



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 611 977 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
04.01.2006 Patentblatt 2006/01

(51) Int Cl.:
B22C 1/00 (2006.01) B22C 1/18 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05012095.5**

(22) Anmeldetag: **04.06.2005**

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

(71) Anmelder: **SHERA-Werkstofftechnologie GmbH &
Co.KG**
49448 Lemförde (DE)

(72) Erfinder: **Grill, Günter**
49448 Lemförde (DE)

(30) Priorität: **30.06.2004 DE 102004031607**

(74) Vertreter: **Stenger, Watzke & Ring**
Kaiser-Friedrich-Ring 70
40547 Düsseldorf (DE)

(54) **Keramische Einbettmassen zur Herstellung von Präzisionsgussformen für Gussteile aus Titan, Zirkonium oder deren Legierungen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine keramische Einbettmasse, bestehend aus einer Oxidkeramikmischung und einem Bindersystem, zur Herstellung von Präzisionsgußformen für Gußteile aus Titan, Zirkonium oder deren Legierungen, welche die Verarbeitung von Titan, Zirkonium oder deren Legierungen zu gußfehlerfreien Gußteilen mit hoher Biokompatibilität ermöglichen.

Insbesondere betrifft die Erfindung eine keramische Einbettmasse, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß die keramische Einbettmasse im gebrannten Zustand Gußformen bildet, welche einen Sauerstoffgehalt des in der Gußform gegossenen Gußmetalls nach Aushärtung von ungefähr $\leq 1,0$ Gew.-% gewährleistet.

EP 1 611 977 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine keramische Einbettmasse, bestehend aus einer Oxidkeramikmischung und einem Bindersystem, zur Herstellung von Präzisionsgußformen für Gußteile aus Titan, Zirkonium oder deren Legierungen.

[0002] Titan- und Zirkonium-Präzisionsgußteile und Gußteile aus in der Medizintechnik verwendeten Titan-Zirkonium-Legierungen und Legierungstypen sind gekennzeichnet durch ihre mechanische Vielfältigkeit, Biokompatibilität und höchst unterschiedliche Qualitäts- und Preisstufen.

[0003] In einer Studie zur Verträglichkeit von Titangußlegierungen unter Berücksichtigung "alternativer Verfahren zur Diagnostik", Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben, herausgegeben vom Institut der Deutschen Zahnärzte in Köln, werden die unterschiedlichen Legierungen auf ihre Eignung zur Verwendung im Medizinbereich geprüft und bewertet. Hierin werden Titan- und Titanlegierungen als besonders biokompatibel eingestuft. Ihre Verarbeitung zu filigranen und individuell geformten Präzisionsgußteilen für die Medizintechnik und andere industrielle Bereiche wie die Schmuckindustrie, Mikrotechnik, Raumfahrttechnik, etc. ist allerdings noch mangelhaft. Dies liegt in der Hauptsache in der nicht ausgereiften Gießtechnik und den noch nicht beherrschbaren höheren Gießtemperaturen für Titan und Titanlegierungen begründet. Da Zirkonium einen noch höheren Schmelzpunkt als Titan besitzt, haben Zirkonium und Zirkoniumgußlegierung aus diesem Grund überhaupt noch keinen Eingang in die Medizintechnik gefunden, obwohl diese besonders biokompatibel sind.

[0004] Begründet liegt die Problematik des Gusses von Titan, Zirkonium oder deren Legierungen hauptsächlich in chemischen Reaktionen zwischen den flüssigen Materialien und instabilen Gußformen während des Gießprozesses und den hieraus entstehenden unsicheren technischen Bedingungen zur Herstellung von Gußobjekten. Instabile Gußformen führen zu einem Gußfehler, dem sogenannten "alpha-case". Verursacht wird dieser Gußfehler durch eine zu hohe Sauerstoffaufnahme der Legierung während des Gusses (Schlacke/Metallreaktion). Bislang gibt es keine sichere Technik, mittels derer dieser Gußfehler zu vermeiden wäre.

[0005] Der Gußfehler hat gravierende Folgen:

- Die vergossenen Teile aus den Titan- oder Zirkonium Legierungen härten insbesondere in Randzonen auf. Dies führt zu Versprödungserscheinungen der filigranen Gußteile. Erkennbar ist dies an einer starken Zunahme der Härte im Randbereich.
- Durch die Sauerstoffaufnahme, die bis zu unstöchiometrischen Titanoxiden (TiO_x) führen kann und zur unerwünschten Auflegung führt, läßt die Biokompatibilität der gegossenen Teile stark nach. Insbesondere besteht die Gefahr der Bildung von löslichen niederwertigen Titan-Verbindungen durch Korrosionsreaktionen im menschlichen Körper.

[0006] Dies erklärt die große Diskrepanz gemessener Daten zur Korrosionsbeständigkeit und Biokompatibilität von Titan, Zirkonium und deren Legierungen zwischen einerseits Vollmaterial und andererseits durch Gußtechnik gewonnenen Teilen. Der Einsatz von hoch korrosionsbeständigem Zirkonium, Zirkonium-Legierungen oder Titan-Zirkonium-Legierungen in der Medizintechnik als Gußlegierung ist derzeit noch nicht beschrieben worden, da für deren Verarbeitung keine beständigen Gußformen bekannt sind.

[0007] Die hohe Biokompatibilität derartiger Gußteile würde jedoch die Anwendbarkeit dieser in der Medizintechnik wünschenswert machen. Hierdurch ließe sich insbesondere Schutz vor Allergien und gesundheitlichen Spätfolgen erzielen. Darüber hinaus wird die Notwendigkeit zu besonders körperverträglichen Implantatteilen zu kostengünstigen Bedingungen immer bedeutender.

[0008] Demgemäß liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine keramische Einbettmasse zur Herstellung von Gußformen bereitzustellen, welche die Verarbeitung von Titan, Zirkonium oder deren Legierungen zu gußfehlerfreien Gußteilen mit hoher Biokompatibilität ermöglicht.

[0009] Gelöst wird diese Aufgabe durch eine keramische Einbettmasse, bestehend aus einer Oxidkeramikmischung und einem Bindersystem, zur Herstellung von Präzisionsgußformen für Gußteile aus Titan, Zirkonium oder deren Legierungen, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß die keramische Einbettmasse im gebrannten Zustand Gußformen bildet, welche einen Sauerstoffgehalt des in der Gußform gegossenen Gußmetalls nach Aushärtung von ungefähr $\leq 1,0$ Gew.-% gewährleisten.

[0010] Überraschenderweise wurde herausgefunden, daß der alpha-case Gußfehler und die damit verbundenen Qualitätseinbußen durch die Sauerstoffaufnahme des Gußmetalls aus der Gußform hervorgerufen wird. Titan und Zirkonium kristallisieren in der hexagonal dichten Packung (hdP). Obwohl in der hdP-Struktur die Titan/Zirkoniumatome dicht gepackt sind (Raumfüllung ca. 72%), existieren wenige, aber große Lücken im Titan/Zirkonium-Gitter (sogenannte Zwischengitterplätze). In dieser Kristallstruktur lassen sich auf diesen Zwischengitterplätzen kleine Nichtmetallatome wie atomarer Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff oder Wasserstoff einlagern. Titan besitzt die Fähigkeit, sehr große Mengen an derartigen Atomen einzulagern (Einlagerungsmischkristalle). So kann man bis zu ca. 10% Sauerstoff in

Alpha-Titan lösen. Es bildet sich eine Sauerstoff-Titan/Zirkoniumlegierung. Normalerweise weist reines Titan oder Zirkonium einen Sauerstoffgehalt von ca. 0,2 bis 0,5 Gew.-% auf. Mit steigendem Sauerstoffgehalt nehmen die Härte, die 0,2%-Dehngrenze und die Zugfestigkeitswerte zu, jedoch nehmen die Bruchdehnung und die Brucheinschnürung drastisch ab. Das übliche Härtemaß ist die Vickerhärte HVO,5 (Mikrohärte) mit der die Härte im Randbereich eines Gußobjektes gemessen werden kann. Mit steigendem Sauerstoffgehalt verspröden Titan-Sauerstoff-Legierungen. Diese Sauerstoffaufnahme ruft den alpha-case-Gußfehler hervor. Es wurde festgestellt, daß bei Sauerstoffgehalten bis zu ungefähr 1 Gew.-% ein solcher Gußfehler vermieden wird und die erhaltenen Gußobjekte geeignete Härtemaße und eine gute Biokompatibilität aufweisen.

[0011] Bei höheren Sauerstoffgehalten verhalten sich die Titan-Sauerstofflegierungen wie ein oxidkeramisches Teil: Beim Biegen bricht ein Teil spröde ohne erkennbare Verformung. Ein hoher Sauerstoffgehalt im Oberflächenbereich des Titans oder Zirkoniumteils führt bei Verformung zu einem Aufplatzen der Oberfläche. Bei sehr hohen Sauerstoffgehalten bildet sich eine graue Schicht eines unstöchiometrischen Metalloxids, im Fall des Titans ein Titan (I)-oxid welches eine nicht eindeutig einer Summenformel zuzuordnendes Oxid, eine sogenannte Nicht-Daltonideverbindung, bildet. Diese "TiO_x"-Verbindung auf der Oberfläche eines Gußobjektes besitzt einen spiegelnden Glanz, so daß man der Ansicht sein kann, daß eine metallische Oberfläche vorliegt. Dies ist jedoch ein Fehlschluß, denn die Biokompatibilität solcher mit Gußfehler belasteter Teile läßt drastisch nach. Es bilden sich Korrosionsprodukte mit niederwertigen Titan-Verbindungen (Radikalen), die zu einer Beeinträchtigung der Gewebeverträglichkeit führen. In Zellkulturen sinkt die DNA-Aktivität drastisch ab und die Zellmorphologie wird geschädigt.

[0012] Darüber hinaus führen flüssiges Titan und Zirkonium beim Vergießen zu Verschlackungsreaktionen zwischen den Einbettmassen und dem flüssigen Gußmetall im Augenblick des Vergießens. Im Rahmen dieser Verschlackungsreaktion kommt es zur Sauerstoffaufnahme des Gußmetalls. Es wurde herausgefunden, daß zur Vermeidung dieser alpha-case Ursache der Anteil von instabilen Oxiden wie Siliciumdioxid-Modifikationen oder Quarzen, Cristobalit, amorphen Siliciumdioxid-Anteilen oder Alkalisilikaten ("Wasserglas"-Bindemittel) und gebundenem Diphosphoroxid (P₂O₅) sehr klein sein muß, in der Summe unter 0,5 Gew.-%. Befinden sich diese Verbindungen in höheren Konzentrationen in den Gußformen, reagieren sie mit den aggressiven Titan- oder Zirkoniumschmelzen im Augenblick des Gußvorgangs unter Aufnahme von Sauerstoff in das Gußmetall und unter Aufnahme von unerwünschten Legierungsbestandteilen wie z. B. Silicium, Phosphor etc.. Dies führt zum sogenannten alpha-case, der irreversiblen Versprödung des Gußteils.

