

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 503 626 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92104283.4**

51 Int. Cl.⁵: **B22C 1/00, B22C 3/00**

22 Anmeldetag: **12.03.92**

30 Priorität: **12.03.91 DE 4107919**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.09.92 Patentblatt 92/38

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **COWADENTAL COHEN & CO
GMBH GF MAX COHEN
Corneliusstrasse 28
W-4000 Düsseldorf(DE)**

72 Erfinder: **Steinfort, Peter
Karlsruher Strasse 16
W-4000 Düsseldorf 1(DE)**

74 Vertreter: **Vomberg, Friedhelm, Dipl.-Phys.
Schulstrasse 8
W-5650 Solingen 1(DE)**

54 **Gusseinbettmassenmischung, Gusseinbettmasse und Gusseinbettmassenmodell sowie Verfahren zu seiner Herstellung.**

57 Um Reaktionen der Gußform mit dem zu vergießenden Metall, insbesondere Titan, zu verhindern und ein weitgehend poren- und lunkerfreies Gießprodukt zu gewährleisten, wird vorgeschlagen, dem zur Herstellung dienenden Gußeinbettmassenpulver auf keramischer Basis 40 bis 60 Massen-% Zirkondioxid beizugeben. Zum Abbinden wird das Aufnahmegefäß für den mit einem Bindemittel versetzten Gußeinbettmassenbrei so gelagert, daß schwerkraftbedingt das Zirkondioxid in die unteren Zonen diffundiert und sich dort ablagert und im wesentlichen die Wand des späteren Gußraumes bildet.

EP 0 503 626 A1

Die Erfindung betrifft eine Gußeinbettmassenmischung auf keramischer Basis zur Herstellung einer Gußeinbettmasse für die Fertigung von Gußformen für Metall- oder Metall-Legierungsteile, insbesondere Titan- oder Titan-Legierungsteile in der Dentaltechnik.

Die Erfindung betrifft ferner eine aus der vorbeschriebenen Gußeinbettmassenmischung erhältliche Gußeinbettmasse in Form eines Breies sowie eine Gußform (Gußeinbettmassenmodell) sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Die Formgebung durch Gießen bietet aufgrund ihrer weitgehenden Gestaltungsfreiheit die Möglichkeit, auch geometrisch komplexe Kleinteile herzustellen. Der wesentliche Unterschied bei der Formgebung durch Gießen zu anderen Formgebungsverfahren liegt darin, daß der Werkstoff erst nach der Abkühlung mit einer teilweise erheblichen Schrumpfung im flüssigen Zustand und während der Erstarrung sowie eine beachtlichen Schwindung im festen Zustand seine Gestalt, Werkstoffstruktur und Güte erhält. Die Festschwindung ist hierbei durch ein entsprechendes Aufmaß zu berücksichtigen. Als ein besonders geeignetes Gußverfahren hat sich das Schleudergießen bewährt, bei dem das Gießmetall in eine um ihre Achse rotierende Kokille gefüllt wird, in der es unter Einwirkung der Zentrifugalkraft zu dem Gußstück geformt wird. Insbesondere in der Schmuckindustrie, aber auch bei der Brillenherstellung sowie in der Dentaltechnik wird vermehrt auf Titan oder Titan-Legierungen als Gußmaterial zurückgegriffen. Titan hat den Vorteil, biokompatibel zu sein, so daß die Materialkosten für Zahnersatzteile im Vergleich zu den relativ teuren Goldlegierungen erheblich gesenkt werden können. Titan besitzt weiterhin gute Festigkeitseigenschaften, einen relativ geringen Ausdehnungskoeffizient sowie eine geringe Wärmeleitfähigkeit und ist schließlich korrosions- und kavitationsbeständig. Darüber hinaus läßt sich Titan auch gut beschichten.

