Die Benetzung hängt im Wesentlichen von der Viskosität und Grenzflächenspannung der Schmelze gegenüber der Kupferkokille und gegenüber der Umgebungsatmosphäre ab. Die Viskosität hängt sehr stark von der Temperatur ab. Sie nimmt exponentiell mit zunehmender Temperatur ab, während die Grenzflächenspannungen linear mit zunehmender Temperatur abnehmen. Kleine Werte von Viskosität und Grenzflächenspannung wie sie für eine gute Benetzung und für eine gute Füllung der Form anzustreben sind, können prinzipiell durch eine hohe Temperatur eingestellt werden. Allerdings bedingt eine Temperaturerhöhung auch eine höhere abzuführende Wärmemenge, was zu einer geringeren Abkühlgeschwindigkeit führt und deshalb nicht anzustreben ist. Ein Überhitzen der Schmelze führt beim Gießen kristalliner Legierungen zur guten Füllung der Form, aber beim Gießen metallischer Gläser ist die Überhitzung zu vermeiden, um den amorphen Zustand einfrieren zu können.

[0006] Es ist außerdem bekannt, dass Verunreinigungen

der Schmelze mit Sauerstoff die Herstellbarkeit metallischer Gläser beeinträchtigt und deren Eigenschaften verschlechtert. Dieser Effekt wird durch heterogene Keimbildung an Oxidteilchen in der Schmelze erklärt. Eine Methode zur elektrochemischen Reinigung der Schmelze vor dem Abguss durch einen Stromfluss zwischen einer auf der Schmelze schwimmenden Schlacke und der Metallschmelze wurde von S. Bossuyt et al., Master. Sci. Eng. A 375-377 (2004) 240-243 beschrieben.

[0007] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe eines Verfahrens zur Herstellung von Gusskörpern an metallischen Gläsern und einer Vorrichtung dafür, bei denen neben hohen Abkühlraten auch eine gute Formausfüllung beim Gießen ohne Überhitzen einer metallhaltigen Schmelze erreicht wird.

[0008] Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebenen Erfindungen gelöst. Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0009] Durch das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung wird eine gute Formausfüllung bei hohen Abkühlraten erreicht, ohne die metallhaltige Schmelze zu überhitzen. Das Anlegen der elektrischen Spannung zwischen der metallhaltigen Schmelze und der elektrisch leitfähigen Gussform mindestens während der Einbringung in die Gussform wird die Grenzflächenspannung der metallhaltigen Schmelze erniedrigt. Dies führt zu einem guten thermischen Kontakt zwischen metallhaltiger Schmelze und der elektrisch leitfähigen Gussform, wodurch eine vollkommene Füllung der Gussform erreicht wird, ohne die metallhaltige Schmelze zu überhitzen. Auch sind mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und Vorrichtung kompliziertere Formteile beispielsweise aus massiven metallischen Gläsern leichter und in größeren Abmessungen herzustellen.

[0010] Das Einbringen der metallhaltigen Schmelze in die Gussform erfolgt in einem geschlossenen System unter Intertgasatmosphäre. Die induktiv erschmolzene metallhaltige Schmelze wird durch Überdruck der Atmosphäre, beispielsweise Argonatmosphäre, in die Form gepresst.

Die Spannung kann je Formgebungsvorgang oder auch während eines Formgebungsvorganges verändert werden. Dabei ist ein Kurzschlussstrom zwischen metallhaltiger Schmelze und elektrisch leitender Gussform vorbestimmt.

[0011] Hauptvorteil der erfindungsgemäßen Lösung ist die gezielte Veränderbarkeit des Benetzungsverhaltens zwischen Schmelze und Form ohne Überhitzung der Schmelze so, dass die Schmelze die Form besser benetzt und der Kontakt zwischen Schmelze und Form homogener wird. Je nach Art der Schmelze ergeben sich für verschiedene Werkstoffe spezifische Eigenschaftsverbesserungen.

[0012] Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung besteht darin, dass durch das Anlegen der elektrischen Spannung während des Formgebungsvorganges

bei weichmagnetischen Werkstoffen die Koerzitivfeldstärke der hergestellten Gusskörper kleiner und deren Magnetisierung höher ist. Dies wird erreicht durch geringere innere Spannungen während der Formgebung, was auf die homogenere Abkühlung zurückzuführen ist und dann zu verbesserten magnetischen und mechanischen Eigenschaften des erfindungsgemäß hergestellten Produktes führt. Außerdem werden komplexe Formen besser ausgeformt und die erfindungsgemäß hergestellten Produkte auch werden mechanisch fester.