[0013] Im Rahmen dieser Erfindung wurde überraschenderweise herausgefunden, daß die Verwendung thermodynamisch sehr stabiler Oxide wie Yttrium(III)-oxid (Y₂O₃), Lanthan(III)-oxid (La₂O₃), Zirkonium(IV)-oxid (ZrO₂), Magnesiumoxid (MgO), Calciumoxid (CaO) und auch in Grenzen Aluminiumoxid (Al₂O₃) in den Einbettmassen zur Herstellung von Präzisionsgußformen die Vermeidung einer zu großen Sauerstoffaufnahme der Gußmetalle und eine Vermeidung des alpha-case Gußfehlers ermöglicht. In der angeführten Reihenfolge nimmt die thermochemische Stabilität von Yttrium(III)-oxid zu Aluminiumoxid gegenüber den aggressiven Titan- bzw. Zirkoniumschmelzen ab. Dies bedeutet im thermochemischen Sinne eine Zunahme des chemischen Standardpotenzials bezogen auf ein Mol Sauerstoff in positiver Richtung der Komponenten bei einer Gießtemperatur von 1800 K. Es ergeben sich folgende Werte:

$$\mu^{\circ}_{1800}(\text{CaO}) = -790 \text{ (kJ/mol-O)} ; \mu^{\circ}_{1800}(\text{Y}_2\text{O}_3) = -764 \text{ (kJ/mol-O)} ; \mu^{\circ}_{1800}(\text{La}_2\text{O}_3) = -743 \text{ (kJ/mol-O)} ;$$

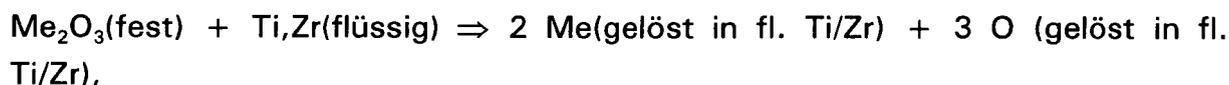
$$\mu^{\circ}_{1800}(\text{MgO}) = -731 \text{ (kJ/mol-O)} ; \mu^{\circ}_{1800}(\text{ZrO}_2) = -665 \text{ (kJ/mol-O)} ; \mu^{\circ}_{1800}(\text{Al}_2\text{O}_3) = -650 \text{ (kJ/mol-O)}.$$

[0014] Darüber hinaus wurde herausgefunden, daß die Aktivität der genannten Oxide in gebundenen Formen wie z. B. Aluminate wesentlich herabgesetzt werden kann.

[0015] Sowohl das Bindemittel zur Herstellung der grünen Gußform als auch die keramischen Bestandteile aus denen die Gußform aufgebaut ist, dürfen nur thermo-chemisch beständige Oxide enthalten. Die Wahl der Oxide zum Aufbau der Gußform und die Wahl des Bindemittels richtet sich nach der durch die Menge des zu vergießenden Materials hervorgerufenen Temperaturbelastung der Gußform und nach der Art der Herstellung der Gußform. Bei der Herstellung der Gußform ist man in der Wahl der Oxide in einer Oxidmischung eingeschränkt, da die Gußform eine hinreichende mechanische Beständigkeit besitzen muß. Eine Gußform muß immer aus mehreren Oxidbestandteilen durch Sinterungsprozesse hergestellt werden. Es wurde herausgefunden, daß in Fällen hoher Temperaturbelastung der Gußformen, wie z. B. bei zu vergießenden Titanmengen von mehr als ca. 100 g, der Anteil der hochbeständigen Oxide wie Y₂O₃, La₂O₃ oder ZrO₂ in der Summe über 30% liegen muß. Neben den beiden genannten Oxiden der Gruppe IIIb des

Periodensystems Y_2O_3 und La_2O_3 ist auch Scandium(III)-oxid (Sc_2O_3) ein geeignetes stabiles Oxid, welches jedoch aufgrund seines hohen Preises nicht eingesetzt wird.

[0016] Das Gleichgewicht zwischen flüssigen Gußmetall und dem Oxidsystem der Einbettmasse im Augenblick des Vergießens beruht auf der Verschlackungsreaktion



[0017] (Me = La, Y auch Sc)

mit der Gleichgewichtskonstanten K_a , die aus den chemischen Standardpotentialen μ°_{1800} (beispielsweise siehe oben für 1800 K) für diese Verschlackungsreaktion hervorgeht

$$K_a = \frac{a(Me)^2 \cdot a(O)^3}{a(Ti)}$$

[0018] Mit $a(Me)$ für die Aktivitäten von La/Y in der Metallphase, $a(O)$ ist die Sauerstoffaktivität in der Metallphase und $a(Ti)$ ist die Ti-Aktivität in der Metallphase, $a(Me_2O_3)=1$ beim Vorliegen der reinen Komponente. In den oxidischen Verbindungen (z. B. in Aluminaten) ist stets $a(Me_2O_3) \ll 1$, so daß die Sauerstoffaufnahme hierdurch reduziert werden kann.

[0019] K_a liegt im Temperaturbereich zwischen 1600 bis 1700°C aufgrund thermodynamischer Berechnungen zwischen 10^{-3} und 10^{-5} . Es würde sich ein Gleichgewicht einstellen, in dem die Sauerstoffaktivität weit unterhalb derer liegen würde, bei der die alpha-case-Bildung stattfände.

[0020] Analoges gilt auch hinsichtlich der Stabilität von ZrO_2 gegenüber flüssigem Ti. Allerdings liegen hier die Gleichgewichtskonstanten bei Werten von $K_a \approx 0,1$ (1600°C), so daß ZrO_2 instabiler ist als Y_2O_3 bzw. La_2O_3 . Durch Vorgabe der Zr-Aktivität, durch Absenkung der ZrO_2 -Aktivität (z. B. Bildung von Mischoxiden $Y_2O_3-ZrO_2$) und durch eine hinreichend hohe Abkühlungsgeschwindigkeit der Gußform nach dem Gießvorgang, läßt sich die alpha-case-Bildung unterlaufen. Die erhaltene Oberflächenhärte der mittels solcher Gußform gebildeten Gußobjekte liegt weit unter der Versprödungsgrenze von $HV_{0,5} = 400$.

[0021] Die erfindungsgemäßen Einbettmassen bestehen aus einem Bindersystem und einer geeigneten oxidischen Keramikmischung.

Das Bindersystem

[0022] Eine Keramikmischung aus den Komponenten $MgO-CaO-Al_2O_3$ (als Calciumaluminat)- ZrO_2 wird mit einer wäßrigen Lanthan- oder Yttriumsalzlösung (oder einer Mischung der beiden Salze) angerührt (Einbettmassenbrei). Ein Wachsteil (späterer Hohlraum für den Ti/Zr-Gießvorgang) wird mit diesem Einbettmassenbrei ummantelt und härtet zu einer sog. "grünen Gußform" innerhalb weniger Stunden aus. Die Abbindereaktion beruht auf einer langsamen Reaktion von alkalischen Bestandteilen und den La^{3+} - bzw. Y^{3+} -Ionen zu den entsprechenden ausgefallenen Hydroxiden $Me(OH)_3$ mit $Me = La, Y$:



[0023] Die auskristallisierten Hydroxide verbinden die Keramikpartikel und binden so die "grüne Gußform". Hierbei stellte sich heraus, daß die Calciumaluminat-Komponente eine entscheidende Rolle als alkaliserender Zusatz (OH^- Abgabe in Wasser) spielt. Das Calciumaluminat besteht in der Regel aus den Komponenten $CaO + Al_2O_3$ mit $w(CaO) = 20$ bis 40 % und $w(Al_2O_3) = 80$ bis 60 %. Nebenbestandteile liegen in technischen Produkten in der Summe unter 0,8% ($Fe_2O_3 + MgO + Na_2O + K_2O + Li_2O + SiO_2$). Das Calciumaluminat besteht aus den mineralogischen Phasen $CaO \cdot Al_2O_3 + CaO \cdot 2Al_2O_3$ als primäre Phasen und mit $12CaO \cdot 7Al_2O_3 + \alpha-Al_2O_3$ als sekundäre Phasen. Die Korngrößenverteilung kann man durch die Siebanalyse charakterisieren: 5% Massenanteile liegen über einer Korngröße $> 90 \mu m$, d. h. 95% aller Calciumaluminat-Partikel besitzen Korngrößen unter $90 \mu m$. In Kontakt mit Wasser werden alkalische Bestandteile langsam freigesetzt, so daß der pH-Wert auf $pH \approx 12$ im Minutenbereich ansteigt. Dies führt zu o. g. Fällung des schwerlöslichen $Me(OH)_3$ -Hydroxide, die die Grünfestigkeit erzeugen.

Die MgO-Komponente trägt zur Fällungsreaktion bei, so daß dieser eine wesentliche Rolle in der Abbindereaktion des Systems $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ zukommt. Für die Erzeugung der $\text{Me}(\text{OH})_3$ -Fällung kommen nur gut wasserlösliche Oxosalze des Lanthans oder/und Yttrium oder Mischungen dieser in Frage, die beim Brennprozeß der "grünen Gußform" rückstandslos La_2O_3 bzw. Y_2O_3 bilden. Beispielsweise sind dies als Anmischflüssigkeit wäßrige Lösungen von Nitraten: $(\text{Y},\text{La})(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{aq}$ oder/und Acetaten: $(\text{Y},\text{La})(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot \text{aq}$ oder/und Formiaten: $(\text{Y},\text{La})(\text{OOCH})_3 \cdot \text{aq}$ usw. Diese Verbindungen zersetzen sich unterhalb von 700°C vollständig und rückstandslos zu den entsprechenden Oxiden La_2O_3 und Y_2O_3 um (thermischer Zerfall). Diese verbinden sich mit den üblichen Oxidkomponenten in der gebrannten Gußform. Im Bereich höherer Temperaturen zwischen 700 und 1000°C führt dies zu Sinterprozessen (Bildung von Mischkristallsystemen $(\text{Y}, \text{La})_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, die die Festigkeit der gebrannten Gußform unterhalb von 1000°C verstärken, wie beispielsweise $3\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ oder $\text{La}_2\text{O}_3\cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$). Die Anwendungskonzentration der Salze in der wäßrigen Lösung liegt üblicherweise zwischen 5 bis 30% (abhängig von den Löslichkeitsgrenzen).

[0024] Die Gußform für die Herstellung des Präzisionsgußteiles wird durch das Verbrennen des Wachs- oder Kunststoffteiles (Ausschmelzverfahren), daß das herzustellende Objekt abbildet, hergestellt. Wie üblich wird hierbei die grüne Gußform auf hohe Temperaturen (bis ca. 1000°C) unter Luftsauerstoffzutritt erhitzt. Der gebildete Hohlraum, der in präziser Weise das zu gießende Objekt abbildet, wird mit einer flüssigen Ti- oder Zr-Legierungen durch Anwendung eines leichten Druckes aufgefüllt. Hierbei muß die genaue Geometrie des zu gießenden Objektes (unter Berücksichtigung der Schrumpfmaße) nachgebildet werden. Eine zusätzliche Anforderung an die Herstellung einer Gußform kann darin bestehen, daß sie eine entsprechend große thermische Expansion besitzen muß, so daß damit die Schrumpfung des Gußobjektes kompensiert wird. Diese zusätzliche Anforderung besteht im Bereich der medizinischen Implantattechnik für die Herstellung hochpräziser Gußteile. Die Gußteiloberfläche muß optisch matt glänzend sein. Die Rauigkeitstiefe und Rauigkeitsbreite müssen unter $20 \mu\text{m}$ liegen, so daß ein Nachschleifen der Oberfläche eingespart werden kann. Die Gußformen können auf verschiedene Temperaturen vorgewärmt werden (üblicherweise im Temperaturbereich 400 bis 800°C).

