

4. Literatur

- [1] WHITE, W. P.: Specific heats of silicates and platinum. Amer. J. Sci. **28** (1909) S. 334 – 346.
WHITE, W. P.: Silicate specific heats. Second series. Amer. J. Sci. **47** (1919) S. 1 – 43. Specific heat determination at higher temperatures. Amer. J. Sci. **47** (1919) S. 44 bis 59.
- [2] SCHWIETE, H. E. und WAGNER, H.: Spezifische Wärme von Flaschengläsern. Glastechn. Ber. **10** (1932) S. 26 bis 30.
- [3] PARMELEE, C. W. und BADGER, A. E.: Determination of mean specific heats at high temperatures of some commercial glasses. Univ. of Illinois Bull. **32** (1934) Nr. 17. [Ref. Glastechn. Ber. **13** (1935) S. 327.]
- [4] SCHWIETE, H. E. und ZIEGLER, G.: Beitrag zur spezifischen Wärme der Gläser. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 137 – 146.
- [5] HARTMANN, H. und BRAND, H.: Zur Kenntnis der mittleren spezifischen Wärme einiger technisch wichtiger Glassorten. Glastechn. Ber. **26** (1953) S. 29 – 33. II. Die spezifischen Wärmen einiger Gläser von spezieller Zusammensetzung. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 12 – 15.
HARTMANN, H. und KIESSLING, K. H.: Zur Kenntnis der mittleren spezifischen Wärmen einiger technisch wichtiger Gläser. III. Die spezifische Wärme eines Barytglas. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 186 – 188.
- [6] KRIVÁNEK, J. und KRÍŽ, M.: Messung der mittleren spezifischen Wärme einiger tschechoslowakischer Verpackungsgläser. (Orig. tschech.) Silikáty **3** (1959) S. 110 bis 119.
- [7] WINKELMANN, A.: Über die spezifischen Wärmen verschieden zusammengesetzter Gläser. Ann. Phys. Chem. N. F. **49** (1893) S. 401 – 420.
- [8] SHARP, D. E. und GINTHER, L. B.: Effect of composition and temperature on the specific heat of glass. J. Amer. ceram. Soc. **34** (1951) S. 260 – 271. [Ref. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 152.]
- [9] THURET, A.: Calculation of the specific heats of vitreous silica and components of glasses as functions of the temperature. J. Soc. Glass Technol. **20** (1936) S. 680 – 684. [Ref. Glastechn. Ber. **15** (1937) S. 472.]
- [10] MOORE, J. und SHARP, D. E.: Note on calculation of effect of temperature and composition on specific heat of glass. J. Amer. ceram. Soc. **41** (1958) S. 461 – 463. [Ref. Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 202.]
- [11] MAIER, C. G. und KELLEY, K. K.: An equation for the representation of high-temperature heat content data. J. Amer. chem. Soc. **54** (1942) S. 3243 – 3246.
- [12] O. Verf.: Elektronisches Vakuum-Dilatometer für hohe Temperaturen. Gebrauchsanweisung für Serie II, Typ 402 E. Gebr. Netzsch.
- [13] KELLEY, K. K.: Critical evaluation of high-temperature heat capacities of inorganic compounds. Bull. U.S. Bur. Mines 1949, Nr. 476.
- [14] STANĚK, J., ŠAŠEK, L., MEISSNEROVÁ, H., PETR, B. und SUCHÁ, E.: Parameterbestimmung für Glaselektroschmelzen. Forschungsber. der Chem.-Technol. Hochschule, Lehrstuhl f. Silicattechnol. in Prag. 1969.
- [15] STANĚK, J., ŠAŠEK, L., LISÝ, A. u. a.: Erforschung des Glasschmelzverfahrens für Elektroschmelzen. Forschungsber. der Chem.-Technol. Hochschule, Lehrstuhl f. Silicattechnol. in Prag. 1969.
- [16] STANĚK, J., ŠAŠEK, L., MEISSNEROVÁ, H. u. a.: Modellierung von Schmelzverfahren in Öfen mit elektrischer Beheizung. Forschungsber. der Chem.-Technol. Hochschule, Lehrstuhl f. Silicattechnol. in Prag. 1970.
- [17] JOOS, G.: Lehrbuch der theoretischen Physik. Frankfurt (Main): Akad. Verlagsges. 1959. [Ref. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 468.]
- [18] MÜLLER, L. und MACH, O.: Das Messen der Abhängigkeit des YOUNG'schen Elastizitätsmoduls von der Temperatur. (Orig. tschech.) Silikáty **3** (1959) S. 168 – 176. [Ref. Glastechn. Ber. **33** (1960) S. 305.]
- [19] TYDLITÁT, V., BLAŽEK, A., HALOUSEK, J. u. a.: A copper drop-calorimeter with adiabatic shield for enthalpy measurements up to 1700 K. Czech. J. Phys. B **21** (1971) S. 817 – 822. 72-1116

