

Bornitrid als feuerfester Werkstoff im Aluminiumguss

C. Klöpfer,
T. Jüngling,
G. Heuts

Mit einer neuen Generation von Bornitrid-Schichten stellt die Kemptener ESK Ceramics GmbH & Co. KG in Kempten der Gießerei-Industrie maßgeschneiderte Materialien zur Verfügung, die beispielsweise Gießrinnen, -tischen, -löffeln, Werkzeugen und Tiegeln einen bisher unerreichten Schutz vor aggressiven Aluminiumschmelzen gewähren. Ausschlaggebend für den Fortschritt in der Gießereitechnologie ist unter anderem ein neuartiger nanoskaliger Binder, mit dem sich erstmals fest haftende Bornitrid-Schichten auf unterschiedlichen Materialien herstellen lassen.

► Auf grund seiner geringen Dichte hat sich Aluminium als einer der wichtigsten Werkstoffe mit einer einzigartigen Einsatzbreite etablieren können. So erstrecken sich die Anwendungen des Leichtmetalls von der Verpackungsindustrie über den Fahrzeugbau bis hin zur Luft- und Raumfahrt. Hinzu kommt, dass in Legierungen mit diversen Metallen, wie zum Beispiel Magnesium oder auch Silizium, in Strangpressprofilen Festigkeiten erreicht werden, die jenen von Stahl nur wenig nachstehen.

Das elektrochemisch hergestellte Metall fällt in den Aluminiumhütten und gießereien als rund 700 °C heiße Flüssigkeit an. Weil diese Schmelze sehr aggressiv ist, muss sie vom Untergrund getrennt werden. Zum einen, um einem Verschleiß der verwendeten Geräte und Gefäße entgegenzuwirken, zum anderen, um die Verunreinigung des Aluminiums durch eingelöste Fremdmaterialien zu verhindern. Dies betrifft unter anderem die in Gießereien eingesetzten Rinnen, Schmelztiegel, Gießlöffel, Kokillen und Rohre. Um eine Korrosion der mit der Aluminiumschmelze in Berührung kommenden Oberflächen zu verhindern, ist eine Beschichtung erforderlich. Die Qualität dieser Oberflächen entscheidet

nicht nur über die Standzeiten der eingesetzten Geräte und Werkzeuge, sondern sie beeinflusst zugleich maßgeblich die Qualität der resultierenden Gussstücke sowie deren mechanische und physikalische Eigenschaften.

Ein typisches Beispiel liefert der Transport des flüssigen Aluminiums in Gießereien, der in der Regel über Rinnen mit einer feuerfesten Auskleidung erfolgt. Letztere verfügen naturgemäß über eine schlechte Wärmeleitfähigkeit, wodurch ein rasches Auskühlen der Schmelze verhindert wird. Allerdings bildet sich an der Oberfläche des heißen Aluminiums rasch eine dünne Oxidhaut. Um eine Verklebung dieser Schicht mit dem Untergrund zu verhindern, ist die Zugabe eines Trennmittels erforderlich. In der Gießereipraxis wird häufig Knochenmehl eingesetzt, das zwar über die erforderlichen Trenneigenschaften verfügt, aufgrund seiner schlechten Haftung aber immer wieder neu eingebracht werden muss, da es im Aluminiumstrom „mitgerissen“ wird.

Bornitrid als Alternative zu Knochenmehl

Als Alternative zum Knochenmehl bieten sich Beschichtungen aus keramischen Werkstoffen an. Diese sogenannten „Schichten“,



Bild 1. Gießtisch für die Aluminiumbillet-Produktion beschichtet mit EKamold® Cast-C vor dem Einsatz und dem ersten Abguss



Bild 2. Gießtisch für die Aluminiumbillet-Produktion beschichtet mit EKamold® Cast-C nach insgesamt 16 Abgüssen

die in flüssiger Form aufgetragen werden und nach dem Trocknen einen festen Überzug ergeben, sollten eine hohe thermische und chemische Stabilität aufweisen und darüber hinaus eine ähnliche thermische Ausdehnung wie der Untergrund aufweisen, um ein Abplatzen der Schicht zu verhindern.