Oxidische Keramikmischung

[0025] Die oxidkeramische Mischung zum Aufbau der Gußform läßt sich wie folgt zusammenfassend angeben:

Oxid-Bestandteil	Massenanteil (%)	Kornfraktion (μm)
Calcium-Aluminate	8 bis 30	5 bis 150
Magnesiumoxid	92 bis 70	5 bis 200
Unstabilisiertes Zirkonium (IV)-oxid	0 bis 10	10 bis 100

In der Summe muß stets $w(\text{CaO-Al}_2\text{O}_3) + w(\text{MgO}) + w(\text{ZrO}_2) = 100\%$ betragen (ohne den Binderanteil).

[0026] Im folgenden werden Ausführungsbeispiele angeführt, welche jedoch nur beschreibenden Charakter besitzen und auf welche sich die Erfindung nicht beschränken läßt.

[0027] Verwendet wird das in der Praxis häufig verwendete Titan-Gußmaterial (TiF35/Ausgangsmaterial) der folgenden Reinheit (w: Massenprozent, Mittelwerte):

$w(\text{Fe}) = 0,2$ bis $0,25\%$, $w(\text{C}) = 0,07$ bis $0,09\%$, $w(\text{H}) = 0,003$ bis $0,005\%$; $w(\text{O}) = 0,12$ bis $0,08\%$; $w(\text{N}) = 0,01$ bis $0,012\%$, Rest Ti

$0,2\%$ Dehngrenze je nach Abkühlungsbedingungen und

Konzentrationsschwankungen der Spuren Fe, C, N, O: $R_{p0,2} = 300$ bis 350 MPa Vickershärte, je nach Abkühlungsbedingungen und

Konzentrationsschwankungen der Spuren Fe, C, N, O : $\text{HV } 0,5 = 180$ bis 220

[0028] Der Schmelzapparat, ein Lichtbogenofen, wurde unter Reinst-Argon ($99,9995\%$) betrieben. Die eingesetzte Titan-Masse lag zwischen 10 und 50 g . Unter diesen Bedingungen wurden verschiedene Gußformen erprobt und die Aufhärtung durch Sauerstoff im Randbereich eines Gußobjektes in Abhängigkeit von

1. der Zusammensetzung der Gußform und

2. der Vorwärmtemperatur der Gußform

ermittelt.

[0029] Die Härte wurde als Mikrohärte HV 0,5 im Randbereich in Abhängigkeit vom Abstand bestimmt. Aufgrund

dieser HV-Bestimmungsmethode, sind verlässliche Aussagen über die mittlere Eindringtiefe des Sauerstoffs in die Ti/Zr-Matrix (Aufhärtungszonen) zu erhalten und die Beurteilungen möglich, ob eine spröde alpha-case-Schicht entstanden ist. Bei der Beurteilung der HV-Änderungen muß berücksichtigt werden, daß das eingesetzte Grundmaterial Schwankungen unterliegt, die in der Natur der metallurgischen Technik liegen und nicht vermieden werden können. Es kommt also primär auf die Härteänderung gegenüber dem Grundmaterial an. Eine zu hohe Sauerstoffaufnahme führt zur alpha-case-Bildung und ist mit einem anormal hohen Anstieg des Wertes HV 0,5 (größer als 500) verbunden.

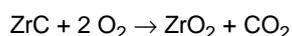
[0030] Eine weitere Beurteilungsgröße ist die Messung der thermischen Expansion (Dilatometer-Ergebnisse) bei der Umwandlung der sogenannten "grünen" zur gebrannten Gußform. Die Gußform sollte sich beim Brennprozeß etwas ausdehnen (oder zumindest keine Schwindung ausweisen), damit die Geometrie des Gußobjektes von der Geometrie des Wachsteiles (=vorgegebene Geometrie) möglich wenig abweicht. Vorteilhaft wäre eine Ausdehnung der Keramikgußform von ca. 1 %, so daß die Abnahme der thermischen Expansion des Ti/Zr-Gußsteiles beim Abkühlen auf Raumtemperatur durch die Zunahme der thermischen Expansion der Gußform kompensiert werden kann. Dies führt dann zu äußerst präzisen Gußobjekten. Die Dilatometermessungen enthalten also Aussagen zur Präzision des Gußobjektes.

[0031] Darüber hinaus wurde im Rahmen der Untersuchungen zu dieser Erfindung festgestellt, daß durch die Zugabe von Zirkoniumcarbid (ZrC) eine höhere thermische Expansion durch chemische Hochtemperaturreaktionen beobachtet werden kann. Die Oxidation von ZrC zur ZrO_2 ist mit einer Volumenzunahme von über 40 % verbunden, so daß mit einer relativ geringen Menge ZrC (maximal 5 Gew.-% in Einbettmasse) eine thermische Expansion der Einbettmasse von bis 4 % erzielt werden kann. Es wurde herausgefunden, daß die ZrC-Oxidation durch kleine Zugaben von Lithiumverbindungen in die Einbettmassen katalysiert wird. Hierbei eignen sich Lithiumverbindungen, die beim Erhitzen der abge bundenen Einbettmasse zur Gußform Lithiumoxid (Li_2O) oder Lithiumfluorid (LiF) bilden. Der Anteil an Li_2O oder LiF in der Einbettmasse liegt erfindungsgemäß zwischen 0,01 bis 0,8 % Li_2O bzw. LiF. Hierdurch sind Titan- oder Zirkoniumlegierungsteile mit außerordentlich hoher Paßgenauigkeit herstellbar. Die erhöhte thermische Expansion verbessert die Paßgenauigkeit von Präzisionsgußteilen aus Titan- oder Zirkoniumlegierungen, da viele aus dem Stand der Technik bekannte Mischungen eine zu geringe thermische Expansion aufweisen.

[0032] Hinsichtlich des Abbindeverhaltens der Lanthan- oder Yttriumsalze enthaltenden Keramikmischungen (System $MgO-CaO-Al_2O_3-ZrO_2$) wurden die Anmischflüssigkeiten auch bei Verwendung von Lithiumsalzen grundsätzlich nicht geändert. Die Anmischflüssigkeit (auf der Basis Wasser oder Wasser-Alkoholmischungen) kann in gelöster Form das Lithiumsalz enthalten, welches später beim Erhitzen der Gußform in einem thermischen Dissoziationsvorgang Li_2O bildet. Alternativ kann das Lithiumsalz auch in fein verteilter Form in die Keramikmischung für die Herstellung der Gußform (Einbettmasse) eingearbeitet werden. Dies ist zum Beispiel bei Lithiumfluorid (LiF), welches in Wasser schwer löslich ist, möglich. Das durch thermische Dissoziationsreaktionen gebildete Li_2O und das durch Oxidation gebildete ZrO_2 sind thermochemisch so stabil, daß zwischen diesen Stoffen in der Gußform und den flüssigen Titan- bzw. Zirkoniumlegierungen keine alpha-case-bildenden Reaktionen stattfinden. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die erfindungsgemäße Anwendung von ZrC und Lithiumverbindungen.

Zirkoniumcarbid (ZrC):

[0033] Den zuvor beschriebenen Einbettmassen wird ZrC zugesetzt (bis zu $w(ZrC) = 5\%$). Das ZrC reagiert unter Lufteinwirkung und bei hohen Temperaturen (ab 500 °C) unter Volumenvergrößerung zu Zirkonium(IV)-oxid (monoklines Zirkondioxid):



[0034] Die Volumenzunahme durch die Oxidation des ZrC's beträgt rd. 43 %, so dass schon kleinere Anteile in den Einbettmassen entsprechend hohe thermische Expansionsen erzeugen.

Zur Charakterisierung des ZrC's:

Das ZrC enthält geringe Mengen an Hafnium. Der Hf-Gehalt liegt unter 3 %, da beide Elemente nur schwer trennbar sind (Seltener Erden-Effekt).

Die Reinheit des handelsüblichen Zirkoniumcarbides ZrC liegt bei mindestens 97 %.

Die Korngröße liegt unterhalb von 25 μm . Je feiner ZrC ist, desto reaktiver ist die Verbindung.

ZrC ist ein sehr reaktionsträger Stoff. Auf der Kornoberfläche bildet sich ZrO_2 , das wegen der Volumenzunahme auf der Oberfläche eine geschlossene Deckschicht bildet und diese somit passiviert. Die Oxidationsgeschwindigkeit geht gegen Null.

[0035] Es wurde festgestellt, daß sich die ablaufenden Diffusionsprozesse zur Oxidation von ZrC durch Spuren von Lithiumverbindungen stark beschleunigen lassen (Defektionenbildung und Aufschluss des gebildeten ZrO_2 , Verstärkung der Diffusionsvorgänge). Die katalytische ZrC-Oxidation durch Li-Verbindungen in den genannten Einbettmassen ist

von wesentlicher Bedeutung für die Erfindung. Die Lithiumverbindungen können als Dotierungen in die Einbettmasse eingemischt werden oder alternativ, wenn sie in Wasser oder Alkohol löslich sind, in der Anmischflüssigkeit gelöst werden. Das aus ZrC gebildete ZrO_2 und das aus den Lithiumverbindungen gebildete Li_2O und auch LiF werden wegen ihrer hohen thermochemischen Stabilitäten von flüssigen Ti- oder Zr-Legierungen praktisch nicht angegriffen. Die Konzentration an Li_2O bzw. LiF in der gebrannten Keramikform muss begrenzt werden (maximal 2 %- Li_2O oder LiF), da ansonsten die Keramikform bei hohen Temperaturen zu stark sintern würde. Das Sintern würde einen Schrumpfeffekt hervorrufen und die Keramikform würde sich zu stark verfestigen (Problem beim Ausbetten).

Lithiumverbindungen:

[0036] Es wurde herausgefunden, dass sich alle Lithiumverbindungen eignen, die bei hohen Temperaturen thermisch dissoziieren und Lithiumoxid (Li_2O) bilden. Das sind beispielsweise:

Lithiumlactat ($C_3H_5O_3Li$), wasserfrei oder hydratisiert

Lithiumcitrat ($C_6H_5O_7Li_3$), wasserfrei oder hydratisiert (z.B. Tetrahydrat)

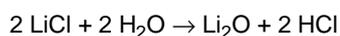
Lithiumbenzoat ($C_7H_5O_2Li$), wasserfrei oder hydratisiert

Lithiumacetat ($C_2H_3O_2Li$), wasserfrei oder hydratisiert (z.B. Dihydrat)

Lithiumnitrat ($LiNO_3$), wasserfrei oder hydratisiert (z.B. Trihydrat)

Lithiumchlorid (LiCl), wasserfrei oder hydratisiert (mehrere Hydrate)

LiCl wandelt sich bei höheren Temperaturen in Gegenwart von Wasserdampf in den Einbettmassen zu Li_2O um, so dass hierdurch die ZrC-Oxidation katalysiert wird:



[0037] Das gebildete HCl wird freigesetzt und verflüchtigt sich.

[0038] Lithiumfluorid (LiF), wasserfrei, ist in Wasser schwerlöslich und kann nur direkt in der Einbettmasse als keramischer Bestandteil verarbeitet werden.

Das LiF schließt das ZrO_2 auf den ZrC-Partikel auf und katalysiert ebenfalls (wie das Li_2O) die ZrC-Oxidation.