DK 621.791.92:666.1.032.5:669.717:621.791.046

Pulverauftragsschweißen von Glasformwerkzeugen aus Bronzelegierungen

Von HEINZ R. ESCHNAUER und H. THEO STEINE, Lausanne, St. Sulpice (Schweiz)

(Mitteilung aus der Castolin AG Lausanne, St. Sulpice (Schweiz))

(Eingegangen am 7. Oktober 1971)

Es werden heterogene Mehrkomponentenpulver beschrieben, mit denen einwandfreie, dichte und harte Auftragsschichten auf nickelhaltigen Aluminiumbronzen verschiedener Arten und Zusammensetzungen erreicht werden können, die praktisch frei oder zumindest sehr arm an Oxiden,

Schlacken und Lunkern sind. Die Oberfläche der Auftragschicht, die Auftragsschicht selbst sowie die Übergangszonen zum Grundwerkstoff entsprechen den bekannten Erwartungen.

Powder spray coating of glass mould parts with bronze alloys

Heterogeneous multicomponent powders are described with which defect-free, dense, hard coatings on nickel-containing aluminium bronzes of different types and compositions can be produced. These coatings are free from, or

almost so, oxide, blow holes and slag particles. The surface of the coating, the coating layer and the zone of bonding to the substrate have the anticipated properties.

Soudage, par application de poudre, d'outils de formage du verre en alliages de bronze

On décrit un mélange pulvérulent hétérogène à plusieurs composants destiné à l'application de couches hermétiques et résistantes sur des bronzes d'aluminium de différents types et compositions contenant du nickel. Les couches obtenues

sont pratiquement exemptes d'oxydes, de scories et de cavités. La surface de la couche, la couche elle-même, de même que la zone de jonction au matériau de base répondent aux exigences.

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften von G-NiAl-Bz-F 68 nach DIN 1714

Chemische Zusammensetzung in %		Physikalische Eigenschaften	
Cu	73 bis 80	Zugfestigkeit in kg/mm ²	68
Al	9 bis 10	Dehnung in %	5
Ni	4,5 bis 7	Brinellhärte in kp/mm ²	190
Fe	5 bis 7	Wärmeleitfähigkeit in cal/cm s °C	0,15
Spurenelemente		elektr. Leitfähigkeit in m/Ω mm ²	3 bis 5
	max. 0,3	spezifische Wärme in kcal/kg °C	0,108
		Wärmeausdehnung	16 · 10 ⁻⁶ /°C (20 bis 200 °C)

Tabelle 2. Chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften von Incramet 800

Chemische Zusammensetzung in %		Physikalische Eigenschaften	
Cu	70 bis 75,5	Zugfestigkeit in kg/mm ²	64 bis 68,5
Al	9,5 bis 10,5	Dehnung in %	4 bis 6
Ni	13,5 bis 16,5	Brinellhärte in kp/mm ²	195
Fe	0,40 bis 1,0		
Co	1,0 bis 2,0		
Spurenelemente maximal	0,25		

