

S. RUDOLPH  
F. KLEIN

## Untersuchungen zum Einsatz von Bornitrid in Gießereischichten zum Vergießen von Aluminium- und Magnesium-Legierungen

### Einleitung

Bornitrid (BN) zählt zu den nichtoxidischen Sonderkeramikwerkstoffen. Aufgrund seiner interessanten physikalischen und chemischen Eigenschaften findet es seit kurzer Zeit in verstärktem Maße Einzug in die technische Keramik. Zu diesen Eigenschaften zählen unter anderem die gute thermische Leitfähigkeit bei gleichzeitig hohem elektrischen Widerstand, die geringe thermische Ausdehnung und die gute chemische und thermische Stabilität. Eine weitere, für den Gießereibereich besonders interessante Eigenschaft ist die schlechte Benetzbarkeit des Bornitrids durch metallische Schmelzen wie z.B. Aluminium, Magnesium oder Kupfer und nichtmetallische Schmelzen wie z.B. Glas, Basalt und Kryolith [1].

Diese vorgenannten Eigenschaften lassen es sinnvoll erscheinen, Bornitrid als feuerfesten Füllstoff in Gießereischichten einzusetzen. Daher hat das Büro für angewandte Mineralogie (Tönisvorst) eine entsprechende Gießereischichte entwickelt und die Möglichkeiten des

Einsatzes in Gießereien in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgemeinschaft Metallguß der FH Aalen untersucht.

### Physikalische und chemische Eigenschaften von Bornitrid und Vergleich mit Graphit

Bornitrid tritt in zwei Modifikationen auf. Bei den vorliegenden Untersuchungen wird die kubische Hochdruckmodifikation außer acht gelassen und nur die hexagonale Modifikation betrachtet. In der Literatur wird das hexagonale Bornitrid oft als „weißer Graphit“ bezeichnet, da es eine dem Graphit sehr ähnliche Struktur aufweist. Daher erscheint es sinnvoll, an dieser Stelle die physikalischen Eigenschaften des Bornitrids mit denen des Graphits zu vergleichen. Einige wichtige physikalische Eigenschaften sind in der Tafel wiedergegeben.

Beide Stoffe kristallisieren in einem hexagonalen Schichtgitter mit einem sehr ähnlichen Schichtabstand. Während für Bornitrid ein Schichtabstand von 666,1 pm gemessen wurde, findet man für Graphit 669,6 pm. Außerdem weisen beide Stoffe ähnliche Dichten und Mohs'sche Härten auf. Zwischen den Fingern verrieben fühlen sie sich talkähnlich an. Dies ist durch die plättchenförmige Ausbildung beider Stoffe be-

Dr. Stephan Rudolph ist Inhaber des Büros für angewandte Mineralogie Dr. Stephan Rudolph, 4154 Tönisvorst, und Prof. Dr. F. Klein ist Professor an der Fachhochschule Aalen und Geschäftsführer der Arbeitsgemeinschaft Metallguß Steinbeis TZ Aalen in 7080 Aalen.

Tafel. Physikalische Eigenschaften von Bornitrid und Graphit

	Bornitrid	Graphit
Gitterkonstanten a [pm] c [pm]	250,4 666,1	245,6 669,6
Struktur	hexagonal	hexagonal
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,27	2,267
Farbe	weiß	schwarz, metallischer Glanz
Mohs'sche Härte	< 1	< 1
thermische Ausdehnung [K <sup>-1</sup> ] 20 bis 1000°C*)	0,8 bis 7,5 · 10 <sup>-6</sup>	2 bis 20 · 10 <sup>-6</sup>
thermische Leitfähigkeit [W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> *)	15 bis 30	2 bis 10
spezifische Widerstand [Ω · cm]*)	1,7 bis 2 · 10 <sup>13</sup>	0,25 bis 4 · 10 <sup>-5</sup>

\*) Die unterschiedlichen Werte sind durch die Anisotropie der untersuchten Stoffe bedingt.

dingt. Daher eignen sich sowohl Graphit wie auch Bornitrid als Festschmierstoff [1, 2].