Die angewendeten Lithiumkonzentrationen, als Li_2O oder LiF, liegen im Konzentrationsintervall von 2 % bis 0,01%. Geringe Lithiummengen reichen aus, da sie nur die katalytische Oxidation des ZrC's bewirken.

Zusatz einer organischen Carbonsäure

[0039] Die Carbonsäuren (chemisch R-COOH, R ein organisches Restmolekül) sind in gelöster Form in den Anmischflüssigkeiten enthalten. Sie haben die Funktion, beim Anmischen der basischen Bestandteile in den Einbettmassen (basische MgO und Calciumaluminat) diese zu neutralisieren und zunächst den pH-Wert drastisch zu erniedrigen, so dass eine Hydroxidfällung von $Me(OH)_3$, $Me=Y, La$, hinausgezögert wird. Damit wird der Verfestigungszeitpunkt der Einbettmassen im Bereich mehrerer Minuten hinausgezögert, wodurch sich eine längere Verarbeitungszeit ergibt.

Die angewendeten mehrwertigen Carbonsäuren, wie zum Beispiel Weinsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure oder Maleinsäure besitzen zudem komplexierende Eigenschaften, so dass die Hydroxidfällung auch hierdurch zusätzlich hinausgezögert wird. Gleichzeitig wird die Hydrolyse neigung der Lanthan- oder Yttriumsalze, die zum vorzeitigen Ausfällung von La, Y- Hydroxiden in der Anmischflüssigkeit führen kann, verhindert. Eine Hauptbedingung für die Wahl der Säure ist, dass sie sich durch thermischen Zerfall aus der Keramikform verflüchtigt. Hier kommen deshalb nur die Carbonsäuren in Frage. Sie entweichen rückstandslos durch Oxidation und thermischen Zerfall beim Brennenprozess in Kohlendioxid und Wasserdampf aus den porösen Keramikgussformen (Temperaturbereich 100 bis 300 °C). Neben den genannten mehrwertigen Carbonsäuren $R-(COOH)_x$ mit $x = 2, 3$, etc.) werden auch einfache Monocarbonsäuren $x = 1$ wie Ameisensäure oder Essigsäure eingesetzt. Die Wahl hängt von Löslichkeitsparametern La^{3+}/Y^{3+} - Carbonsäure ab.

Lösungsmittel für die Anmischflüssigkeit

[0040] Als Grundlösungsmittel verwendet man Wasser. Das Wasser hat allerdings kleine negative Wirkungen in Bezug auf die Verarbeitungszeit des Einbettmassenbreis und das Schrumpfen der grünen Gussform beim Abbindeprozess. Eine zu große Wasseraktivität bedeutet ein schnelles Abbinden und eine erhöhte Volumenänderung durch Schrumpfen (im Extremfall bis zu - 0,7 %). Schrumpfvorgang und Verarbeitungszeit hängen aber nicht nur vom Wassergehalt ab, sondern auch vom Einfluss der Carbonsäure und der Art des Lanthan(III)- und Yttriumsalzes. Diese Einflüsse sind qualitativ erforscht worden und Grundlage der jeweiligen entwickelten Rezeptur.

Man kann die Wasseraktivität durch Zugabe von kurzkettigen Alkoholen und Ketonen reduzieren (die Verarbeitungszeit

EP 1 611 977 A1

damit verlängern und das Schrumpfen wesentlich verringern). Diese organischen Lösungsmittel müssen sich in jedem Verhältnis mit Wasser mischen lassen: Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol und Aceton (=Dimethyl-Keton). Der Gehalt an diesen zum Wasser zugesetzten Lösungsmitteln bewegt sich in Grenzen 0 bis 50 Vol.-%. Die Gehalte der kurzkettigen Alkohole und Ketone richten sich nach den Löslichkeiten der Lanthan(III)- bzw. Yttrium(III)-Salze in dem jeweiligen Lösungsmittelgemisch Wasser- kurzkettigen Alkoholen/Ketonen. Es wurde herausgefunden, dass die Löslichkeiten der Lanthan(III)- bzw. Yttrium(III)-Salze in diesen Gemischen gut sind und in der Regel mindestens 10 % betragen. Auch die Lithiumverbindungen (bis auf LiF) und die Carbonsäuren sind in der Regel in diesen Lösungsmittelgemischen hinreichend gut löslich. Damit lassen sich homogene Amischflüssigkeiten der Art: Wasser-organisches Lösungsmittelorganische Carbonsäure-Lithiumverbindung- Me^{3+} -Salz (Me = La, Y) herstellen.

Überblick über die Konzentrationsverhältnisse "(Spannweiten)"

[0041] Die nachfolgende Tabelle gibt Konzentrationsgrenzen für die verschiedenen Inhaltsstoffe in Anmischflüssigkeit und in der Einbettmasse an:

20

25

30

35

40

45

50

55

	Wassergehalt der Anmischflüssigkeit	Alkohole-/ Ketonegehalt der Anmischflüssigkeit	R-(COOH) _x -Gehalt, in Anmischflüssigkeit	Me-Salzgehalt in Anmischflüssigkeit (Me=La, Y) aus La(III)-oder Y(III)-Salz (Bindersystem)	Me ₂ O ₃ -Gehalt in Einbettmasse, (Me=La, Y) aus Me ³⁺ -Salzen des Bindersystems	Li ₂ O- oder LiF-Gehalt in keramischer Einbettmasse aus Li-Verbindungen (nach thermischer Behandlung)	ZrC-Gehalt in Einbettmasse Korngrößen < 25 µm
Untere Konzentrationsgrenze	50 Vol-%	0 Vol-%	0 Gew- %	2,0 Gew-%	0,2 Gew-%	0,01 Gew- %	0 Gew-%
Obere Konzentrationsgrenze	100 Vol-%	50 Vol-%	4,0 Gew-%	25 Gew-%	2,5 Gew-%	2,0 Gew-%	5,0 Gew- %

Anwendungsbeispiel 1

Zusammensetzung der Keramikmischung für die Gussform:

5 [0042]

- 1.1. 20 % Calcium-Aluminat (68 % Al_2O_3 + 31 % CaO, Rest= Spuren Fe_2O_3 + MgO + Na_2O + K_2O + Li_2O + SiO_2)
- 1.2. 80 % MgO (Kornfraktionen 20 μm bis 100 μm)

10 Zusammensetzung der Mischflüssigkeit für die Abbindereaktion:

[0043]

- 15 1.3 10 % ige wässrige Lanthan(III)-acetat-Lösung, $\text{La}(\text{Ac})_3\cdot\text{aq}$ mit einem La_2O_3 -Gehalt von $w(\text{La}_2\text{O}_3)=35,9$ %. 21 ml auf 100 g der Keramikpulvermischung (siehe 1.1. und 1.2.)

[0044] Das Lanthan(III)-acetat $\text{La}(\text{Ac})_3\cdot\text{aq}$ ist unstöchiometrisch und besitzt einen La_2O_3 -Gehalt von $w(\text{La}_2\text{O}_3) = 35,9$ %. Der Gehalt an Wasser und an Essigsäure wird bei der verwendeten technischen Qualität nicht mit eindeutigen chemischen Formeln angegeben. Durch die Angabe $w(\text{La}_2\text{O}_3) = 35,9$ % ist der für die Keramiken wichtige Bestandteil La_2O_3 , das durch die thermische Zersetzung des Acetates gebildet wird, vollständig beschrieben worden. Der Gehalt an Essigsäure oder Wasser ist von untergeordneter Bedeutung, da sich diese Bestandteile bei späteren Zersetzungsreaktionen vollständig verflüchtigen. Analoges gilt für alle anderen Yttrium(III)- oder Lanthan(III)-salze. Wird eine genaue chemische Formel angegeben [z. B. $\text{La}(\text{CH}_3\text{OOH})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$], wo wird damit der genaue La_2O_3 -Gehalt mit $w(\text{La}_2\text{O}_3) = 47$ % durch die stöchiometrische Berechnung eindeutig angegeben.

25 [0045] Abbindereaktion zur grünen Gussform nach 5 h.
Kugeldruckhärte der abgebundenen grünen Gussform (Brinell-Härte), HB=38

Ergebnisse zum Beispiel 1:

30 [0046]

Aus diesen Komponenten wird der Einbettmassenbrei angerührt (1 min) und dann ein Wachsojekt (=späterer Hohlraum für ca. 30 g Ti) ummantelt. Es bildet sich innerhalb von 5 h bei Raumtemperatur durch eine Aushärtungsreaktion die grüne Gussform aus. Diese grüne Gussform wird mit ca. 300 °C/h auf 850 °C aufgeheizt und bei 850 °C 1 h lang gebrannt. Es bildet sich die gebrannte (zu Gießverfahren geeignete) Gussform aus.

Es werden drei Gussformen hergestellt, die bei 400 °C, 600 °C und 800 °C vorgewärmt wurden, um den Einfluss der Vorwärmtemperatur zu erforschen. In allen Fällen war die Oberfläche des Gussobjekt sehr glatt. Die mittlere Rauigkeit lag unter 8 μm .

In der Figur 1 wird für diese Vorwärmtemperaturen der Härteverlauf im Randbereich dargestellt. HV 0,5 = 340 liegt im Randbereich weit unter einer Versprödungserscheinung durch Sauerstoff. Der leichte Anstieg der Härte im Randbereich bei 20 μm von HV 0,5 \approx 200 auf HV 0,5 \approx 340 (O-Gehalte unter 1 %) ist als minimal anzusehen.

Überraschenderweise ist die Härtezunahme von der Vorwärmtemperatur praktisch nicht abhängig. Dies liegt primär an der hohen Gießtemperatur für Ti/Zr-Legierungen von ungefähr 1700 °C, die die Temperaturbelastung der Gussform bestimmt.

[0047] Das thermische Ausdehnungsverhalten der Gussform, ist in **Figur 2** dargestellt. Die Ausdehnung ist ab 200 °C nahezu linear (Aufheizgeschwindigkeit 500 °C/h) und verläuft bis 1,1 % bei 950 °C. Bei Sintern bei 950 °C ist eine kleine Volumenzunahme innerhalb von 1/2 h festzustellen (Sinterreaktion, die die Festigkeit steigert). Das Ausdehnungsverhalten ist - wie aus der Figur 2 erkennbar ist - bei Abkühlung nahezu genau umkehrbar (keine Sprünge etc.), so dass plötzliche Wärmespannungen vermieden werden. Dieses Ausdehnungsverhalten der Gussform lässt das Gießen äußerst präziser Gussteile zu, da die Schwindungen der Ti/Zr-Legierungen auf diese Weise kompensiert wird.

55 [0048] Die Abbindeexpansion der "grünen Gussform" lag bei 0 % (= keine Abbindeexpansion), d.h. es trat auch keine Schwindung auf.

Anwendungsbeispiel 2

Zusammensetzung der Keramikmischung für die Gussform:

5 **[0049]**

- 1.1. 20 % Calcium-Aluminat (68 % Al_2O_3 + 31 % CaO, Rest = Spuren Fe_2O_3 + MgO + Na_2O + K_2O + Li_2O + SiO_2)
- 1.2. 80 % MgO (Kornfraktionen 20 μm bis 100 μm)

10 Zusammensetzung der Mischflüssigkeit für die Abbindereaktion

[0050] 1.3. 10 % ige wässrige Lanthan(III)-nitrat-Lösung, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 22 ml auf 100 g Keramikpulvermischung

[0051] Abbindereaktion zur grünen Gussform nach 5 h.