Christiane Klöpfer
(ESK Ceramics GmbH & Co. KG, Deutschland),

Dr. Thomas Jüngling
(Ceradyne, Inc., Californien/USA)

Guido Heuts
(Ceranex BV., Niederlande)



Bild 3. Gießtisch für Aluminiumbillet-Produktion beschichtet mit EKamold® Cast-C vor dem Einsatz

Ein Material, das diese Voraussetzungen geradezu optimal erfüllt, ist Bornitrid (BN). Aufgrund der graphitähnlichen chemischen Struktur (siehe Kasten) ist BN hervorragend als Trenn- und Schmiermittel geeignet. Im Gegensatz zu Graphit, der an der Luft bereits oberhalb von 500 °C oxidiert wird, zeichnet sich Bornitrid durch eine hohe thermische Stabilität aus, die eine Verarbeitung bis über 900 °C ermöglicht. Damit ist Bornitrid in dem für den Leichtmetallguss relevanten Temperaturbereichen thermisch vollkommen stabil.

Eine für den Gießereibetrieb besonders interessante Eigenschaft ist die schlechte Benetzbarkeit seiner Oberfläche durch flüssiges Aluminium und andere Metallschmelzen. Diese haften nicht auf der glatten Oberfläche, sondern perlen wie Wassertropfen von einer Lotusblüte ab.

Die Benetzung von keramischen Stoffen durch Schmelzen wird üblicherweise durch die Angabe eines Benetzungswinkels beschrieben. Hierbei wird der Kontaktwinkel eines Schmelzetropfens auf dem Substrat durch Anlegen einer Tangente gemessen. Große Winkel von über 90° bedeuten eine schlechte Benetzbarkeit,

kleine Winkel von weniger als 90° dagegen eine gute Benetzbarkeit. Bei einer Temperatur von 900 °C weist Bornitrid einen Benetzungswinkel von 160° auf, was einer sehr schlechten Benetzbarkeit entspricht.

Diese an sich hervorragende Eigenschaft ist aber auch mit einem Nachteil verbunden, denn die mangelnde Benetzbarkeit der plättchenförmigen BN-Partikel beeinflusst auch deren Haftung auf den zu beschichtenden Substraten, wie keramischen Rinnen, Gießblöfeln, Tiegeln, Kokillen oder Metallformen. Zur Verbesserung der Haftungseigenschaften müssen daher zusätzlich feuerfeste Bindemittel eingesetzt werden. Diese Bindemittel übernehmen in Schichten die Aufgabe, sowohl BN-Partikel untereinander als auch auf dem Substrat zu binden. Bisher wurden als Feuerfestbinder vor allem Schichtsilikate, Monoaluminiumphosphat oder Magnesiumsilikat eingesetzt.

Hohe Haftung durch Nanopartikel

Die bisher auf dem Markt verfügbaren Binder sind für den Gießereibetrieb nicht ideal. Ein wesentlicher Nachteil besteht darin, dass diese nur zum Auftragen



Bild 4. Gießtisch für Aluminiumbillet-Produktion beschichtet mit EKamold® Cast-C nach dem Einsatz

dünnen Schichten geeignet sind, da sonst bei schnellen Temperaturwechseln die Gefahr des Abplatzens besteht.

Auf der Suche nach verbesserten Hochtemperaturbindern ist man bei ESK auf Sol-Gel-Systeme gestoßen,

Weshalb Bornitrid graphitähnliche Eigenschaften aufweist

Bornitrid, eine synthetisch hergestellte Substanz mit der chemischen Formel BN, ist eine Art „anorganischer Kohlenstoff“. So erinnert BN hinsichtlich seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften sehr stark an Graphit, weil beide Verbindungen im gleichen Schichtgitter mit nahezu identischen Abmessungen kristallisieren. Die Substitution je zweier benachbarter Kohlenstoffatome des Graphitgitters durch ein Stickstoff- und Boratom ist deshalb möglich, weil zwei Kohlenstoffatome zusammen ebenso viele Elektronen aufweisen, wie ein Bor-Stickstoff-Paar. Graphit und BN sind demnach miteinander isoster, was sich wie bei anderen „isosteren Paaren“ wie beispielsweise Stickstoff und Kohlenmonoxid oder Distickstoffoxid und Kohlendioxid in einer auffälligen physikalischen und chemischen Ähnlichkeit dokumentiert. So lässt sich das graphitähnliche α -BN bei Temperaturen um 1600 °C und 50.000 bar in Analogie zum Kohlenstoff in zwei diamantanaloge kubische Hochdruckmodifikationen verwandeln, die über eine ähnliche Härte wie der Diamant verfügen.