Allerdings zeigen sich in der thermischen Stabilität bzw. Oxidationsbeständigkeit große Unterschiede. Während Graphit an Luft bereits bei Temperaturen von 500 bis 600°C oxidiert wird, ist Bornitrid unter gleichen Bedingungen bis etwa 900 bis 1000°C stabil. So kann Bornitrid mit besserem Erfolg als Hochtemperaturschmierstoff und -trennmittel eingesetzt werden als Graphit [3]. Dies soll am folgenden Beispiel (Bild 1) verdeutlicht werden, wo die Reibungskoeffizienten beider Stoffe in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen sind. Bis etwa 600°C zeigt Graphit niedrigere Reibungskoeffizienten als Bornitrid. Im Temperaturbereich von 600 bis 800°C zeigt Bornitrid günstigere Reibungskoeffizienten auf, die deutlich unter denen des Graphits liegen. Der Anstieg der Kurven bei 600°C für Graphit bzw. bei 900°C bei Bornitrid ist auf die Oxidation der jeweiligen Stoffe bei diesen Temperaturen an Luft zurückzuführen.

Die thermische Leitfähigkeit von Graphit und Bornitrid ist sehr gut und liegt in gleicher Größenordnung. Allerdings unterscheiden sich beide Stoffe in ihrer elektrischen Leitfähigkeit. Während Graphit als guter Leiter bezeichnet werden kann, wirkt Bornitrid als guter Isolator. Dies kann durch die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse in der Struktur erklärt werden. Während beim Graphit die beweglichen  $\pi$ -Elektronen die elektrische Leitfähigkeit verursachen, sind die  $\pi$ -Elektronen beim Bornitrid an den Stickstoff gebunden und können so keinen Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit leisten. Durch diese unterschiedlichen Bindungsverhältnisse lassen sich auch die unterschiedlichen Farben beider Stoffe erklären. Während die beweglichen  $\pi$ -Elektronen des Graphits ähnlich wie bei Metallen für die

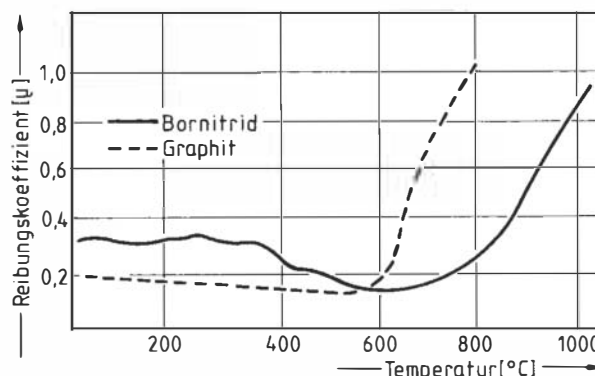


Bild 1. Vergleich der Reibungskoeffizienten von Bornitrid und Graphit bei Temperaturen von 20 bis 1000°C an Luft [1]

starke Adsorption und den metallischen Glanz verantwortlich sind, besteht bei den fixierten  $\pi$ -Elektronen des Bornitrids keine Möglichkeit zur Adsorption des Lichtes.

### Forderungen an eine Gießereischichte auf der Basis von Bornitrid

Um den Einsatz einer Bornitrid-Schichte möglichst unproblematisch zu gestalten und um sicherheitstechnischen Gesichtspunkten sowie dem Arbeits- und Umweltschutz in größtmöglicher Weise Rechnung zu tragen, sollte die Formulierung nach folgenden Gesichtspunkten erfolgen:

- Es ist eine Fertigschichte in Form suspendierter Bornitrid-Teilchen in einer Trägerflüssigkeit zu erstellen. Das Bornitrid ist herstellerseitig in einer geeigneten Form und Feinheit einzubringen.
- Da auch an einen Einsatz im Heißbereich von Gießereien gedacht ist, soll aus Sicherheits-

gründen Wasser als Trägerflüssigkeit eingesetzt werden. Damit entfällt die Kennzeichnungspflicht, die mit der Benutzung der meisten organischen Lösemittel einhergeht.