Kugeldruckhärte der abgebundenen grünen Gussform (Brinell-Härte), HB = 30

15

Ergebnisse zum Beispiel 2:

Für den Titanfeinguß:

20 **[0052]** HV 0,5 = 340 im 25 μm -Abstand im Randbereichen (also ähnlich wie beim Beispiel 1). Keine alpha-case auf der Oberfläche. Mittlere Rauhtiefe unter 6 μm , optisch blanke Oberfläche.

Thermische Expansion = 0,4 % bei 950 °C, Abbindeexpansion = 0 %.

Anwendungsbeispiel 3

25

Zusammensetzung der Keramikmischung für die Gussform:

[0053]

- 30
- 1.1. 20 % Calcium-Aluminat (68 % Al_2O_3 + 31 % CaO, Rest= Spuren Fe_2O_3 + MgO + Na_2O + K_2O + Li_2O + SiO_2)
 - 3.2 80 % MgO (Kornfraktionen 20 μm bis 100 μm)

Zusammensetzung der Mischflüssigkeit für die Abbindereaktion

35 **[0054]**

- 1.2. 10 % wässrige Lanthan(III)-acetat, $\text{La}(\text{Ac})_3 \cdot \text{aq}$, (mit einem La_2O_3 -Gehalt von $w(\text{La}_2\text{O}_3)=35,9\%$) in Vermischung mit einer 20 %igen $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 22 ml auf 100 g der Keramikpulvermischung (3.1. und 3.2.)

40

[0055] Abbindereaktion zur grünen Gussform nach 5 h.

Kugeldruckhärte der abgebundenen grünen Gussform (Brinell-Härte), HB = 35

Ergebnisse zum Beispiel 3:

45

Für den Titanfeinguß:

[0056] HV 0,5 = 340 im 25 μm -Abstand im Randbereichen (also ähnlich wie in Beispiel 1). Keine alpha-case auf der Oberfläche. Mittlere Rauhtiefe unter 6 μm , optisch blanke Oberfläche.

50

a) Thermische Expansion = 0,58 % bei 950 °C bei 22 ml Mischflüssigkeit auf 100 g Keramikpulver,

b) Thermische Expansion = 0,75 % bei 950 °C bei 18 ml Mischflüssigkeit auf 100 g Keramikpulver.

55 **[0057]** Die gemessene Dilatometer-Funktion für den Fall b) ist in der Figur 3 dargestellt. Erkennbar ist zunächst eine geringe Schwindung von -0,2 % (200 °C) durch die Abgabe von freiem Wasser und Wasser aus Hydraten. Anschließend werden im Temperaturbereich die Salze zu La_2O_3 zersetzt. Das Ausdehnungsverhalten ist (vorteilhafterweise, da der Aufbau von Wärmespannungen hierdurch vermieden wird) nahezu linear.

EP 1 611 977 A1

In beiden Fällen a) und b) liegt die Abbindeexpansion bei 0 % .

[0058] Die Verwendung eines Nitrates in Verbindung mit einem Acetat (oder anderen organischen Oxo-Salz-Komponente) hat den Vorteil der starken Verminderung von Stickoxiden NO_x bei der Nitratzersetzungsreaktion im Ofen während des Brennprozesses (Umweltaspekt). NO_x wird durch die Acetatkomponente zur N_2 reduziert.

5

Anwendungsbeispiel 4

Zusammensetzung der Keramikmischung für die Gussform:

10 **[0059]**

4.1. 20 % Calcium-Aluminat (68 % Al_2O_3 + 31 % CaO, Rest = Spuren Fe_2O_3 + MgO + Na_2O + K_2O + Li_2O + SiO_2)

4.2. 80 % MgO (Kornfraktionen 20 μm bis 100 μm)

15 Zusammensetzung der Mischflüssigkeit für die Abbindereaktion

[0060]

4.3. 20 % wässrige Yttrium(III)-nitrat, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

20

22 ml auf 100 g der Keramikpulvermischung (4.1. und 4.2.)

[0061] Abbindereaktion zur grünen Gussform nach 4 h, Abbindeexpansion bei 0 %. Kugeldruckhärte der abge bundenen grünen Gussform (Brinell-Härte), HB=30

25 Für den Titanfeinguß:

[0062] HV 0,5 = 330 im 25 μm -Abstand im Randbereichen. Keine alpha-case auf der Oberfläche. Mittlere Rauhtiefe unter 6 μm , optisch blanke Oberfläche.

30 **[0063]** Thermische Expansion = -0,3 % bei 950 °C. Die Keramiken sintern im Temperaturbereich oberhalb 800 °C zu festen Scherben, was zu einer festeren Form führt. Dies ist durch die negative thermische Expansion erkennbar, die Hinweise auf strukturelle Änderung der Keramikmatrix enthält.

Anwendungsbeispiel 5

35 Zusammensetzung der Keramikmischung für die Gussform:

[0064]

5.1. 20 % Calcium-Aluminat (68 % Al_2O_3 + 31 % CaO, Rest= Spuren Fe_2O_3 + MgO + Na_2O + K_2O + Li_2O + SiO_2)

40 5.2. 70 % MgO (Kornfraktionen 20 μm bis 100 μm)

5.3. 10 % ZrO_2 , unstabilisiert, Kornfraktion 100 μm

Zusammensetzung der Mischflüssigkeit für die Abbindereaktion

45 **[0065]**

5.4. 20 % wässrige Yttrium(III)-nitrat, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

22 ml auf 100 g der Keramikpulvermischung (5.1., 5.2. und 5.3.)

50 **[0066]** Abbindereaktion zur grünen Gussform nach 4 h, Abbindeexpansion 0 %. Kugeldruckhärte der abge bundenen grünen Gussform (Brinell-Härte), HB = 30

Für den Titanfeinguß:

55 **[0067]** HV 0,5 = 340 im 25 μm -Abstand im Randbereichen. Keine alpha-case auf der Oberfläche. Mittlere Rauhtiefe unter 8 μm , optisch blanke Oberfläche.

Thermische Expansion = -0,32 % bei 950 °C . Die Keramiken sintern im Temperaturbereich oberhalb 800 °C zu festen Scherben, was zu einer festeren Form führt. Dies ist durch die negative thermische Expansion erkennbar, die Hinweise

auf strukturelle Änderung der Keramikmatrix enthält.

Anwendungsbeispiel 6

5 Zusammensetzung der Keramikmischung für die Gussform:

[0068]

- 10 6.1. 20 % Calcium-Aluminat (68 % Al_2O_3 + 31 % CaO, Rest= Spuren Fe_2O_3 + MgO + Na_2O + K_2O + Li_2O + SiO_2)
 6.2. 80 % MgO (Kornfraktionen 20 μm bis 100 μm)

Zusammensetzung der Mischflüssigkeit für die Abbindereaktion

[0069]

- 15 6.3. 10 % wässrige Yttrium(III)-acetat-Lösung, $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3\cdot\text{aq}$,

22 ml auf 100 g der Keramikpulvermischung (6.1., 6.2.)

- 20 **[0070]** Die verwendete Verbindung $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3\cdot\text{aq}$ enthält Yttrium(III)-oxid mit einem Gehalt von $w(\text{Y}_2\text{O}_3) = 36\%$.
 Abbindereaktion zur grünen Gussform nach 4 h, Abbindeexpansion 0 %.
 Kugeldruckhärte der abgebundenen grünen Gussform (Brinell-Härte), HB=30

Für den Titanfeinguß:

- 25 **[0071]** HV 0,5 = 335 im 25 μm -Abstand im Randbereichen. Keine alpha-case auf der Oberfläche. Mittlere Rauhtiefe unter 8 μm , optisch blanke Oberfläche.
 Thermische Expansion = +0,30 % bei 950 °C . Die Keramiken sintern im Temperaturbereich oberhalb 800 °C zu festen Scherben, was zu einer festeren Form führt.

30 Anwendungsbeispiel 7

Zusammensetzung der Keramikmischung für die Gussform:

[0072]

- 35 7.1. 19,6 % Calcium-Aluminat
 (68 % Al_2O_3 + 31 % CaO, Rest= Spuren/Verunreinigungen Fe_2O_3 + MgO + Na_2O + K_2O + Li_2O + SiO_2)
 7.2. 78,14 % MgO (Kornfraktionen 20 μm bis 100 μm)
 40 7.3. 0,26 % Lithiumacetat-dihydrat
 7.4. 2,0 % Zirkoniumcarbid (ZrC), Korngröße < 25 μm

Zusammensetzung der Anmischflüssigkeit für die Abbindereaktion:

45 **[0073]**

- 7.5. 5 % ige Lanthan(III)-acetat-Lösung, $\text{La}(\text{Ac})_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ im Lösungsmittel Ethanol-Wasser. Das Lanthan(III)-acetat hat einen La_2O_3 -Gehalt von $w(\text{La}_2\text{O}_3)=47\%$.
 50 7.6. Lösungsmittel : 43 Vol-% Ethanol mit Wasser
 7.7. Maleinsäure-Gehalt : 2,3 % im Lösungsmittel 7.5.

- 55 **[0074]** Das Lithiumacetat-dihydrat kann auch in der Anmischflüssigkeit gelöst werden. Die Konzentrationen werden so gewählt, dass den Einbettmassenbreien die gleichen Lithium-Konzentrationen vorliegen. Das Abbinde- und Expansionsverhalten ändert sich nicht.
 Angewendet wurden 21 ml Anmischflüssigkeit auf 100 g der Keramikpulvermischung (siehe Zusammensetzung der Mischung 7.5. bis 7.7.)

EP 1 611 977 A1

[0075] Abbindereaktion zur grünen Gussform nach 5 h.

[0076] Kugeldruckhärte der abgebundenen grünen Gussform (Brinell-Härte), HB = 37

Ergebnisse zum Beispiel 7:

5

[0077] Aus diesen Komponenten wird der Einbettmassenbrei angerührt (1 min) und dann ein Wachsobjekt (=späterer Hohlraum für ca. 30 g Ti) ummantelt. Die Abbindereaktion beginnt nach 6 min. Es bildet sich innerhalb von 5 h bei Raumtemperatur durch eine Aushärtungsreaktion die grüne Gussform aus. Diese grüne Gussform wird mit ca. 500 °C/h auf 850 °C aufgeheizt bei 850 °C 1 h lang gebrannt. Es bildet sich die gebrannte (zu Gießverfahren geeignete) Gussform aus. Die Vorwärmtemperatur der Gussform für den Ti-Guss lag bei 600 °C.

10

[0078] Die mittlere Rauigkeit des Titangussteiles lag unter 5 µm. Auf der Oberfläche war keine alpha-case Schicht. Die Oberfläche war metallisch blank. Sie schillerte wegen der Anlauffarbe schwach gelblich. Dies das ist optisch betrachtet eine sehr positives Zeichen für die unterdrückte keine Reaktion Metall/Keramik-Einbettmasse. HV 0,5 liegt für Titan im Randbereich bei HV 0,5= 330.