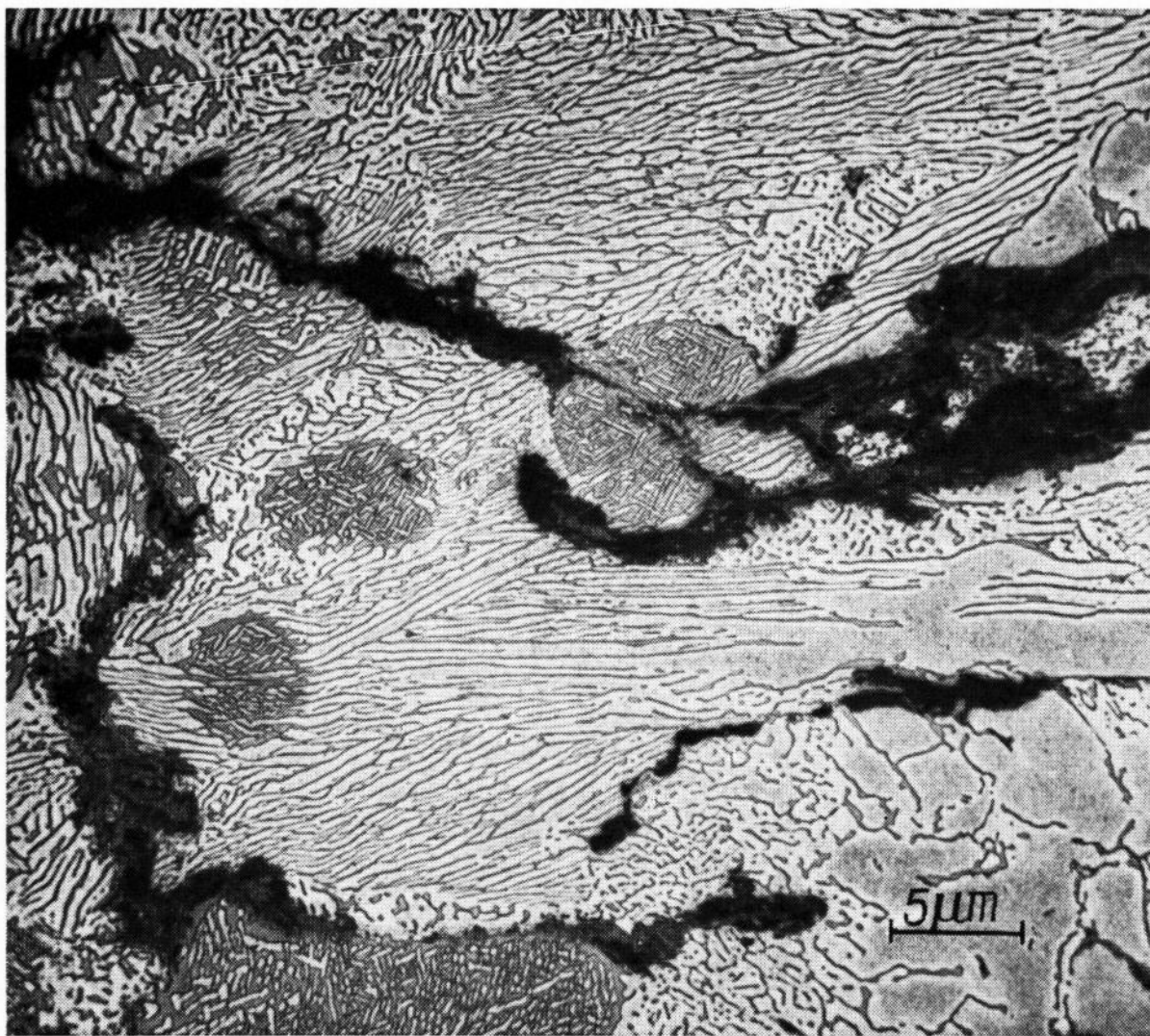


Bild 1. Schliff-Foto von Incramet 800.

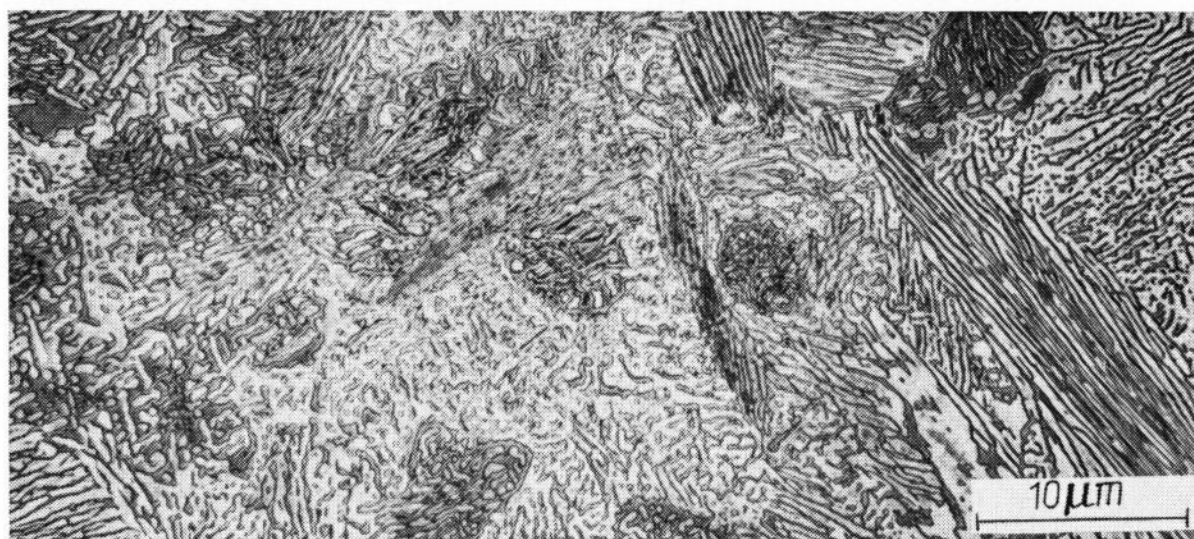


Bild 2. Schliff-Foto von Incramet 800-12/12. Das Gefüge ist sehr viel dichter als das von Incramet 800.