- Es sollen in der Formulierung keine Öle und Fette enthalten sein, um die Bildung von Pyrolyseprodukten aus solchen Stoffen bei erhöhten Temperaturen zu vermeiden.
- Es wird auf Konservierungsstoffe verzichtet, die eventuell allergische Reaktionen bei Mitarbeitern verursachen können, was wiederum eine Kennzeichnungspflicht nach sich ziehen könnte.

Diese Vorgaben haben zu einer weißen Bornitrid-Schichte auf Wasserbasis geführt, deren Anwendung und praktische Erprobung im folgenden beschrieben wird.

### Anwendung der Bornitrid-Schichte

Die Schichte wird als wässrige Suspension gebrauchsfertig geliefert und sollte bei Bedarf mit destilliertem Wasser verdünnt werden. Um wegen des Verzichts auf Konservierungsstoffe keine Verunreinigungen einzuschleppen, die einen bakteriellen Befall nach sich ziehen könnten, sollte hier auf die Benutzung von Leitungswasser verzichtet werden.

Die Schichte wird entweder mit einem Pinsel oder mit einer Sprühpistole aufgetragen.

Die Versuche zeigten, daß eine Verdünnung von 2 Teilen Schichte zu 1 Teil Wasser ausreichend ist. Bei dieser Verdünnung kann die Schichte sowohl mit einem Pinsel als auch mit einer Sprühpistole aufgetragen werden. Um ein Abplatzen der Schichte während des Einsatzes zu verhindern, sollte die Schichte dünn aufgetragen werden. Ein zweimaliges Sprühen ist ausreichend. Dabei muß beachtet werden, daß die erste Schicht vor dem Auftragen der zweiten Schicht weitgehend abgetrocknet ist.

Der getrocknete Überzug der Bornitrid-Schichte ist in einer rasterelektronenmikrosko-

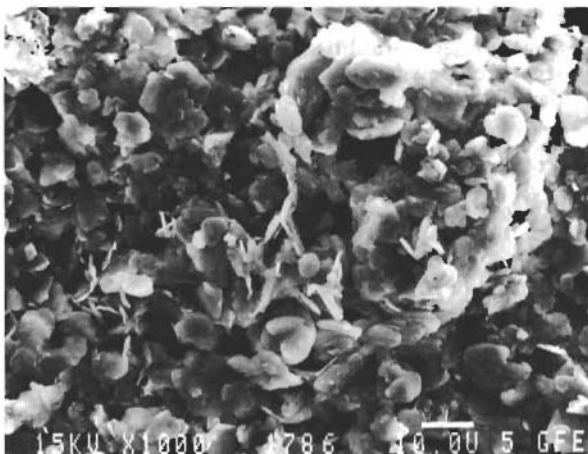


Bild 2. REM-Aufnahme (Sekundärelektronen) der Bornitrid-Schichte nach Trocknung in etwa 700-facher Vergrößerung

pischen Aufnahme in Bild 2 in etwa 700-facher Vergrößerung wiedergegeben. Deutlich sind die plättchenförmigen Bornitrid-Teilchen zu erkennen. An einigen Körnern ist die hexagonale Ausbildung gut sichtbar. Das kugelförmige Teilchen in der Bildmitte ist ein Rest des Boroxidglases, aus dem Bornitrid durch Nitrieren hergestellt wird. Das kostengünstigere technisch reine Bornitrid ist für Schichten mehr als ausreichend. Die 2000-fache Vergrößerung des gleichen Bereichs in Bild 3 zeigt, daß die Bornitrid-Teilchen keinen dichten Überzug bilden, sondern in einer Kartenhausstruktur angeordnet sind. Daher können die Bornitrid-Teilchen gegeneinander verschoben werden, z.B. bei der Wärmedehnung. Dies ist im praktischen Einsatz dann von Bedeutung, wenn Substrate mit relativ hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wie Stahl beschichtet werden.