[0013] Im Weiteren wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

[0014] Aus 100 g einer FeCPBSiMn-Legierung (Gusseisen mit Bor- und Phosphorzusatz) wird in einem Induktionsofen unter Argonatmosphäre eine metallische Schmelze hergestellt. In die metallische Schmelze reicht eine Wolfram-Elektrode hinein, die mit einer Spannungsquelle verbunden ist. Unter dem Induktionsofen ist eine Kupferkokille angeordnet, die Aussparungen zur Ausformung einer gegossenen Ringscheibe enthält. Es soll eine Ringscheibe mit den Abmessungen, innerer Durchmesser = 18 mm, äußerer Durchmesser = 26 mm, Dicke = 1 mm, gegossen werden. Die Kupferkokille ist ebenfalls mit der Spannungsquelle elektrisch leitend verbunden. Nach Anlegen der Spannung von 230 V wird die Ausflussöffnung im Induktionsofen geöffnet. Gleichzeitig wird ein Argonüberdruck von 200 kPa angelegt. Dadurch wird die metallische Schmelze in die Aussparung in der Kupferkokille gedrückt und füllt diese aufgrund der geringeren Oberflächenspannung vollständig aus. Nach dem Abkühlen und Öffnen der Kupferkokille liegt eine vollständige Ringscheibe mit den gewünschten Abmessungen vor.

Beispiel 2

[0015] Die Legierung $\text{Fe}_{65,5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5,5}$ kann nach den Verfahren des Standes der Technik nicht amorph zu einer Ringscheibe gegossen werden. Gemäß dem Verfahren nach Beispiel 1 kann nun aus dieser Legierung eine vollständige Ringscheibe hergestellt werden, wobei das Produkt in amorpher Form vorliegt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Gusskörpern aus metallischen Gläsern, bei dem eine metallhaltige Schmelze in einem Induktionsofen aufgeschmolzen und diese Schmelze in einem geschlossenen System mit Überdruck der Inertgasatmosphäre in eine darunter angeordnete Kupferkokille eingebracht wird, nach Anlegen einer Spannung zwischen einer in die Schmelze ragenden Elektrode und der Kupferkokille die Ausflußöffnung in dem Induktionsofen

geöffnet und durch Anlegen des Überdruckes die Schmelze in die Kupferkokille überführt wird, so dass durch die Grenzschicht zwischen Schmelze und Kupferkokille ein voreingestellter Strom fließt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die metallhaltige Schmelze zu mehr als 50 Ma.-% aus einem Metall besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als metallhaltige Schmelze aufgeschmolzene amorphe Metalle eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem an der Spannungsquelle eine Spannung von 0.5 V bis 42 V abgenommen wird.
5. Vorrichtung zur Herstellung von Gusskörpern aus metallischen Gläsern, umfassend einen Induktionsofen mit einer Ausflußöffnung, einer darunter angeordneten Kupferkokille, einer Elektrode in dem Induktionsofen, und einer Spannungsquelle, die mit der Elektrode und der Kupferkokille elektrisch leitend verbunden ist.
6. Vorrichtung nach Anspruch 5, bei dem die metallhaltige Schmelze über eine Wolfram-Elektrode mit einer Spannungsquelle verbunden ist.

Claims

1. Process for producing castings from metallic glasses, in which a metal-containing melt is melted in an induction furnace and this melt is introduced in a closed system with superatmospheric pressure of the inert gas atmosphere into a copper mould arranged thereunder, after application of a voltage between an electrode protruding into the melt and the copper mould the outflow opening in the induction furnace is opened and the melt is transferred into the copper mould by applying the superatmospheric pressure, so that a preset current flows through the boundary layer between the melt and the copper mould.
2. Process according to Claim 1, in which over 50% by mass of the metal-containing melt is a metal.
3. Process according to Claim 1, in which melted amorphous metals are used as the metal-containing melt.
4. Process according to Claim 1, in which a voltage of from 0.5 V to 42 V is tapped at the voltage source.
5. Apparatus for producing castings from metallic glasses, comprising an induction furnace with an outflow opening, a copper mould arranged thereunder,

an electrode in the induction furnace, and a voltage source, which is connected in an electrically conducting manner to the electrode and the copper mould.

5

6. Apparatus according to Claim 5, in which the metal-containing melt is connected to a voltage source by way of a tungsten electrode.

10

Revendications

1. Procédé pour fabriquer des corps moulés en verres métalliques, dans lequel un bain contenant du métal est fondu dans un four à induction et ce bain fondu est introduit dans un moule en cuivre sous-jacent dans un système fermé avec une surpression de l'atmosphère de gaz inerte, l'ouverture d'écoulement dans le four à induction est ouverte après l'application d'une tension entre une électrode plongeant dans le bain fondu et le moule en cuivre, et le bain fondu est transféré dans le moule en cuivre par application de la surpression, de telle manière qu'un courant prééglé circule à travers la couche limite entre le bain fondu et le moule en cuivre. 15 20 25
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le bain contenant du métal se compose d'un métal à raison de plus de 50 % en masse. 30
3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on utilise des métaux amorphes fondus comme bain fondu contenant du métal. 35
4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on prélève à la source de tension une tension de 0,5 V à 42 V. 40
5. Dispositif pour fabriquer des corps moulés en verres métalliques, comprenant un four à induction avec une ouverture d'écoulement, un moule en cuivre disposé en dessous de celui-ci, une électrode dans le four à induction, et une source de tension, qui est en liaison électrique conductrice avec l'électrode et le moule en cuivre. 45
6. Dispositif selon la revendication 5, dans lequel le bain contenant du métal est relié à une source de tension par l'intermédiaire d'une électrode de tungstène. 50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **S. Bossuyt et al.** *Master. Sci. Eng. A*, 2004, vol. 375-377, 240-243 [0006]