Wie jede Massenproduktion von Artikeln des täglichen Bedarfs steht auch die Glasindustrie unter dem Zwang, immer höhere Stückzahlen in immer besserer Qualität sowie immer kostengünstiger zu produzieren. Das läßt sich nur realisieren, wenn die Produktionsverfahren Schritt für Schritt verbessert werden und jeder Ansatzpunkt hierzu geprüft und wahrgenommen wird.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den Grundwerkstoffen für Glasformwerkzeuge, vor allem aber mit dem Grundwerkstoff Aluminiumbronze. Die Reparaturmöglichkeiten nach dem Auftragschweißverfahren mit Metallpulver werden besprochen.

1. Grundwerkstoffe in der Glasindustrie

1.1. Grauguß

Der wichtigste und billigste Grundwerkstoff für Formwerkzeuge, Pegel und Stempel ist — und bleibt wahrscheinlich — der normale Grauguß mit oder ohne kleine Gehalte anderer Metalle. Er kann und wird durch keinen anderen Grundwerkstoff ersetzt, allenfalls für spezielle Anforderungen ergänzt werden. Die charakteristischen Vorteile, aber auch Nachteile, von Grauguß für den Einsatz in der Glasindustrie werden als bekannt vorausgesetzt und hier nicht diskutiert.

1.2. Stahl

Der Vollständigkeit halber sei auf den Grundwerkstoff Stahl, meist nichtrostender Stahl, für einige spezielle Einsatzgebiete hingewiesen, wobei davon ausgegangen werden kann, daß der Verbrauch an Stahl im Vergleich zu Grauguß vernachlässigbar ist und bleibt.

1.3. Kupferhaltige Grundwerkstoffe

Hier handelt es sich um Grundwerkstoffe auf Kupferbasis, der Aluminium, Nickel, Zink und eventuell einige weitere Elemente in kleinen Gehalten zulegiert ist, teilweise nach spezieller oder gar patentierter Zusammensetzung.

1.3.1. Legierung G-NiAl-Bz-F 68 nach DIN 1714

Das ist die normale nickelhaltige Aluminiumbronze, also die normale Guß-Mehrstoff-Aluminium-Bronze, mit sehr hohen Festigkeitswerten, hohem Widerstand gegen Verschleiß, Korrosion, Kavitation und Erosion, mit vielfältigen Einsatzmöglichkeiten im allgemeinen Maschinen- und chemischen Apparatebau, seit Jahren bewährt in deutschen Glashütten für hochwärmebeanspruchte Formteile und hauptsächlich als sand- und stranggegossene Stangen geliefert. Angaben über die chemische Zusammensetzung sowie die physikalischen Eigenschaften dieser Legierung finden sich in Tabelle 1.

1.3.2. Minox

Minox ist der Handelsname einer speziellen, in den USA entwickelten Aluminiumbronze, die in Deutschland kaum verwendet wird.

1.3.3. Incramet 800

Diese nickelhaltige Aluminiumbronze spezieller Zusammensetzung enthält im Vergleich zu normaler nickelhaltiger Aluminiumbronze weniger Eisen und geringe Mengen Spurenelemente, etwa die gleiche Menge Aluminium, doppelt soviel Nickel und etwas Kobalt. Der doppelte Gehalt an Nickel und der substantielle und

gewollte Gehalt an Kobalt sollen die Eigenschaften für die Formteile in der Glasindustrie von Incramet 800 charakterisieren. Weitere Einzelheiten über Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften sind Tabelle 2 zu entnehmen. Bild 1 zeigt das Gefüge von Incramet 800 in starker Vergrößerung.

Daneben ist neuerdings eine verbesserte und modifizierte Legierung im Gespräch, nämlich Incramet 800-12/12 (Bild 2). Chemische Zusammensetzung, physikalische und andere Eigenschaftswerte oder praktische Erfahrungen aus der Glasindustrie stehen noch nicht zur Verfügung.

Auf weitere Einzelheiten von kupferhaltigen Grundwerkstoffen, so interessant sie auch sind, kann hier nicht eingegangen werden, nämlich auf Lieferanten, Liefermöglichkeiten, Entwicklungstendenzen u. a.