Ein gravierender Unterschied zwischen Graphit und BN besteht allerdings darin, dass letzteres weiß ist und den elektrischen Strom nicht leitet.

Das hängt damit zusammen, dass BN im Gegensatz zum Graphit über keine frei beweglichen π -Elektronen verfügt, da dessen „überschüssige“ Elektronen aufgrund der Ungleichartigkeit der Gitterpartner als „einsame“ Elektronenpaare am Stickstoff fixiert sind.

In Form des hexagonalen graphitähnlichen Bornitrids, der häufigsten Anwendung, besitzt das schneeweiße Material eine außerordentliche thermische und chemische Beständigkeit. Zugleich verfügt das gut wärmeleitfähige, aber elektrisch isolierende Bornitrid auch über eine hohe Schmierfähigkeit.

Diese einzigartige Kombination eröffnet ein weites Feld von Anwendungen, bei denen das Material oftmals zur entscheidenden Verbesserung von High-End-Produkten beiträgt oder diese erst ermöglicht. Auf diese Weise erstreckt sich das Spektrum der Einsatzmöglichkeiten von der elektrischen Isolation in Hochtemperaturöfen bis hin zu Anwendungen im Bereich der Kosmetikindustrie.

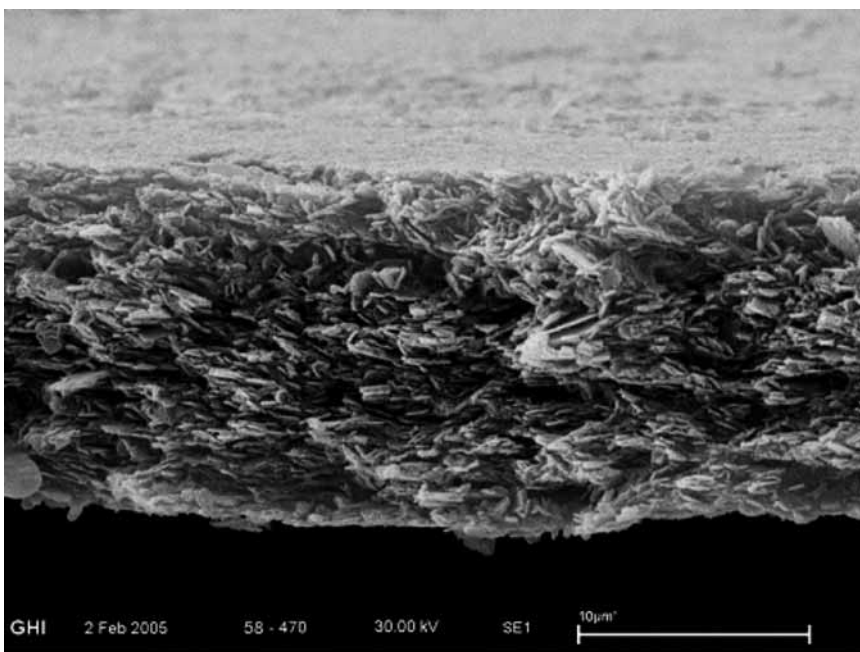


Bild 5. REM-Aufnahme des plättchenförmigen Schichtaufbaus von EKamold® Cast-C Coating



Bild 6. Tiegel mit einer langanhaltenden EKamold® Cast Bornitrid-Schichte

die mit nanoskaligen Partikeln verstärkt werden.

Das inzwischen patentierte Bindersystem in der Bornitrid-Schichte für die Gießerei-Industrie unter dem Markennamen EKamold® Cast-C stellt für den Hochtemperaturbereich eine echte Innovation dar. So entfaltet das System im Gegensatz zu traditionellen Bindern ähnlich wie ein Zweikomponentenkleber erst im Zuge einer Wärmebehandlung seine Wirksamkeit, bei der sich eine sowohl hochtemperaturfeste als gleichzeitig auch abriebfeste Schicht ausbildet. Im Vergleich zu auf herkömmlichem Bornitrid basierten Beschichtungen bietet diese Produktinnovation bisher unerreichte Standzeiten bei gleichzeitig einfacher Applikation und geringsten Anforderungen an den Untergrund.

