

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 717 118 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
27.08.2003 Patentblatt 2003/35

(51) Int Cl.7: **C22C 1/02**
// A61K6/04, C22C5/02

(21) Anmeldenummer: **95117228.7**

(22) Anmeldetag: **02.11.1995**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Gussformstücken aus Gold-Titan-Legierungen**

Process for manufacturing gold-titanium alloy castings

Procédé de fabrication de pièces moulées en alliage d'or-titane

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: **08.11.1994 DE 4439793**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.06.1996 Patentblatt 1996/25

(73) Patentinhaber: **Degussa Dental GmbH**
63457 Hanau (DE)

(72) Erfinder:
• **Kempf, Bernd, Dr.**
D-63839 Kleinwallstadt (DE)
• **Ringelstein, Hans-Martin**
D-60358 Frankfurt/M (DE)

• **Baumgärtner, Thomas, Dr.**
D-72760 Reutlingen (DE)
• **Völkl, Lothar, Dr.**
D-63773 Goldbach (DE)

(74) Vertreter:
Stoffregen, Hans-Herbert, Dr. Dipl.-Phys.
Patentanwalt,
Friedrich-Ebert-Anlage 11b
63411 Hanau (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 153 559 EP-A- 0 190 648
EP-A- 0 691 123 DE-A- 2 302 837

EP 0 717 118 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Gußformstücken aus Gold-Titan-Legierungen mit 0,1 bis 4 Gew.% Titan, insbesondere für Dental- und Schmuckteile, durch Aufschmelzen von Portionsstücken der Legierung an der Luft und anschließendes Vergießen.

[0002] Festsitzender und herausnehmbarer Zahnersatz wird normalerweise aus korrosionsbeständigen, biokompatiblen Edelmetalllegierungen hergestellt, wobei das gegossene Objekt anschließend oft mit Dentalkeramik verblendet wird, um ein dem natürlichen Zahn entsprechendes Aussehen zu erzielen. Die Eignung von Legierungen für diesen Zweck ist an eine Reihe von Eigenschaften geknüpft, die auf die Dentalkeramik abgestimmt sein müssen, wie thermischer Ausdehnungskoeffizient, Schmelzintervall und Haftung zwischen Keramik und Legierung. Grundvoraussetzung ist auch eine gute Korrosionsbeständigkeit und eine ausreichende Festigkeit, um die Belastungen beim Kauvorgang zu ertragen. Nach ihrer mechanischen Belastbarkeit werden Dentallegierungen in verschiedene Klassen von Typ 1 bis Typ 4 eingeteilt. Die höchste Festigkeit und damit die breiteste Indikation besitzen Typ 4-Legierungen.

[0003] Hochgoldhaltige Edelmetalllegierungen sind die traditionellen Legierungssysteme, die für diesen Zweck eingesetzt werden. Sie haben sich seit vielen Jahren klinisch bewährt. In der Korrosionsbeständigkeit und Biokompatibilität sind diese Legierungen nach wie vor unerreicht. Die zahlreichen Anforderungen, die an diese Legierungen gestellt werden, konnten bisher nur mit in aller Regel sehr kompliziert aufgebauten Legierungssystemen erfüllt werden. Die hochgoldhaltigen Aufbrennlegierungen sind charakterisiert durch einen Goldgehalt ab ca. 70 Gew.%. Zur Steigerung der Hochtemperaturstabilität während des Keramikbrandes ist in der Regel Palladium und Platin zulegiert. Zur Erhöhung der Härte und der mechanischen Festigkeit werden eine ganze Reihe verschiedener Nichtedelmetalle zugesetzt. Weitere Elemente werden zulegiert, um die Feinabstimmung weiterer zahntechnisch relevanter Daten, wie thermischer Ausdehnungskoeffizient, Keramikhaftung, Oxidfarbe oder ausreichende Duktilität bei hoher Temperatur zu gewährleisten. Gebräuchliche weitere Legierungselemente sind zum Beispiel Silber, Kupfer, Indium, Zink, Zinn und Eisen. Bekannt ist, daß eine Reihe dieser Elemente auch wieder unerwünschte Eigenschaften haben kann, so daß versucht wird, diese zu vermeiden oder nur in geringer Menge einzusetzen. Beispielsweise kann Silber zu Grünverfärbung bei empfindlichen Keramiken führen und Kupfer kann speziell beim Auftreten von Spaltkorrosionseffekten zu Verfärbungen führen.