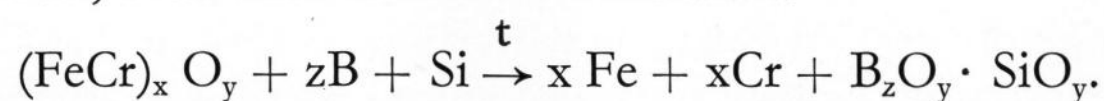
Neben den hier diskutierten kupferhaltigen Grundwerkstoffen (G-NiAl-Bz-F 68, Minox, Incramet) sind da und dort auch andere mit abweichender chemischer Zusammensetzung bekannt und in der Praxis im Einsatz. Sie spielen in diesem Zusammenhang jedoch nur eine untergeordnete Rolle.

2. Metallpulver für Aluminiumbronze

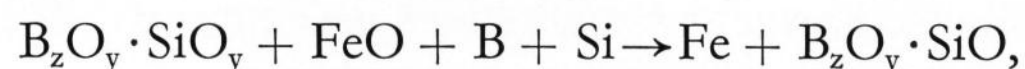
Das Auftragen von Ecken und Kanten an Glasformwerkzeugen aus nickelhaltiger Aluminiumbronze durch autogene Auftragsschweißverfahren mit Metallpulvern auf NiCrBSi- und NiBSi-Basis ist mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, die durch die ablaufenden Reaktionen bedingt sind.

2.1. Reaktionsabläufe

Während des Verarbeitens der Metallpulver auf der Basis NiCrBSi (oder auch NiBSi) reagieren die Elemente Bor und Silicium mit dem Sauerstoff der Flamme und den Oxiden an der Werkstückoberfläche zu einem Borosilicat, etwa nach dem Reaktionsablauf



Das entstandene Borosilicat mit seinen flußmittelähnlichen Wirkungen reagiert dann unter weiterer Desoxydation von Oxiden wie folgt:



wobei letztlich Metall und ein Borosilicat entstehen.

Die Reaktionsabläufe in qualitativer und quantitativer Hinsicht sind auf die unterschiedlichen Bildungsenthalpien pro Gramm Sauerstoff zurückzuführen, sie sind aber nur so lange möglich, wie die Oxide des Grundmaterials durch die Elemente Bor und Silicium reduziert werden können.

2.1.1. Reaktionsabläufe auf Aluminiumbronze

Betrachtet man die Reaktionsabläufe auf Aluminiumbronze unter Berücksichtigung der Werte für die Bildungsenthalpien etwas genauer, so erkennt man, daß die Enthalpien von Bor und Silicium zur Reduktion bzw. Desoxydation des Aluminiumoxids nicht ausreichen und somit eine solche Reaktion nicht oder nicht ordnungsgemäß ablaufen kann. Eine saubere und quantitative Desoxydation von Aluminiumoxid zu Aluminium ist auf diese Weise mit den Metallpulvern auf der Basis NiCrBSi und NiBSi nicht ohne weiteres möglich. Es ist daher notwendig, weitere Elemente oder Verbindungen

Tabelle 3. Heterogene Metallpulver für nickelhaltige Aluminiumbronzen

Heterogene Metallpulver bestehen aus zwei verschiedenen Anteilen, und zwar:

Komponente A: Basis NiCrBSi oder NiBSi

Eisengehalt etwa 0,75%, meist nur 0,25%,

Komponente B: Anteil diverser Verbindungen auf Basis CaBSi usw.

Technische Daten für ein Metallpulver niedriger Härte:

Solidustemperatur:	1050 °C
Liquidustemperatur:	1280 °C
Arbeitstemperatur:	1170 °C
Spezifisches Gewicht:	8,1 g/cm ³
Härte:	RC 19—23, entsprechend HV 230 kp/mm ²
Ausdehnungskoeffizient:	15,80 β · 10 ⁻⁶ °C ⁻¹ (20—800 °C)
Wärmeleitfähigkeit:	0,0468 cal/cm s °C
Spezifischer elektr. Widerstand:	0,345 Ω mm ² /m
Zugfestigkeit:	34,9 kg/mm ²
Elektrische Leitfähigkeit:	0,345 Ω mm ² /m

Technische Daten für ein Metallpulver mittlerer Härte:

Solidustemperatur:	1050 °C
Liquidustemperatur:	1175 °C
Arbeitstemperatur:	1100 °C
Spezifisches Gewicht:	7,8 g/cm ³
Härte:	RC 34—42
Ausdehnungskoeffizient:	15,55 β · 10 ⁻⁶ °C ⁻¹ (20—800 °C)
Wärmeleitfähigkeit:	0,0419 cal/cm s °C
Spezifischer elektr. Widerstand:	0,384 Ω mm ² /m
Zugfestigkeit:	42,5 kg/mm ²
Elektrische Leitfähigkeit:	2,6 m/Ω mm ²

zusätzlich zu verwenden, die eine höhere Affinität zum Sauerstoff haben als Aluminium, so daß die Reduktion bzw. Desoxydation während des Verschweißens einwandfrei ablaufen kann.