15

[0079] Das gleiche positive Gussergebnis wird mit der sehr biokompatiblen Titan-Zirkonium-Mangan Ti57-Zr37-Mn6 (Konzentrationsangabe für die Legierung in Atom-%) erzielt. Diese Legierung besitzt eine gemessene sehr niedrige Liquidtemperatur (praktisch identisch mit der Solidustemperatur) in Höhe von nur 1480 °C, so dass die Metall-Keramik-Reaktionen durch die niedrigere Gießtemperatur stark unterdrückt werden.

20

[0080] Überraschend war das thermische Ausdehnungsverhalten der Gussform, denn diese Anmischflüssigkeit enthält einen stark reduzierten Lanthan(III)-acetat-Gehalt gegenüber dem Anwendungsbeispiel 1 (siehe hierzu vergleichsweise Figur 2). In der Figur 4 ist Ausdehnungsverhalten dargestellt worden. Die Ausdehnung ist ab 200 °C zunächst bis 600 °C bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 500 °C/h nahezu linear. Dann findet eine starke Ausdehnung durch die Oxidation des ZrC's statt, so dass die Ausdehnung sprunghaft zunimmt. Sie verläuft bis zu 1,4 % bei 850 °C. Im Vergleich dazu beträgt im Anwendungsbeispiel 1 die Ausdehnung bei 850 °C 0,85 %, obwohl hier die Lanthan(III)-oxid-Konzentration in der Keramikmischung wesentlich höher liegt. Beim Sintern bei 850 °C ist eine kleine Volumenzunahme innerhalb von ½ h festzustellen (festigkeitssteigernde Sinterreaktion). Das Ausdehnungsverhalten ist - wie aus der Figur 4 erkennbar - bei Abkühlung nahezu linear (keine Sprünge etc.), so dass plötzliche Wärmespannungen vermieden werden. Dieses Ausdehnungsverhalten der Gussform lässt das Gießen äußerst präziser Gussteile zu, da die Schwindungen der Ti/Zr-Legierungen auf diese Weise kompensiert wird.

25

30

[0081] Die Abbindeexpansion der "grünen Gussform" lag bei 0 % (=keine Abbindeexpansion), d.h. es trat auch keine Schwindung statt. Die Schwindung lag durch die Verwendung der Ethanol-Wasser-Lösung ebenfalls bei 0 %. Anstelle von Wasser-Ethanol- kann auch die organische Komponente aus 1-Propanol, 2-Propanol, Methanol oder Aceton bestehen. Das thermische Ausdehnungsverhalten wird hiervon nicht beeinflusst. Es werden das (schwache) Schrumpfen des Einbettmassenbreis beim Abbindevorgang und die Abbindezeit positiv beeinflusst. Die Wahl des Lösungsmittels richtet sich nach den Löslichkeiten der jeweiligen Komponenten.

35

Anwendungsbeispiel 8

Zusammensetzung der Keramikmischung für die Gussform:

40

[0082]

8.1. 19,0 % Calcium-Aluminat (68 % Al₂O₃ + 31 % CaO, Rest= Spuren/Verunreinigungen Fe₂O₃ + MgO + Na₂O + K₂O + Li₂O + SiO₂)

45

8.2. 77,0 % MgO (Kornfraktionen 20 µm bis 100 µm)

8.3. 1 % Lithiumlactat (wasserfrei)

8.4. 3,0 % Zirkoniumcarbid (ZrC), Korngröße < 25 µm

Zusammensetzung der Anmischflüssigkeit für die Abbindereaktion:

50

[0083]

8.5. 10 % ige Lanthan(III)-acetat-Lösung, La(Ac)₃-aq in Wasser mit einem La₂O₃-Gehalt von w(La₂O₃)=35,9 %.

55

8.6. 0,8 % essigsaurer Lösung (Lösung 8.5.)

[0084] Die essigsaurer Lösung löst das basische Lanthan(III)-acetat zu einer klaren Lösung auf.

EP 1 611 977 A1

Das Lithiumlactat kann auch in der Anmischflüssigkeit gelöst werden. Die Konzentrationen werden so gewählt, dass den Einbettmassenbreien die gleichen Lithium-Konzentrationen vorliegen. Das Abbinde- und Expansionsverhalten ändert sich nicht.

Angewendet wurden 23 ml Anmischflüssigkeit auf 100 g der Keramikpulvermischung (siehe Zusammensetzung der Mischung 8.1. bis 8.4.) Abbindezeit zur grünen Gussform nach 3 h.

Kugeldruckhärte der abgebundenen grünen Gussform (Brinell-Härte), HB = 39

Ergebnisse zum Beispiel 8:

[0085] Die Gussergebnisse waren identisch mit denen aus Beispiel 7.

[0086] Die außerordentliche große thermische Expansion wird über die Komponente ZrC (mit 3 Gew-%) und dem Zusatz Lithiumlactat (mit 1 Gew-%) herbeigeführt. Über diese Additive lässt sich das Ausdehnungsverhalten der erfindungsgemässen Einbettmasse einstellen. Die thermische Expansion liegt bei +2.2 % / 850 °C. In der Figur 5 ist Ausdehnungsverhalten dargestellt worden. Die erhöhte thermische Expansion ist notwendig um hohe Schwindungen bei bestimmten Ti/Zr-Legierungsteilen zu kompensieren.

Anwendungsbeispiel 9

Zusammensetzung der Keramikmischung für die Gussform:

[0087]

9.1. 19,4 % Calcium-Aluminat (68 % Al_2O_3 + 31 % CaO, Rest= Spuren Fe_2O_3 + MgO + Na_2O + K_2O + Li_2O + SiO_2)

9.2. 78,6% MgO (Kornfraktionen 20 μm bis 100 μm)

9.3. 2,0 % Zirkoniumcarbid (ZrC), Korngröße < 25 μm

Zusammensetzung der Mischflüssigkeit für die Abbindezeit

[0088]

9.4. 10 % wässrige Yttrium(III)-acetat-Lösung mit $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{-aq}$, Yttrium(III)-oxid-Gehalt $w(\text{Y}_2\text{O}_3) = 36\%$.

9.5. 0,3 % Lithiumlactat in der wässrigen Lösung 9.4. aufgelöst

[0089] Angewendet wurden 22 ml Anmischflüssigkeit (9.4. und 9.5.) auf 100 g der Keramikpulvermischung (9.1. bis 9.3.).

[0090] Abbindezeit zur grünen Gussform nach 5 h.

Kugeldruckhärte der abgebundenen grünen Gussform (Brinell-Härte), HB=38

Ergebnisse zum Beispiel 9:

[0091] Die Gussergebnisse waren identisch mit denen aus Beispiel 7.

[0092] Die thermische Expansion wird durch die Komponente ZrC (mit 2 Gew-%) und dem Zusatz Lithiumlactat (in der wässrigen Anmischflüssigkeit in 0,3 % iger Konzentration) verursacht. Über diese Additive lässt sich das Ausdehnungsverhalten der erfindungsgemässen Einbettmasse einstellen. Die thermische Expansion liegt bei +0.85 % / 850 °C. In der Figur 6 ist Ausdehnungsverhalten dargestellt worden. Sie liegt um rd. +0,50 % über der thermischen Expansion ohne ZrC [siehe Anwendungsbeispiel 6)]. Einbettmassen mit Y_2O_3 sind stabiler höhere (thermochemische Stabilität) als mit La_2O_3 oder ZrO_2 , so dass hier höher schmelzende Ti/Zr-Legierungen zur Anwendung kommen.

[0093] In der Figur 7 wird exemplarisch das Zusammenwirken von ZrC und verschiedenen Lithiumsalzen in den Einbettmassen auf der Basis Calcium-Aluminat/MgO mit Lanthan(III)-acetat als Binder (Anmischflüssigkeit) dargestellt. Erkennbar ist die Steigerung der thermischen Expansion in den Gussformen durch das Zusammenwirken ZrC/Lithiumsalz. Damit kann jede Ti-oder Zr-Legierungen durch diese Präzisionsgusstechnik hergestellt werden

Weitere Ergebnisse:

[0094] Mit abnehmenden Anteil an Calcium-Aluminat (68 % Al_2O_3 + 31 % CaO, Rest = Spuren Fe_2O_3 + MgO + Na_2O + K_2O + Li_2O + SiO_2) wird die Versprödungstendenz im Titangussteil größer, so dass bei einem 10 % igen Calcium-Aluminat-Anteil die HV-Härte im 25 μm -Randbereich des Ti-Gussteiles im Mittel auf HV 0,5 = 380 ansteigt. Damit ist aber noch nicht der Punkt der alpha-case-Bildung erreicht. Die Oberflächen der Gussteile waren ohne Risse und im Biege-

versuchen (60°-Winkel) waren keine Sprödbrüche feststellbar.

[0095] Analoge Ergebnisse wurden mit entsprechend anderen Yttrium(III)-oxosalzen [Yttrium(III)-nitrat, Yttrium(III)-acetat, etc.] in den Anmischflüssigkeiten, bei ähnlichen Zusammensetzungen der Keramikmischung [System Calcium-Aluminat-MgO-ZrO₂], für die Gussformtechnik erhalten.

5

Figurenbeschreibung:

[0096]

- 10 Figur 1 Härteverlauf im Randbereich zum Anwendungsbeispiel 1 mit dem Bindersystem Lanthan(III)-acetat/Calcium-Aluminat
- Figur 2 Thermisches Ausdehnungsverhalten einer Gussform zum Anwendungsbeispiel 1 mit dem Bindersystem Lanthan(III)-acetat/Calcium-Aluminat
- 15 Figur 3 Thermisches Ausdehnungsverhalten einer Gussform zum Anwendungsbeispiel 3 mit dem Bindersystem Lanthan(III)-acetat/Lanthan(III)-nitrat/Calcium-Aluminat
- Figur 4 Thermisches Ausdehnungsverhalten einer Gussform zum Anwendungsbeispiel 7 mit dem Bindersystem Lanthan(III)-acetat/Calcium-Aluminat mit den Additiven Lithiumacetat, Zirkoniumcarbid (2 Gew-% ZrC), Maleinsäure und dem Lösungsmittelgemisch Ethanol-Wasser
- 20 Figur 5 Thermisches Ausdehnungsverhalten einer Gussform zum Anwendungsbeispiel 8 mit dem Bindersystem Lanthan(III)-acetat/Calcium-Aluminat mit den Additiven Lithiumacetat, Zirkoniumcarbid (3 Gew-% ZrC) und essigsaurer wässriger Lösung
- Figur 6 Thermisches Ausdehnungsverhalten einer Gussform zum Anwendungsbeispiel 9 mit dem Bindersystem Yttrium(III)-acetat/Calcium-Aluminat mit den Additiven Lithiumacetat, Zirkoniumcarbid (2 Gew-% ZrC), wässrige Lösung von Y(Ac)₃-aq
- 25 Figur 7 Thermische Expansion bei 800 °C in Abhängigkeit von der Zirkoniumcarbid-Konzentration (ZrC) in der Einbettmasse Calcium-Aluminat/MgO (im Massenverhältnis 1:4) unter Anwendung verschiedener Lithiumsalze, Anmischflüssigkeit 10 %ige wässrige La(Ac)₃-aq, w(La₂O₃)=35,9 Gew-%, 23 ml auf 100 g Einbettmasse