Beschichtungen lassen sich reparieren

Auch verarbeitungstechnische Vorteile sprechen für den Einsatz von Bornitrid.

So lassen sich BN-Schichten durch Sprühen, Streichen oder Tauchen auftragen. Obwohl BN-Schichten bereits bei wenigen Mikrometern Dicke ihre Schutzwirkung entfalten, sind die neuen Bornitrid-Schichten von ESK auch noch bis zu 1 mm Schichtdicke rissfrei auftragbar. Das bedeutet, der Auftrag der Schichte ist problemlos und erfordert keine Vorkenntnisse.

Das Einsatzgebiet der neuen Schichte erfasst alle Anwendungen, bei denen flüssiges Aluminium verarbeitet wird. Entsprechend erstreckt sich die Palette der Anwendungen von kompakten Aluminiumbarren bis hin zu Aluminium-Autofelgen und -motoren.

Die neu entwickelte BN-Schichte EKamold® Cast-C für keramische Untergründe von ESK eröffnet darüber hinaus erstmals auch die Möglichkeit, beschädigte Schichten und Risse in der Unterlage zu reparieren. Während „klassische Schichten“ im Falle einer Beschädigung in einem arbeitsaufwendigen Prozess zunächst entfernt und anschließend neu aufgetragen werden müssen, lassen sich auf diese Weise – beispielsweise ganz einfach mit einem Pinsel – kostengünstig Risse ausbessern.

Keine Sedimentation durch Thixotropie

„Klassische BN-Schichten“ haben generell ein Problem der Sedimentation der Bornitrid-Feststoffpartikel und müssen sehr sorgfältig aufgerührt werden, um Entmischungen, die eine Änderung der Eigenschaften hervorrufen, zu verhindern.

Hier zeigt die neue ESK-Schichte eine weitere Besonderheit, denn die wird bei längerem Stehen zwar fest, lässt sich aber durch Umrühren oder Schütteln leicht wieder verflüssigen –



Bild 8. Christiane Klöpfer (Sales Manager), ESK-Expertin unter anderem für Bornitrid-Beschichtungen

eine physikalische Eigenschaft, die als Thixotropie bezeichnet wird.

Lebensdauer von Bornitrid-Beschichtungen

Anwender heben die große Abriebfestigkeit der neuen BN-Schlichte EKamold® Cast-C hervor. In der Vergangenheit verwendete Beschichtungen wurden vom Aluminiumstrom bisher immer mitgerissen, das neue Produkt haftet dagegen viel besser und muss entsprechend weniger oft nachträglich aufgetragen werden. Wenn das flüssige Aluminium keine Chance hat, den Untergrund anzugreifen, wird die Lebensdauer der Schichten deutlich vergrößert. Dadurch können die Stillstandzeiten erheblich verringert werden. Unter dem Strich bedeutet dies für den Aluminiumverarbeiter eine deutlich erhöhte Wirtschaftlichkeit durch Zeiterparnis und Produktivitätsgewinn. Diese verbesserte Eigenschaft dokumentiert sich in den Ergebnissen der Qualitätskontrolle.

Flexibilität

Ungeachtet ihrer hohen mechanischen Stabilität zeichnet sich die neue BN-Schlichte EKamold® Cast-C auch durch ein hohes Maß an Flexibilität aus. Um die scheinbar in Widerspruch befindlichen Werkstoffeigenschaften zu vereinen, wurde der BN-Schlichte neben dem Binder noch eine dritte Komponente einverleibt. Bei der ebenfalls patentierten Innovation handelt es sich um einen Zusatz, der den Schichten eine bisher unerreichte Elastizität verleiht.