2.2. Heterogene Mehrkomponentenpulver bei Aluminiumbronze

Eine solche Forderung läßt sich allerdings von der Legierungsseite allein nicht mehr steuern. Dazu ist es notwendig, dem geeigneten Metallpulver zusätzlich Verbindungen oder eine Kombination an Verbindungen zuzusetzen, die aufeinander in der richtigen Konzentration abgestimmt und vor dem Verschweißen mechanisch gleichmäßig vermischt sein müssen. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Daten von zwei heterogenen Metallpulvern zusammengestellt. Damit wird erreicht, daß die gewünschten Reaktionen so verlagert ablaufen, daß während des Verarbeitens des Metallpulvers und des Verschweiß- und Schmelzvorganges die Oberfläche der Aluminiumbronze gereinigt, d. h. desoxydiert und ein sauberes Auftragsschweißen sichergestellt wird. Es laufen somit die gleichen Reaktionen wie mit Metallpulvern auf reiner NiCrBSi- oder NiBSi-Basis ab, nur in diesem Fall zusätzlich mit stärkerer und schnellerer Desoxydationswirkung auf der Oberfläche.

Im Gegensatz zu Flußmitteln, die vor dem Schweißvorgang auf die Werkstückoberfläche aufgeschmolzen werden, damit die gewünschten Reaktionen vor dem eigentlichen Verschweißen ablaufen (ohne eine direkte desoxydierende Wirkung auf das Auftragsmaterial), sind die Reaktionsabläufe bei einem solchen heterogenen Mehrkomponentenpulver die gleichen wie beschrieben, nur wesentlich stärker und schneller.

3. Auftragsschweißverfahren mit heterogenem Mehrkomponentenpulver („one step process“)

Optimale Resultate werden dann erzielt, wenn der Grundwerkstoff, das Metallpulver für den Grundwerkstoff sowie Verfahren und Arbeitsweise sorgfältig auf-

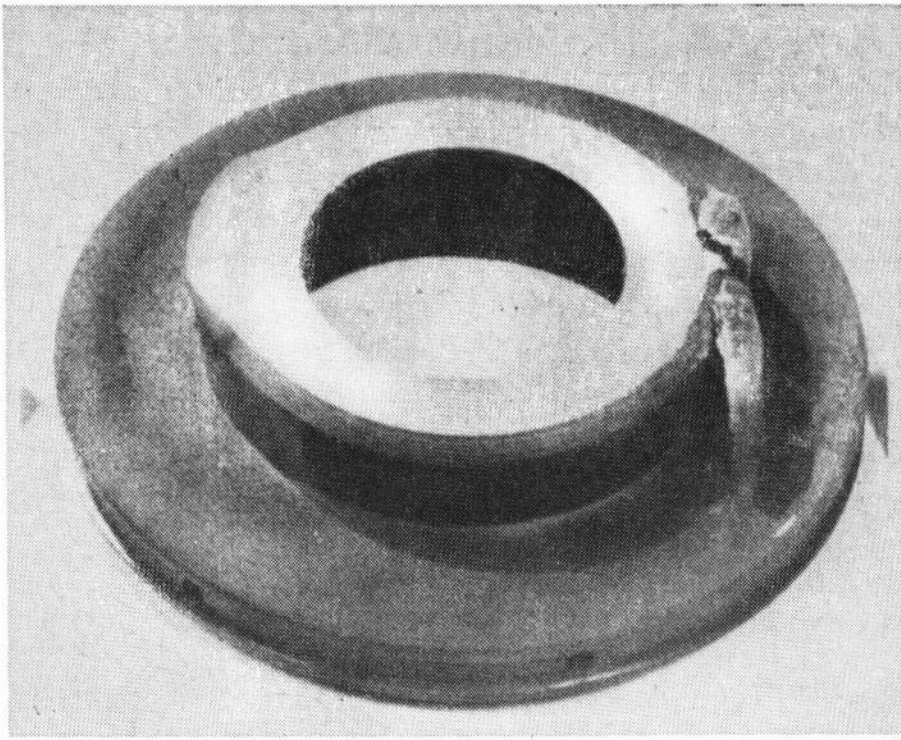


Bild 3. Links eine Reparaturstelle mit heterogenem Metallpulver, die einer Schlagbeanspruchung standgehalten hat, während rechts das zur Reparatur verwendete normale Metallpulver abgeplatzt ist.