30 **Patentansprüche**

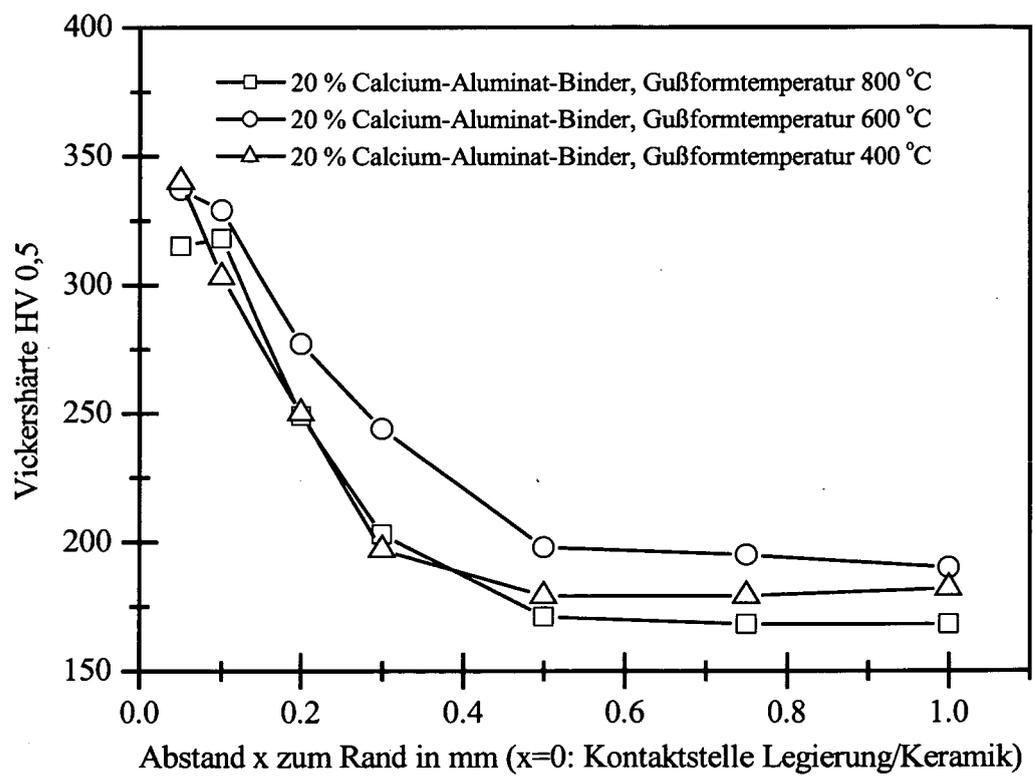
1. Keramische Einbettmasse, bestehend aus einer Oxidkeramikmischung und einem Bindersystem, zur Herstellung von Präzisionsgussformen für Gußteile aus Titan, Zirkonium oder deren Legierungen, **dadurch gekennzeichnet, daß** die keramische Einbettmasse im gebrannten Zustand Gußformen bildet, welche einen Sauerstoffgehalt des in der Gußform gegossenen Gußmetalls nach Aushärtung von ungefähr ≤ 1,0 Gew.-% gewährleisten.
- 35 2. Keramische Einbettmasse nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Oxidkeramikmischung ausschließlich Metalloxide aufweist, welche unter den Gießbedingungen von Titan, Zirkonium oder deren Legierungen thermochemisch stabil sind.
- 40 3. Keramische Einbettmasse nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Bindersystem beim Brennen der Gußform vollständig in unter den Gießbedingungen von Titan, Zirkonium und deren Legierungen stabile Metalloxide zerfällt.
- 45 4. Keramische Einbettmasse nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Metalloxide der Oxidkeramikmischung Oxide der Gruppe bestehend aus Y₂O₃, La₂O₃, ZrO₂, MgO, CaO und Al₂O₃ oder Mischungen dieser sind.
- 50 5. Keramische Einbettmasse nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Bindersystem aus Verbindungen besteht die nach dem Brennen der Gußform als Oxide der Gruppe bestehend aus Y₂O₃, La₂O₃, ZrO₂, MgO, CaO und Al₂O₃ vorliegen.
- 55 6. Keramische Einbettmasse nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Einbettmasse im gebrannten Zustand Gußformen bildet, welche eine Oberflächenhärte der aus Titan, Zirkonium oder deren Legierungen gegossenen Gußteile unterhalb der Versprödungsgrenze gewährleisten, insbesondere, daß die Oberflächenhärte für TiF 35 als Legierung HV 0,5 < 400 beträgt.
7. Keramische Einbettmasse nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,**

EP 1 611 977 A1

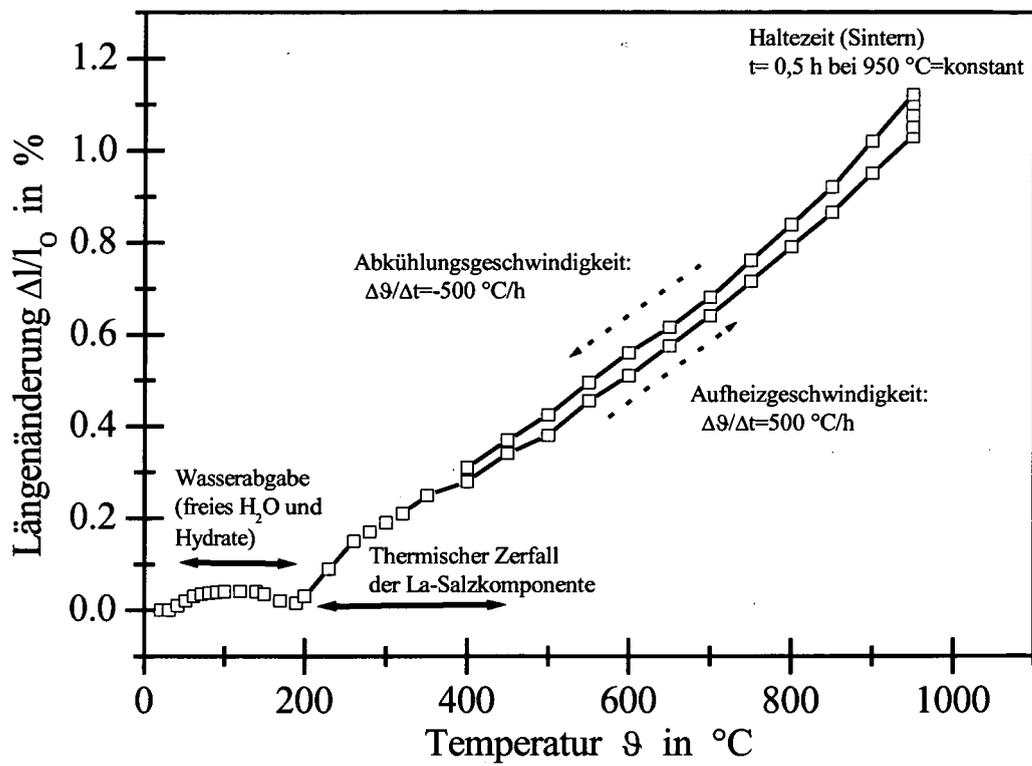
daß die Einbettmasse Zirkoniumcarbid aufweist.

- 5
8. Keramische Einbettmasse nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Einbettmassen bis zu 5 Gew.-% Zirkoniumcarbid aufweisen.
9. Keramische Einbettmasse nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Einbettmasse eine Lithiumverbindung aufweist.
- 10
10. Keramische Einbettmasse nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Einbettmasse Li_2O und/oder LiF als Lithiumverbindung in einer Konzentration zwischen 0,01 bis 2,0 Gew.-% aufweist.
11. Keramische Einbettmasse nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Einbettmasse eine Lithiumverbindung aufweist, welche bei hohen Temperaturen thermisch dissoziiert und Lithiumoxid (Li_2O) bildet.
- 15
12. Keramische Einbettmasse nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Einbettmasse als Lithiumverbindung wenigstens eine Verbindung der Gruppe bestehend aus Lithiumcitrat, Lithiumbenzoat, Lithiumacetat, Lithiumnitrat, Lithiumchlorid, Lithiumlactat oder Lithiumfluorid aufweist.
- 20
13. Bindersystem bestehend aus einer Anmischflüssigkeit und einer Keramikpartikelmischung zur Herstellung einer keramischen Einbettmasse nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Anmischflüssigkeit eine wässrige Lösung von dreiwertigen Metalloxosalzen mindestens eines Elements der Gruppe bestehend aus Scandium, Yttrium oder Lanthan ist.
- 25
14. Bindersystem zur Herstellung einer Einbettmasse nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Metalloxosalze Nitrate, Nitrite, Acetylacetonate, Acetate, Formiate oder andere gut wasserlösliche Carboxylate eingesetzt werden, wobei unter guter Wasserlöslichkeit eine Löslichkeit >3 Gew.-% zu verstehen ist.
- 30
15. Bindersystem nach einem der Ansprüche 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Keramikpartikelmischung alkalisierende Bestandteile aufweist, welche in wässriger Lösung OH^- -Ionen freisetzen.
- 35
16. Bindersystem nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** als OH^- -Ionen freisetzende Substanz ein Calcium-Aluminium-Mischoxid eingesetzt wird.
17. Bindersystem nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Calcium-Aluminium-Mischoxid 20 bis 40 Gew.-% CaO und 60 bis 80 Gew.-% Al_2O_3 aufweist.
- 40
18. Bindersystem nach einem der Ansprüche 13 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** <5 Gew.-% der eingesetzten Oxide in einer Korngröße $> 90 \mu\text{m}$ vorliegen.
- 45
19. Oxidkeramikmischung zur Herstellung einer Einbettmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Oxidkeramikmischung aus Calcium-Aluminat und/oder Magnesiumoxid besteht und optional Zirkonium(IV)-oxid aufweist.
20. Oxidkeramikmischung nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Oxidkeramikmischung 8 bis 30 Gew.-% Calcium-Aluminate mit einer Korngrößenverteilung von 5 bis $150 \mu\text{m}$, 70 bis 92 Gew.-% Magnesiumoxid mit einer Korngrößenverteilung von 5 bis $200 \mu\text{m}$ und 0 bis 10 Gew.-% Zirkonium(IV)-oxid mit einer Korngrößenverteilung von 10 bis $100 \mu\text{m}$ aufweist.
- 50
21. Oxidkeramikmischung nach einem der Ansprüche 19 und 20, **dadurch gekennzeichnet, daß** die eingesetzten Calcium-Aluminate 20 bis 40 Gew.-% CaO und 60 bis 80 Gew.-% Al_2O_3 aufweisen.
- 55