Eine wesentliche Bedeutung im Hinblick auf die Qualität des Gußteiles kommt der Gußform zu, die insbesondere die Oberflächengüte des Gußproduktes, aber auch die unerwünschte Lunker- und Porenbildung bestimmt. Als typisches negatives Beispiel beim Modellguß ist beispielsweise das Anlösen von weichelastischen Kunststoffformteilen, aus denen Klammern, Bügel, Basisgerüstteile und anderes auf ein Einbettmassenmodell modelliert werden, durch die Binder-Einbettmasse festzustellen. Der genannte Modellierkunststoff verträgt sich nicht mit Ethylalkohol in der Binderflüssigkeit, der zu einem Anlösen der Oberfläche führt. Bei Verwendung von weichelastischen Kunststoffformteilen (flex seals) ist man daher bereits dazu übergegangen, diese mit einer speziellen Feineinbettmasse abzudecken, ehe man das Modell und die Modella-

tion mit der Binder-Einbettmasse ummantelt. Nachteiligerweise erhöht dies den fertigungstechnischen Aufwand.

In der Dentaltechnik werden Einbettmassen auf der Basis von Siliciumdioxid verwendet, die sich je nach der Verwendung der Bindemittel in gipsgebundene und phosphatgebundene oder silikatgebundene Massen einteilen lassen. Oxidkeramische Gußformen neigen jedoch häufig zu Formstoffreaktionen mit dem Gießmetall, die bis zur Unbrauchbarkeit des Gußstückes führen können.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Gußeinbettmassenmischung, eine Gut-einbettmasse in Breiform sowie eine Gußform und ein Verfahren zur Herstellung der Gußform (Gußeinbettmassenmodell) anzugeben, bei dem Metall-Formstoffreaktionen weitgehend verhindert werden und daß die Herstellung von möglichst lunker- und porenfreien Gießteilen, insbesondere aus Titan, mit hoher Oberflächenqualität formgetreu gestattet.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird die im Anspruch 1 bezeichnete Gußeinbettmassenmischung vorgeschlagen. Diese besitzt neben der nach dem Stand der Technik bekannten Zusammensetzung 40 bis 60 Massen-% Zirkondioxid. Unterhalb von 40 Massen-% an Zirkondioxidgehalt kam es bei dem Gußstück vermehrt zur Lunker- und Porenbildung, wohingegen bei mehr als 60 % Zirkondioxidgehalt keine gesicherte Abbindung der Gußeinbettmasse zu erzielen war.

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung soll die Gußeinbettmassenmischung in Pulverform keine Zirkondioxid-Teilchen aufweisen, deren Durchmesser 150 µm überschreitet. Vorzugsweise sollen mindestens 50 % der in der Mischung enthaltenen Zirkondioxid-Teilchen einen Durchmesser unter 50 µm aufweisen, wobei weiterhin vorzugsweise die restlichen Zirkondioxid-Teilchen einen Durchmesser bis maximal 120 µm besitzen sollen. Die besten Erfahrungen wurden mit einer Gußeinbettmassenmischung gemacht, die jeweils hälftig aus Zirkondioxid-Teilchen mit einem Durchmesser bis 50 µm und dem Rest aus solchen Zirkondioxid-Teilchen mit einem Durchmesser bis 120 µm, vorzugsweise 100 µm, bestanden. Das Zirkondioxid kann hierbei sowohl unstabilisiert als auch in stabilisierter oder teilstabilisierter Form vorliegen.

Vorzugsweise basieren die Gußeinbettmassenmischungen auf feuerfesten Bestandteilen, wie Cristobalit, Tridymit und Quarz, d.h. auf Quarz (SiO₂) und seinen Modifikationen. Quarz stellt hierbei die hexagonale Kristallform dar, die bei Erhitzung auf 867 °C in Tridymit umgewandelt wird. Bei weiterer Erhitzung auf 1470 °C tritt eine Transformation in Cristobalit ein. Kühlt man Tridymit und Cristobalit relativ rasch ab, wird die reversible Umwandlung

bis hin zum Quarz verhindert, so daß Cristobalit und Tridymit auch bei Raumtemperatur vorliegen können. Um von dieser Mischung zu einer abbindungsfähigen Gußeinbettmasse zu kommen, werden als Bindemittel Monoammonium-Phosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), Magnesiumoxid (MgO) und Wasser zugegeben.