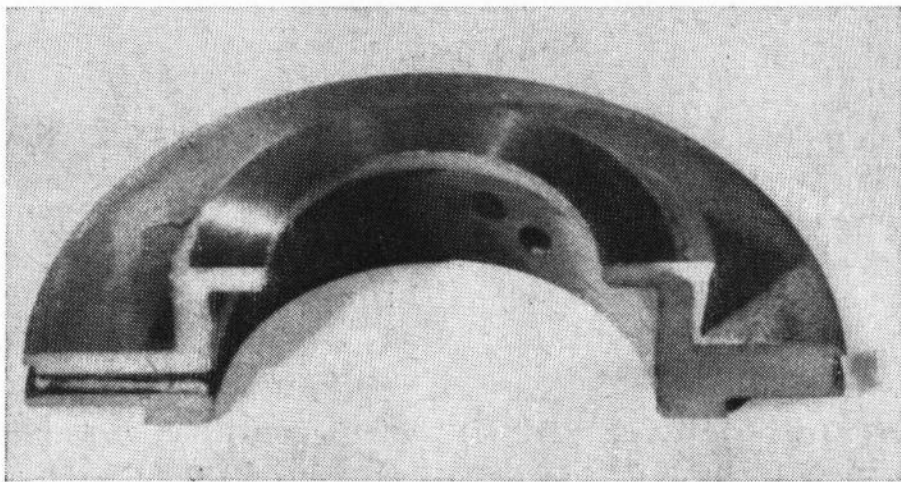


Bild 4. An der rechten oberen Kante ausgeführte Reparatur mit heterogenem Mehrkomponentenpulver. Im Vergleich dazu die linke obere Ecke rau und nicht dicht mit normalem Metallpulver.

einander abgestimmt sind; das gilt sowohl für Neufertigung als auch für Reparatur. Die Führung des Metallpulvers, auch der heterogenen Metallpulver, durch geeignete Brenner — Autogenbrenner müssen entsprechend modifiziert und eingestellt sein — ist besonders wichtig, d. h., es sollten die richtigen Brennermodelle und Düsen verwendet werden.

3.1. Arbeitsvorschrift zum Verarbeiten heterogener Mehrkomponentenpulver

Sie gilt für alle nickelhaltigen Aluminiumbronzen, also gleichermaßen für G-NiAl-Bz-F 68 nach DIN 1714, Incramet 800 oder Incramet 800-12/12 und andere, speziell für die Reparatur kleiner Ecken, Kanten oder Ausbrüche von z. B. Deckringen, Mündungen, überhaupt Formwerkzeugen, nicht jedoch für ganze Flächen oder lange Kanten (Bilder 3 und 4).