[0004] Im Zuge eines allgemein gestiegenen Gesundheitsbewußtseins und einer generell zu beobachtenden höheren Anfälligkeit gegenüber Allergien und Unverträglichkeiten bei den Menschen der modernen

Industriestaaten ist auch die Biokompatibilität von Dental- und Schmucklegierungen verstärkt in die Diskussion geraten. Bisherige Untersuchungen zeigen, daß Art und Menge der durch Korrosionsvorgänge in Lösung gehenden Bestandteile einer Legierung für die Biokompatibilität entscheidend sind. Anzustreben ist generell ein möglichst hoher Edelmetallanteil für gute Korrosionsbeständigkeit und eine möglichst geringe Anzahl der Legierungskomponenten, speziell der Nichtedelmetalle, um dadurch die Wahrscheinlichkeit einer allergischen Reaktion auf eine bestimmte Komponente so gering wie möglich zu halten. Selbstverständlich sollten nur Elemente Verwendung finden, die keinerlei toxische Wirkungen besitzen.

[0005] Aus Gründen der optimalen Biokompatibilität und der Ästhetik wäre es wünschenswert, Dental-Aufbrennlegierungen zur Verfügung zu haben, die lediglich aus Gold und einem weiteren unbedenklichen Element bestehen und die bezüglich der Farbe und der Korrosionsbeständigkeit sowie der Verarbeitbarkeit möglichst nahe am reinen Gold liegen und gleichzeitig die mechanische Festigkeit besitzen, die von einer Typ 4 Legierung gefordert werden.

[0006] Aus der EP-A-0 190 648 sind Gold-Titan-Legierungen mit 0,1 bis 4 Gew.% Titan bekannt, die als Werkstoff für Schmuckstücke oder Münzen eingesetzt werden. Diese Legierungen sind härter und damit abriebfester als reines Gold. Außerdem zeigen sie eine brillante Goldfarbe.

[0007] Solche Gold-Titanlegierungen sind auch schon für Dentalteile vorgeschlagen worden (Dental Product Report, November 1991).

[0008] Generell ist für Dentallegierungen sicherzustellen, daß zur Erzeugung individueller Gußstücke der Feinguß über das Wachsausschmelzverfahren problemlos funktioniert. Dies bedeutet, daß die Legierung durch das Aufschmelzen und Vergießen nicht gravierend in ihren Eigenschaften verändert werden darf und daß der Guß in eine konventionelle zahntechnische Einbettmasse möglich sein sollte. Außerdem sollten solche Güsse an Luft durchgeführt werden können.

[0009] Titan hat als Legierungsbestandteil im schmelzflüssigen Zustand ein großes Reaktionsvermögen mit den Luftbestandteilen und den Tiegelmaterialelementen unter Ausbildung von beispielsweise Oxiden, Nitriden oder Carbiden. Dadurch bilden sich während des Aufschmelzens und Vergießens störende Schlackenschichten, die außerdem auch die Zusammensetzung der Legierung und damit deren Eigenschaften verändern.

[0010] In der EP-A-0 190 648 erfolgt das Schmelzen und Vergießen der Legierungsschmelze aus Gold und Titan daher im Vakuum oder unter Schutzgas in Form von Argon. Das Schmelzen erfolgt in einem Keramiktiegel, der Guß in eine Graphitform. Beide Materialien sind allerdings nur verwendbar unter Vakuum oder Argonatmosphäre, falls eine Schlackenbildung vermieden werden soll. An Luft erfolgt eine Schlackenbildung unter Ab-

reicherung des Titangehaltes der Legierung und Unbrauchbarwerden des Keramiktiegels.

[0011] Aus der EP-A-0 153 559 ist ein Verfahren zur Herstellung von Gußformstücken aus goldarmen Dentallegierungen bekannt, die gegebenenfalls bis 1 Gew. % Titan enthalten. Um ein Schmelzen in Graphittiegeln zu ermöglichen, ohne dass eine unerwünschte Blasenbildung durch Kohlenstoffaufnahme erfolgt, sind legierungstechnische Maßnahmen erforderlich, um eine notwendige Senkung des Schmelzintervalls zu bewirken.

[0012] Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Gußstücken aus hochgoldhaltigen Gold-Titan-Legierungen mit 0,1 bis 4 Gew.% Titan, insbesondere für Dental- und Schmuckteile zu entwickeln, durch Aufschmelzen von Portionsstücken der Legierung an der Luft und anschließendes Vergießen, bei dem trotz Anwesenheit von Luft möglichst wenig Schlackenbildung und Abreicherung von Titan erfolgen sollte. Außerdem sollte der Schmelztiegel mehrfach verwendbar sein.

[0013] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Schmelztiegel verwendet wird, bei dem die mit der Legierungsschmelze in Kontakt kommenden Flächen aus Kohlenstoff bestehen.

[0014] Vorzugsweise verwendet man zum Aufschmelzen der Gold-Titan-Legierung einen Graphittiegel. Dabei kann der Graphit einige Prozent eines anderen Materials enthalten.

[0015] Überraschenderweise führt das Schmelzen von Gold-Titan-Legierungen mit 0,1 bis 4 Gew.% Titan in Tiegeln aus Kohlenstoff an der Luft nicht zur Bildung von Titancarbid in störenden Mengen, sondern man erhält nach dem Abgießen einwandfreie Gußformstücke mit vorgegebenem Titangehalt der Goldlegierung. Der Schmelztiegel wird hierbei nicht merklich angegriffen und kann daher vielfach wiederverwendet werden.