Grundsätzlich sind jedoch auch andere Einbettmassen, beispielsweise aus Aluminiumoxid und Magnesiumoxid-Pulver als Hauptbestandteil und einem Binder verwendbar, denen Zirkondioxid in der oben angegebenen Menge beigemischt wird. Die jeweiligen Mischungsverhältnisse sind nach dem Stand der Technik ebenso bekannt wie die Vor- und Nachteile der Variationen der Mischungsverhältnisse. Aus diesem Grunde wird im folgenden nur beispielsweise die Behandlung einer phosphatgebundenen Einbettmasse, bestehend aus feuerfesten Bestandteilen, nämlich Quarz, Tridymit und Cristobalit sowie den Bindemitteln Phosphat, Magnesiumoxid und Wasser behandelt. Die Abbindung und die Herstellung eines Einbettmassenmodells bzw. einer Gußform findet dadurch statt, daß das Monoammoniumphosphat mit dem überschüssigen Magnesit beim Anrühren der Gußeinbettmasse mit wasserhaltigen Flüssigkeiten zu Magnesium-Ammoniumphosphat-Wasserkomplexen reagiert. Das sich beim Anrühren bildende Magnesium-Ammoniumphosphat wird exotherm gebildet und ist schwer löslich. Aufgrund seiner kristallinen Morphologie verbindet es die keramischen Pulverbestandteile zu einer festen Form. Durch Erhitzen der Gußform wird diese entwässert und gesintert, wobei das Magnesium-Ammoniumphosphat stufenweise in die Verbindung Magnesiumpyrophosphat übergeht. Durch den in den Guteinbettmassen stöchiometrisch überwiegenden Magnesit-Anteil sind in der gesinterten Gußform $\text{MgO-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-SiO}_2$ -Partikel heterogen verteilt. Das zusätzlich enthaltene Zirkondioxid hemmt jedoch unerwünschte Reaktionen des Gußeinbettmassenmaterials mit dem Gießwerkstoff bzw. verhindert diese fast vollständig, wenn in den oberflächennahen Schichten der Gußform im wesentlichen Zirkondioxid enthalten ist.

Die Abbindungsreaktion ist mit einer Expansion der Einbettmasse verbunden, welche sich steigern läßt, wenn man als Anmischflüssigkeit nicht Wasser, sondern ein wässriges Kieselsol benutzt, in dem Siliciumdioxid-Partikel kolloidal gelöst sind. Zur Stabilisierung des kolloidalen Kieselsols enthält dieses alkalische Zusätze in Form von Natriumhydroxid.

Die Erfindung ist ferner durch die im Anspruch 8 beschriebene Gußeinbettmasse in Breiform gekennzeichnet, die, wie zuvor beschrieben, durch Zusatz von Bindemittel enthaltenen Lösungen erhalten wird. Hieraus erhält man durch Entwässern und Erhitzen eine Gußform, deren Zirkondioxidge-

halt an oder zu der dem Gußraum zugewandten Oberfläche hin größer ist als im Inneren des Gußeinbettmassenmodells. Zur Herstellung dieser Gußform wird der in eine Dublierform gegebene Gußeinbettmassenbrei vor dem Abbinden so gelagert, daß die dem späteren Gußraum zugewandte Oberfläche nach unten gerichtet ist, so daß schwerkraftbedingt das spezifisch schwerere Zirkondioxid vermehrt in die oberflächennahen Schichten eindiffundiert. Man erhält somit eine Gußform, die an der betreffenden Oberfläche im wesentlichen aus Zirkondioxid besteht, während die übrigen Gußformstoffbestandteile praktisch nur als "Hinterfüllung" dienen.

Vorzugsweise wird zur Vermeidung von Poren- und Lunkerbildung nach Vermengung des Breies dieser unter Vakuum oder in einer weitgehend evakuierten Atmosphäre gerüttelt und weiterhin vorzugsweise nach Einfüllen in die Gußmuffel oder die Dublierform vor dem Abbinden ebenfalls gerüttelt. In einem konkreten Ausführungsbeispiel wurden 100 g Einbettmassenpulver, bestehend aus 40 % SiO_2 , 5 % MgO und 5 % $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 50 % ZrO_2 mit jeweils zur Hälfte aus Partikeldurchmessern bis zu 50 μm und bis 120 μm vermengt und mit ca. 15 ml einer Anrührflüssigkeit zu einem Brei angemischt und in eine Silikonform gegeben. Nach Austrocknung bzw. Abbindung des Einbettmassenmodells befanden sich in den untersten Schichten zum weitaus überwiegenden Anteil Zirkondioxid-Partikel, die aufgrund ihres vergleichsweise größeren spezifischen Gewichtes abgesunken waren. Die demgemäß zirkondioxidreiche Oberfläche besitzt bei dem anschließend durchgeführten Titan-Schleuderguß den Vorteil, daß Reaktionen mit dem Titan verhindert werden, ferner besitzt Zirkondioxid in erster Näherung denselben thermischen Ausdehnungskoeffizienten wie Titan bzw. Titan-Legierungen, so daß eine große Paßgenauigkeit der Gußteile gewährleistet ist.