Flexibilität gilt auch für die Haftfestigkeit des Binders bezüglich des zu beschichtenden Untergrundes, der glatt oder porös sein kann. Diese zusätzliche Eigenschaft ermöglicht es, sogar Graphitteile erstmalig zu beschichten, die in Aluminiumbetrieben zum Einsatz kommen. Dazu gehören beispielsweise Rotoren für Entgasungsröhre oder mit Bornitrid beschichtete Thermoelementschutzrohre aus Graphit. Die speziell für diese graphithaltigen Unter-

Über ESK

ESK, ein Tochterunternehmen der Ceradyne Inc., ist der Partner für wegweisende Produkte aus keramischen Werkstoffen. Mit Erfahrung und Innovationskraft in den Anwendungsfeldern Hochleistungskeramik, keramische Pulver, Borverbindungen und Funktionale Schichten realisiert man neue technische Lösungen für anspruchsvolle Anwendungen.

Die Entwicklung am Standort Kempten setzt im Dialog mit den Kunden unser umfassendes Know-how über Werkstoffe und deren Einsatzmöglichkeiten in wirtschaftliche Lösungen um. An zwei Produktionsstandorten, Kempten (D) und Bazet (F), fertigt ESK mit international zertifizierten Prozessen kundenspezifische Produkte mit der gleichen Präzision wie Standardteile für die Großserie.

Vom Pionierunternehmen auf dem Gebiet der Hartstoffsynthese hat sich ESK konsequent zum modern geführten Geschäftsbereich entwickelt. Umfassendes Technologiemanagement garantiert kostenoptimierte Fertigungsprozesse. Die kontinuierliche Verbesserung aller Prozesse stellt man durch moderne Managementmethoden (Innovations-, Produktivitäts- und Wissensmanagement) sicher. Permanente Qualitätssteigerung und höchste Ansprüche

an Beratung machen ESK zum optimalen Entwicklungspartner.

Keramische Produkte

Ablöseringe, Dichtungen, Lager, Strahldüsen, Side-Dams, Steigrohre, Thermoelementschutzrohre, Heizrohre, Keramische Pulver, Suspensionen, Schleifmittel, Pellets, Platten, Verdampferschiffchen, reibungserhöhende Folien, Mikroreaktoren, Wärmeübertrager

Werkstoffe

Borcarbid, Bornitrid, Calciumhexaborid, Siliciumcarbid, Siliciumnitrid, Titandiborid, Zirkonumdiborid sowie Funktionale Schichten aus einer Chemisch-Nickel-Matrix, in der Hartstoffpartikel definierter Größe und Konzentration eingelagert sind. Diese Hartstoffpartikel sind je nach Funktion der Schicht Diamant, Siliciumcarbid oder aus einem anderen Material.

Märkte

Automobilindustrie, Elektronikindustrie, Feuerfest-Industrie, Maschinenbau, Anlagenbau, Metallurgie, Oberflächenbeschichtung, Fluid Handling, Textilindustrie, Papierindustrie

ESK Ceramics GmbH & Co. KG
Max-Schaidhauf-Straße 25
87437 Kempten, Germany
Phone: +49 (0)831-5618-0
Fax: +49 (0)831-5618-345
E-mail: info@esk.com

► Info: www.esk.com

gründe entwickelte Bornitrid-Schlichte von ESK wird unter dem Markennamen EKamold® Cast-G angeboten.

Im Kontakt mit flüssigem Aluminium müssen nicht nur keramische und graphitische Bauteile, sondern auch metallurgische Bauteile (z. B. Gießlöffel) geschützt werden. Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit von Grauguss kühlt Flüssigaluminium beim Transport in Gießlöffeln um durchschnittlich 1 °C pro Sekunde ab. Da die Gießtemperaturen festgelegt sind, bedeutet jeder Grad an Temperaturverlust zusätzliche Energiekosten

durch erhöhte Temperaturen im Warmhalteofen. Die momentan neu von ESK entwickelte Schlichte EKamold® Cast-M wird den beiden Forderungen, exzellentes Trennverhalten bei gleichzeitig geringer Wärmeleitfähigkeit, voll gerecht. Es ist außerdem möglich, durch BN-Compositwerkstoffe Formteile wie Gießlöffel und -düsen herzustellen, deren Trenneigenschaften von Haus aus so gut sind, dass eine zusätzliche Beschichtung nicht notwendig ist. Zudem ist die mechanische Festigkeit so hoch, dass exzellente Standzeiten erreicht werden können. ■