[0016] Eine weitere Verbesserung beim Aufschmelzen der Gold-Titan-Legierung ergibt sich, wenn die Legierung in möglichst wenig Portionsstücken in den Schmelztiegel eingebracht wird. Anzustreben ist ein möglichst kleines Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der einzelnen Portionsstücke. Man setzt daher vorzugsweise Kugeln, Zylinderabschnitte oder Quader als Formstücke ein, wobei die Schmelzenmenge mit höchstens 5 Portionsstücken erreicht sein sollte.

[0017] Die Gußformstücke aus Gold-Titan-Legierungen mit 0,1 bis 4 Gew.% Titan lassen sich mit den handelsüblichen Dentalkeramiken sehr gut verblenden. Durch Variation des Titangehaltes lässt sich auch die Härte der Gußformstücke variieren.

[0018] Folgende Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern:

1. 80 g einer Gold-Titan-Legierung mit 1,7 Gew.% Titan werden in Form von handelsüblichen Plättchen in einen Keramiktiegel gegeben. Man benötigt hierzu etwa 50 Legierungsplättchen. Nach dem Aufschmelzen bei 1250° C an der Luft wird nach ca.

30 Sekunden in eine Graphitform abgegossen. Im Tiegel verblieb ein Schlackenrest von etwa 5 Gew. %, der den Ausguß verstopfte. Der Tiegel war stark angegriffen und nicht wiederverwendbar. Der erstarrte Formkörper besitzt eine Gußhärte von 163 HV. Nach einem simulierten Keramikbrand sinkt die Härte weiter auf 144 HV ab, was auf eine nichtreproduzierbare Titanabreicherung schließen lässt.

2. 80 g einer Gold-Titan-Legierung mit 1,7 Gew.% Titan werden in Form von zwei Zylinderabschnitten von je ca. 4 cm Länge und je 40 g Gewicht in einen Graphit-Tiegel gegeben und analog Beispiel 1 aufgeschmolzen und abgegossen. Im Tiegel verblieb nur ein Schlackenrest von weniger als 1 %, der sich leicht entfernen lässt.

Der Graphittiegel ist dann wiederverwendbar. Der erstarrte Formkörper besitzt eine Gußhärte von 199 HV, enthält also den vorgegebenen Titangehalt. Nach einem simulierten Keramikbrand steigt die Härte auf 219 HV.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Gußformstücken aus hochgoldhaltigen Gold-Titan-Legierungen mit 0,1 bis 4 Gew.% Titan, insbesondere für Dental- und Schmuckteile, durch Aufschmelzen von Portionsstücken der Legierung an der Luft und anschließendes Vergießen,
dadurch gekennzeichnet,
daß ein Schmelztiegel verwendet wird, dessen mit der Legierungsschmelze in Kontakt kommende Flächen aus Kohlenstoff bestehen.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Schmelztiegel ein Graphit-Tiegel verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß zum Beschicken des Schmelztiegels Portionsstücke mit einem möglichst kleinen Verhältnis Oberfläche zu Volumen eingesetzt werden und die Zahl der Portionsstücke zum Erreichen der Schmelzenmenge 1 bis 5 beträgt.

Claims

1. A method for manufacturing castings made from gold/titanium alloys of high gold content with 0.1. to 4 % by weight of titanium, in particular for dental and jewellery parts, by melting portion pieces of the alloy in the air and subsequent casting,
wherein

a melting crucible is used whose surfaces in contact with the molten alloy are of carbon.

2. Method according to Claim 1,
wherein 5
a graphite crucible is used as the melting crucible.
3. Method according to Claim 1 or Claim 2,
wherein
portion pieces with the lowest possible surface-to- 10
volume ratio are used for charging the melting crucible and the number of portion pieces to attain the molten metal quantity is 1 to 5.

15

Revendications

1. Procédé de fabrication de pièces moulées coulées en alliage or et titan avec une forte teneur en or et un pourcentage en poids de titan de 0,1 à 4, en particulier pour des pièces dentaires et de bijouterie, par fusion d'une partie de l'alliage à l'air puis par coulée
caractérisé en ce que, 20
un creuset est utilisé, dont les surfaces entrant en contact avec l'alliage en fusion sont constituées de carbone. 25
2. Procédé selon spécification 1,
caractérisé en ce que, 30
un creuset en graphite est utilisé en tant que creuset.
3. Procédé selon spécification 1 ou 2,
caractérisé en ce que, 35
des parties avec un rapport surface / volume le plus petit possible sont utilisées pour le chargement du creuset et le nombre de parties est compris entre 1 et 5 pour atteindre la quantité de masse fondue. 40

45

50

55