Patentansprüche

1. Gußeinbettmassenmischung auf keramischer Basis zur Herstellung einer Gußeinbettmasse für die Fertigung von Gußformen für Metall- oder Metall-Legierungsteile, insbesondere Titan- oder Titan-Legierungsteile in der Dentaltechnik, **gekennzeichnet**, durch einen Gehalt von 40 bis 60 Massen-% Zirkondioxid.
2. Gußeinbettmassenmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zirkondioxid-Teilchen einen maximalen Durchmesser von 150 μm aufweisen.

3. Gußeinbettmassenmischung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 50 % der Zirkondioxid-Teilchen einen Durchmesser unter 50 µm aufweisen. 5
4. Gußeinbettmassenmischung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die restlichen Zirkondioxid-Teilchen einen Durchmesser bis maximal 120 µm aufweisen. 10
5. Gußeinbettmassenmischung nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß 50 % der Zirkondioxid-Teilchen einen Durchmesser bis 50 µm und der Rest einen Durchmesser bis 120 µm, vorzugsweise 100 µm, aufweist. 15
6. Gußeinbettmassenmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung Cristobalit, Tridymit, Quarz neben Zirkondioxid enthält. 20
7. Gußeinbettmassenmischung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie 30 bis 40 Massen-% Quarz, 3 bis 7 Massen-% Cristobalit, 3 bis 7 Massen-% Monoammoniumphosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) und 3 bis 7 Massen-% Magnesiumoxid (MgO) sowie 40 bis 60 Massen-% ZrO_2 aufweist. 25
30
8. Gußeinbettmasse, erhältlich aus einer Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dem eine Bindemittelflüssigkeit zugesetzt wird, in Form eines Breies, einer Paste oder dergleichen. 35
9. Gußform, erhältlich aus einer Masse nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Zirkondioxid-Gehalt an oder zu der dem Gußraum zugewandten Oberfläche hin größer ist als im Inneren der Gußform (des Gußeinbettmassenmodelles). 40
10. Verfahren zur Herstellung eines Gußeinbettmassenmodelles nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein 40 bis 60 Massen-% Zirkondioxid, Rest Quarz und seine Modifikationen enthaltenes Einbettmassenpulver gemischt, mit Wasser, einer Anmischflüssigkeit oder einem Binder zu einem Brei vermischt und in eine Gußmuffel oder Dublierform gegeben, getrocknet und derart abgebunden wird, daß die dem späteren Gußraum zugewandte Oberfläche nach unten gerichtet ist, so daß vor dem Abbinden schwerkraftbedingt Zirkondioxid vermehrt in die oberflächennahen Schichten eindiffundiert. 45
50
55
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß nach Vermengung des Breies dieser unter Vakuum oder in einer weitgehend evakuierten Atmosphäre gerüttelt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Brei nach dem Einfüllen in die Gußmuffel oder die Dublierform vor dem Abbinden gerüttelt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 4283

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	GB-A-2 168 060 (OHARA CO LTD) 11. Juni 1986	1	B22C1/00
A	* Seite 3, Zeile 16 - Zeile 26 * * Beispiele 7,9,12 * * Ansprüche *	7,8	B22C3/00

X	US-A-4 319 925 (WESTON RESEARCH CORPORATION) 16. März 1982	1-3	
A	* Spalte 1, Zeile 35 - Zeile 63 * * Spalte 2, Zeile 24 - Zeile 32 *	7,8	

A	Japanese Abstracts Database, Japanese Patent Office, Tokyo, JP Abstract Date=890911 &JP-A-1/150428 (TAKESHI HAYASHI) 13 Juni 1989 * Zusammenfassung *	1,9	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 05 JUNI 1992	Prüfer M. Riba Vilanova
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	