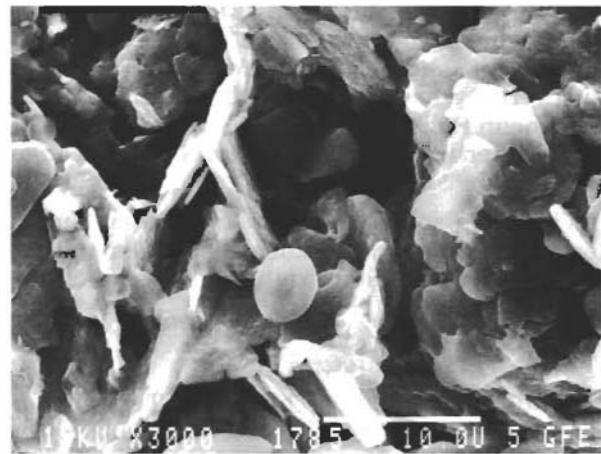


Bild 3. REM-Aufnahme (Sekundärelektronen) der Bornitrid-Schichte nach Trocknung in 2000-facher Vergrößerung

### Ergebnisse beim Einsatz von Bornitrid-Schichten von Gießlöffeln

Im Druckguß- und Kokillengußbereich werden in der Regel Gießlöffel aus Gußeisen bzw. aus Stahlguß eingesetzt. Aufgrund der großen Masse entziehen diese Löffel der Schmelze große Wärmemengen. Um diesen Nachteil zu vermeiden, werden daher bei der ARGE Metallguß in Aalen aus Blechen tiefgezogene zylindrische Gießlöffel eingesetzt. Das Blech hat eine Wanddicke von 0,8 mm. Diese Löffel haben nur eine geringe Masse und entziehen daher der Schmelze nur geringe Wärmemengen.

Üblicherweise werden die Löffel in der Gießereiindustrie gegen einen Angriff der Schmelze mit einer Schlichte geschützt. Je dünnwandiger aber der Löffel ist, desto wichtiger ist ein entsprechender Schutz durch eine Schlichte. So soll u. a. der Verbrauch an Löffeln reduziert werden. Noch wichtiger ist jedoch die Vermeidung der Eisenaufnahme der Aluminiumschmelzen aus den Löffeln. Die bei der ARGE Metallguß eingesetzten Löffel wurden mit der Bornitrid-Schichte durch

Sprühen geschlichtet. Es zeigte sich, daß die Schlichte durch die Aluminiumschmelzen, die bei der Versuchsgießerei der Arbeitsgemeinschaft vergossen werden, praktisch unbenetzt bleibt. Auch nach zahlreichen Abgüssen bleibt das Nichtbenetzungsverhalten der Schlichte erhalten. Dies ist insofern beachtenswert, als das Nichtbenetzen der Löffeloberfläche eine Gußhautbildung im Löffel verhindert. Diese Häute bringen zahlreiche Probleme mit sich. Sie oxidieren an der Oberfläche und werden dann in der Regel beim Rückführen des Löffels in den Warmhalteofen eingeschleppt. Nach und nach werden so die Oxide in der Schmelze angereichert. Gleichzeitig ist ihre Anhäufung in den Gußteilen festzustellen.

Da die Schlichte aufgrund der geringen Härte des Bornitrids relativ weich ist, kann eine Beschädigung der Schlichteschicht durch eine mechanische Einwirkung auftreten. Eine Beschädigung der Beschichtung machte sich bei den Versuchen am oberen Rand der Gießlöffel bemerkbar. Dies wird verursacht durch das Aufschlagen der Gießlöffel beim Rückführen zum Warmhalteofen. Dadurch sollen u. U. Rückstände im Gießlöffel abgelöst werden.