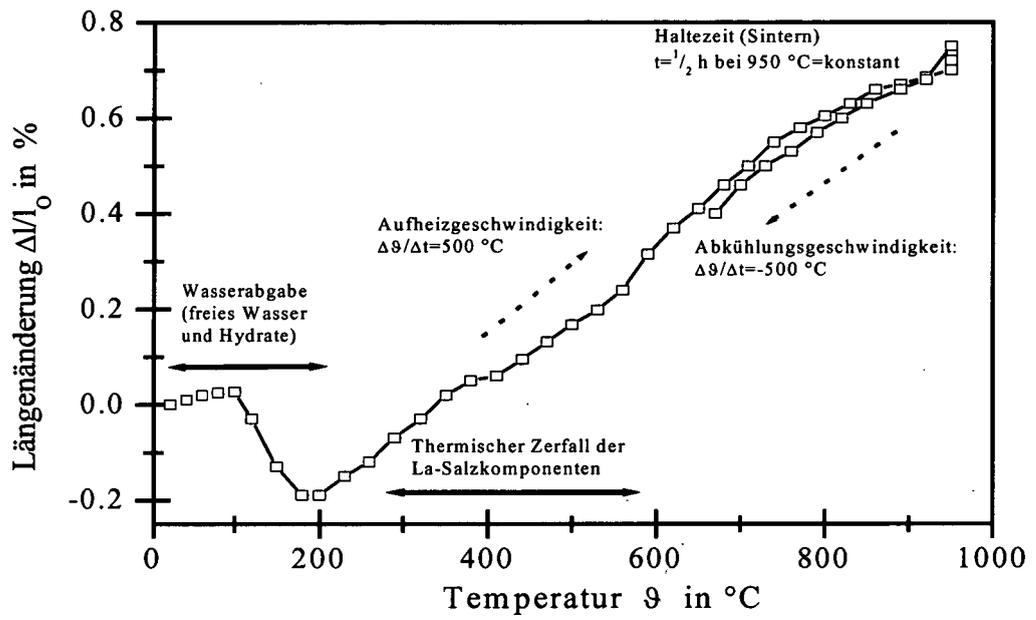
Figur 1:



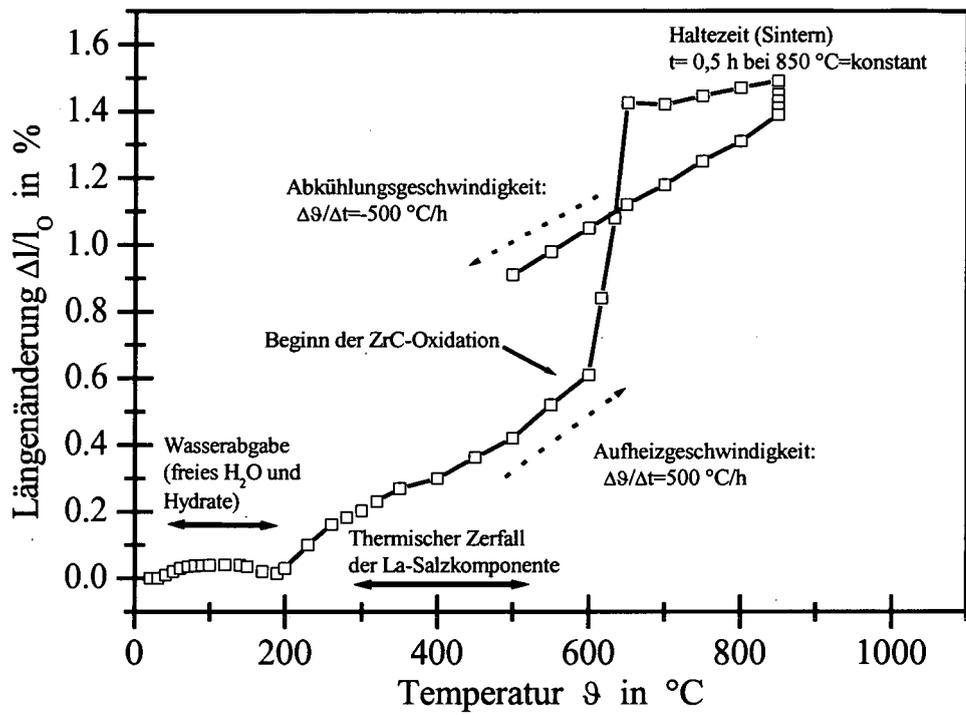
Figur 2:



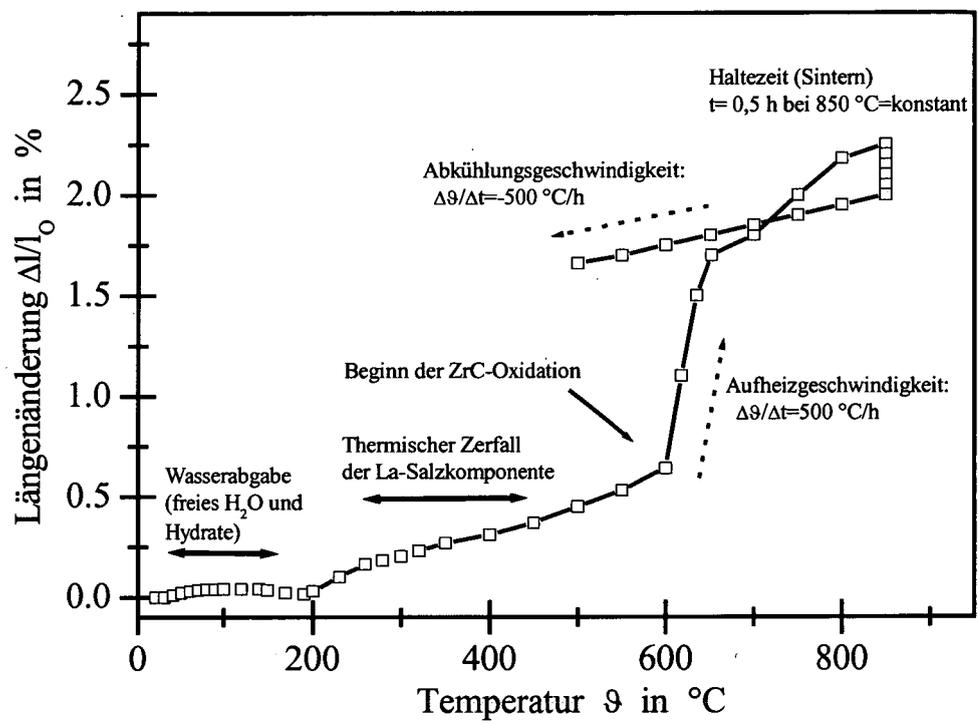
Figur 3:



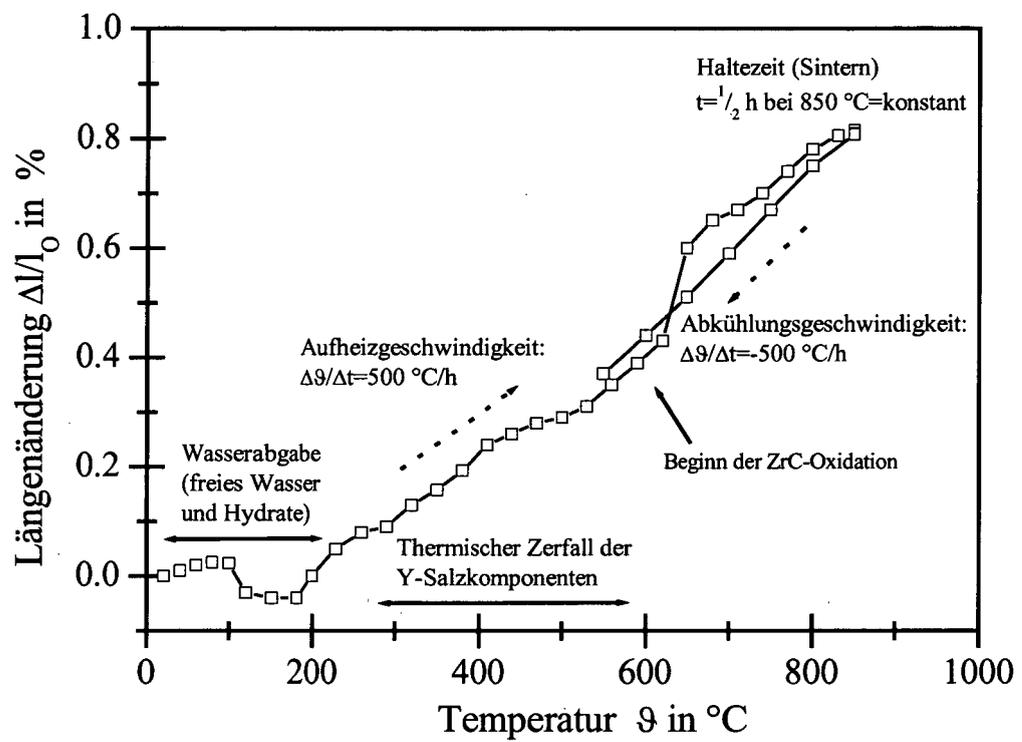
Figur 4:



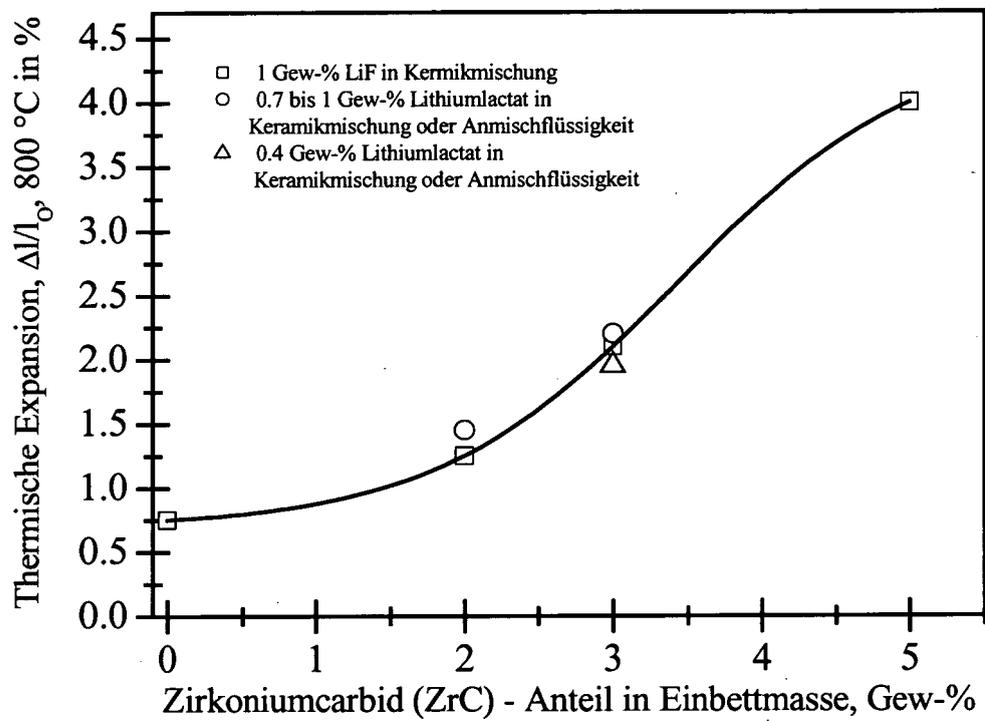
Figur 5:



Figur 6:



Figur 7:





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 05 01 2095

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 712 435 A (REMET CORP.) 27. Januar 1998 (1998-01-27) * Spalte 10, Zeile 59 - Spalte 11, Zeile 54; Ansprüche 1-7; Tabellen 3,4 *	1-21	B22C1/00 B22C1/18
X	US 4 787 439 A (REMET CORP.) 29. November 1988 (1988-11-29) * Spalte 8, Zeile 4 - Zeile 18; Ansprüche 1-41; Tabellen 3,5,6 *	1-21	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			B22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 24. Oktober 2005	Prüfer Luethe, H
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

1
EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

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

EP 05 01 2095

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.

24-10-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5712435 A	27-01-1998	US 5535811 A US 5630465 A US 5738819 A	16-07-1996 20-05-1997 14-04-1998
----- US 4787439 A	29-11-1988	KEINE	-----

EPO FORM P0461

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