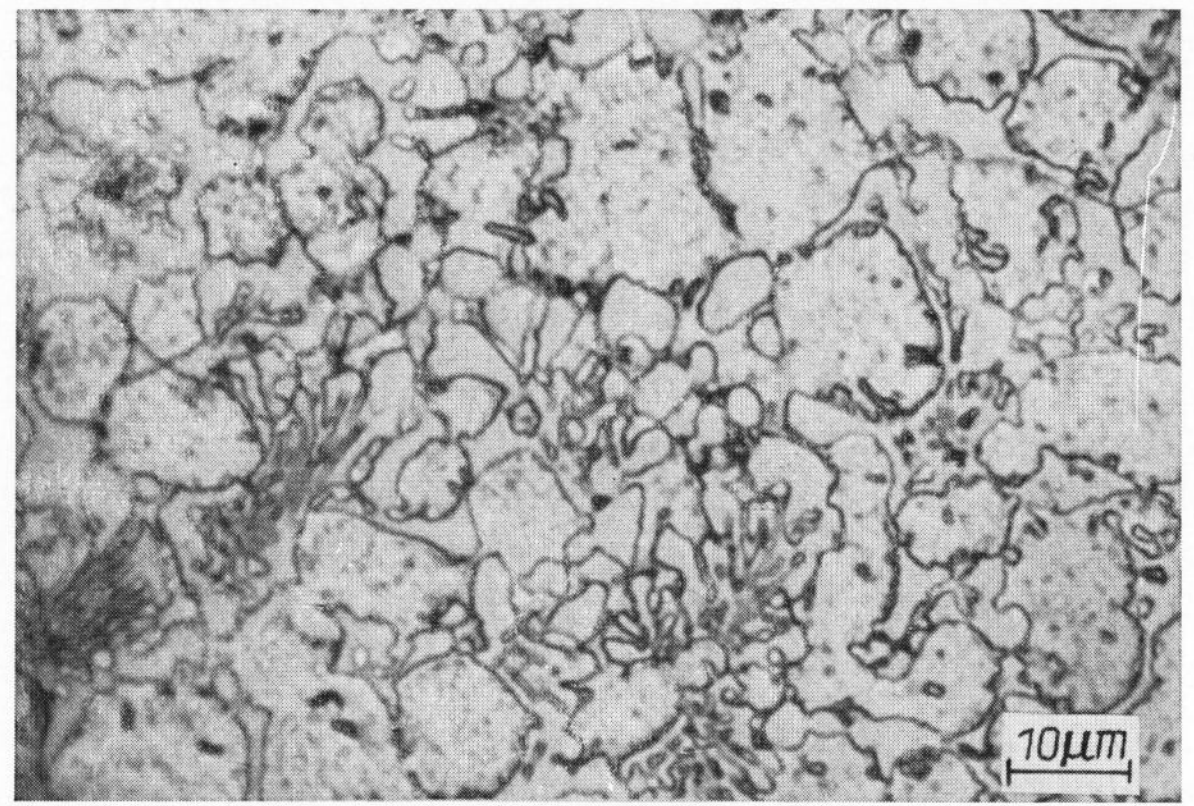


Bild 5. Schliff-Foto einer einwandfreien, dichten und oxidfreien Auftragsschicht.

Die Werkstückoberfläche von nickelhaltiger Aluminiumbronze muß frei von anhaftenden Verunreinigungen und sichtbar metallisch blank sein. Da die Wärmeleitfähigkeit der nickelhaltigen Aluminiumbronze vergleichsweise hoch ist, sind solche Werkstücke sehr sorgfältig vorzuwärmen. Verhältnismäßig kleine Werkstücke, die ausschließlich mit dem Autogenbrenner vorgewärmt werden, müssen auf eine nicht wärmeleitende Unterlage gestellt werden, wie z. B. Asbest; größere Teile sollen möglichst in einem Ofen auf etwa 300 °C vorgewärmt werden. In jedem Fall ist darauf zu achten, daß das Erwärmen der Teile so kurz wie möglich ist, damit eine Aluminiumoxidbildung weitgehend vermieden wird.

Es ist immer richtig, das Aufspritzen und das Einschmelzen des Metallpulvers im gleichen Arbeitsgang vorzunehmen („one step process“), und zwar mit einem entsprechend modifizierten und leistungsgerechten Autogenbrenner. Beim Beginn des Aufspritzens von Metallpulver muß die Werkstückoberfläche sozusagen gerade „angeschwitzt“ werden, so daß das aufgespritzte Metallpulver sofort anliegt. Ist dieser kritische Arbeitsbeginn einwandfrei erfolgt, so kann wie üblich weitergearbeitet werden. Die Resultate sind dann einwandfrei, wie Bild 5 zeigt. Soll die Umgebung der Auftragsstelle vor überschüssigem Metallpulver geschützt werden, so empfiehlt sich ein Abdecken mit Asbeststücken.

Für die Bilder 1 und 2 sei der Firma Incra, Genf, bestens gedankt.

4. Literatur

- [1] GIEGERICH, W. und TRIER, W.: Glasmaschinen. Aufbau und Betrieb der Maschinen zur Formgebung des heißen Glases. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1964. [Ref. Glastechn. Ber. 37 (1964) S. 225.]
- [2] ESCHNAUER, H. R., KNOTEK, O. und STEINE, T.: Grenzflächenvorgänge zwischen NiCrBSi-Legierungen und Glas. Glastechn. Ber. 43 (1970) S. 53 – 56.
- [3] KNOTEK, O. und STEINE, T.: Les réactions dans les couches de poudres métalliques projetées. 6^e Conférence Internationale de Métallisation, Paris 1970.
- [4] ESCHNAUER, H. R. und STEINE, T.: Das Auftragen von Metallpulvern auf Formen und Pegel. Glastechn. Ber. 44 (1971) Nr. 2, S. 66 – 70.
- [5] ESCHNAUER, H. R. und STEINE, H. T.: Die Verwendung pulverförmiger Hartlegierungen für Formen und Pegel in der Glasindustrie. Glas-Email-Keramo-Techn. 22 (1971) Nr. 8, S. 283 – 286.