Wird eine solche mechanische Beschädigung der Beschichtung vermieden, kann hier mit zufriedenstellenden Standzeiten der Beschichtung gearbeitet werden.

#### *Verhalten geschlichteter Bleche*

Um das Verhalten geschlichteter Teile in Aluminiumschmelzen zu untersuchen, wurden sowohl Stahlbleche als auch Bleche aus Leitkupfer beidseitig durch Sprühen zweifach beschichtet. Sie wurden dann in einer Schmelze der Legierung G-AlSi9Cu3 über längere Zeit gehalten. Dabei zeigte sich, daß die Schlichte weitgehend unbenetzt blieb und ihr weißes Aussehen behielt. Es konnte jedoch festgestellt werden, daß die Bleche aus Leitkupfer unter der Schlichteschicht oxidiert waren. Die Schlichte selbst wurde jedoch nicht beschädigt. Aus diesen Versuchen kann geschlossen werden, daß – wie bei solchen Beschichtungen üblich – die Schlichte durchlässig ist für den in der Schmelze gelösten atomaren Sauerstoff. Die eingesetzten Stahlbleche wurden dagegen nicht angegriffen, so daß Stahl von einer Bor-

nitrid-Schlichte gegen den Angriff durch Aluminiumschmelzen gut geschützt wird.

#### *Schichten von Gießlöffeln und Kokillen zum Vergießen von Magnesium-Legierungen*

Nicht vorgesehen war der Einsatz der Bornitrid-Schlichte für Gießlöffel und Kokillen zum Vergießen von Magnesium-Legierungen. Im Zusammenhang mit Untersuchungen bei der ARGE Metallguß wurden die Gießlöffel zum Vergießen der Legierung AZ91 mit der Bornitrid-Schlichte geschützt. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigten, daß die Schlichte auch von Magnesium-Legierungen nicht angegriffen wurde. Die Haltbarkeit der Löffel war ähnlich wie bei Aluminium hervorragend. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden im industriellen Bereich Kokillen geschlichtet, in denen Opferanoden gegossen wurden. Die Ergebnisse sind erfreulich, so daß der Einsatz der Bornitrid-Schlichte hier fortgesetzt wird.

#### **Zusammenfassung**

Es wird die Möglichkeit diskutiert, Bornitrid als feuerfesten Füllstoff in Gießereischichten für Aluminium- und Magnesium-Legierungen einzusetzen. Dazu werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Bornitrid beschrieben und mit denen des Graphits verglichen. Die praktische Erprobung einer Bornitrid-Schlichte auf Wasserbasis zeigte, daß sie mit gutem Erfolg zur Beschichtung von Gießlöffeln und Kokillen beim Vergießen von Aluminium- und Magnesium-Legierungen eingesetzt werden kann. Technologische Vorteile sind nicht nur in der Unterdrückung der Bildung von Oxidhäuten zu sehen, sondern auch durch die Verminderung der Eisenaufnahme der Schmelzen vor allem durch die Gießlöffel.

#### **Schrifttum**

- [1] Schwetz, K. A., und A. Lipp: Hexagonales Bornitrid. I. Übersicht über Darstellung, Eigenschaften und Verwendung. Ber. Dt. Keram. Ges. 56 (1979) 1, S. 1–4.
- [2] Hofmann, U., und H. P. Boehm: Graphit als Werkstoff für die Keramik. Ber. Dt. Keram. Ges. 46 (1969) 4, S. 178–180.
- [3] Smith, E. A.: Graphite and boron nitride: aspects of structure, powder size, powder shape and purity. Powder Metallurgy 14 (1971) 27, S. 110–123.